

GL54A

Metalogénesis: Hidrotermalismo y Modelos de Yacimientos

**Apuntes y Referencias
Documento de Avance Julio 23, 2001**

Brian K. Townley

**Geología Económica
Departamento de Geología
Universidad de Chile**

PARTE I: HIDROTERMALISMO

INTRODUCCIÓN

En la naturaleza la gran mayoría de depósitos minerales metálicos están de una u otra forma ligados a procesos hidrotermales. La fuente, composición y características termodinámicas de un fluido hidrotermal pueden ser bastante variables y dependen en gran medida de las características de su fuente, de la distancia de transporte y su modificación durante este, y de las propiedades de la roca huésped.

Los efectos del hidrotermalismo quedan evidenciados en asociaciones de minerales de alteración y de mena, de los cuales se puede interpretar, dentro de parámetros termodinámicos restringidos, las condiciones de un fluido hidrotermal en el pasado. Para una interpretación de este tipo es necesaria la clara identificación de asociaciones de minerales de alteración y mena y la secuencia paragenética entre ellas. Un buen conocimiento de las asociaciones compatibles/incompatibles, además de relaciones de contacto/corte, son muchas veces clave para una buena interpretación paragenética, necesario para la comprensión de la evolución de un fluido hidrotermal en un sistema hidrotermal dado. La evolución termodinámica de un fluido hidrotermal juega un rol directo sobre la capacidad de transporte/precipitación de metales, por ende, un rol fundamental en la formación de un yacimiento.

Para una comprensión básica de cualquier tipo de yacimiento de origen hidrotermal es entonces necesario un entendimiento de los procesos de hidrotermalismo, tanto en términos de condiciones termodinámicas asociadas como en términos de asociaciones de minerales de alteración y mineralización producto de una interacción agua-roca.

Este seminario de dos días intenta proveer los conocimientos básicos y actualizar a los alumnos participantes en cuatro aspectos fundamentales del hidrotermalismo, siendo estos :

- i) fuente de fluidos hidrotermales y metales,
- ii) alteración hidrotermal,
- iii) estabilidad de sulfuros, y
- iv) transporte y precipitación de metales.

La interrelación existente entre estos cuatro tópicos y su comprensión dentro del contexto de un modelo de algún tipo de yacimiento dado son una gran herramienta para el geólogo económico.

FUENTE DE FLUIDOS HIDROTERMALES Y METALES

En la mayoría de depósitos de origen hidrotermal se sabe hoy en día que los fluidos hidrotermales participantes son en su mayoría de origen magmático (ej. Giggenbach, 1997), y que son los que contienen metales a ser depositados según las condiciones termodinámicas de éste. La pregunta obvia entonces es en que momento y por qué se separa o fracciona una fase hidrotermal de una fase magmática y como y por qué es capaz de secuestrar metales desde el magma.

A condiciones de alta presión y temperatura, un magma posee una alta solubilidad del agua, solubilidad que decrece con el descenso de temperatura y más fuertemente con el descenso de presión (Fig. 1). Magmas máficos poseen mayor solubilidad que magmas félsicos. La pérdida de solubilidad de un magma y la consecuente partición de agua desde la fase magmática es denominada "primera ebullición", fenómeno gradual y de poca injerencia.

Otro proceso de partición de agua más efectivo que la pérdida de solubilidad, es la denominada "segunda ebullición", la cual ocurre durante la cristalización de un magma producto de exsolución de agua (se le denomina segunda ebullición porque ocurre durante enfriamiento adiabático). Este proceso será más rápido y violento a mayor velocidad de cristalización. La fase hidrotermal particionada comprenderá una fase vapor y una fase de hidro-salmuera salina, con altos contenidos de Na y Cl. Bajo condiciones normales de cristalización, metales como el Cu, Zn, Pb, Au, Ag, etc. son incorporados a la fase cristalina como trazas en minerales formadores de roca (ya sea como microinclusiones de sulfuros magmáticos o en la red cristalina de estos; Borrok et al., 1999 y Hendry et al., 1985, respectivamente), dándole a rocas intrusivas rangos de valores geoquímicos "background" típicos para estas rocas a nivel global. Sólo la separación masiva y violenta de una fase hidrotermal será capaz de secuestrar metales antes de que entren a formar parte de minerales formadores de roca. Esto implica que mientras menos cristalizado este un magma antes de que comience cristalización masiva y rápida, mejor probabilidad de extraer altos contenidos de metal existen. La convergencia de parámetros geológicos, tectónicos y termodinámicos durante el emplazamiento de magmas será de gran relevancia en la optimización de procesos hidrotermales capaces de secuestrar metales desde un magma. Presión, temperatura, velocidad y tipo de emplazamiento, velocidad de cristalización, porcentaje de cristalización, tipo de volcanismo asociado, entre otros, serán factores incidentes sobre la optimización de segunda ebullición en un magma. Detalles de estos procesos pueden ser vistos en referencias, en Burnham y Ohmoto (1980) y Candela (1994).

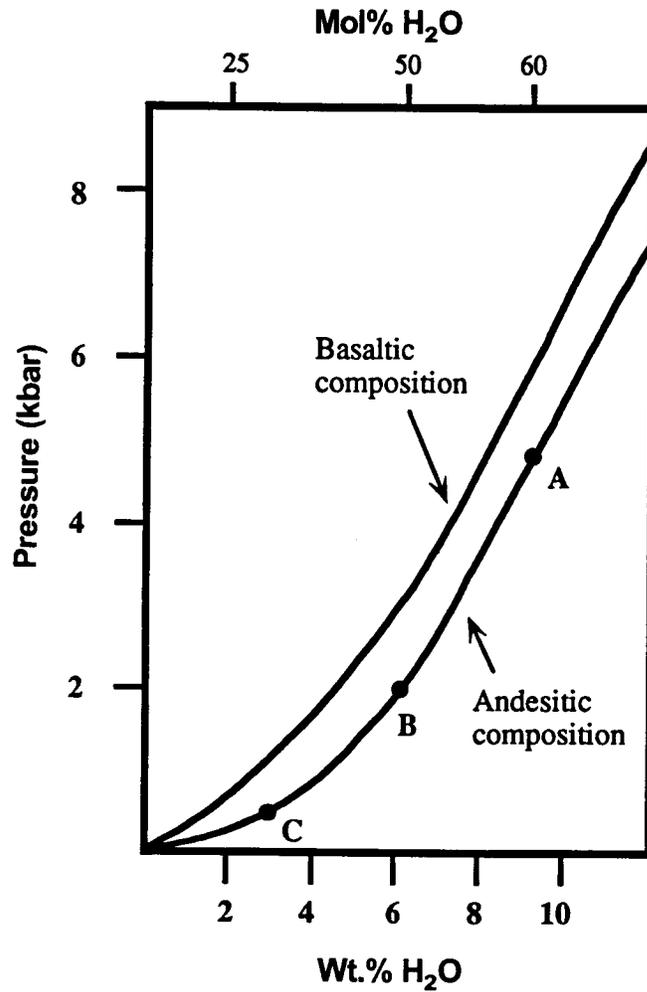


Figura 1. Solubilidad de H₂O en fundidos silicicados de composición andesítica y basáltica a 1100°C. Un magma de composición intermedia con 2.5% H₂O requeriría 75, 60 y 10 % de cristalización para alcanzar saturación a 5 kbar (A), 2 kbar (B) y 0.5 kbar (C), respectivamente (tomado de Reed, 1997; modificado de Burnham y Ohmoto, 1980).

ALTERACIÓN HIDROTHERMAL

Se entiende como proceso de alteración hidrotermal al intercambio químico ocurrido durante una interacción fluido hidrotermal-roca. Esta interacción conlleva cambios químicos y mineralógicos en la roca afectada producto de desequilibrio termodinámico entre ambas fases. En estricto rigor, una alteración hidrotermal puede ser considerado como un proceso de metasomatismo, dándose transformación química y mineralógica de la roca original en un sistema termodinámico abierto.

La alteración hidrotermal es el producto de un proceso, donde las características mineralógicas, químicas y morfológicas de esta entregan información acerca de las condiciones termodinámicas del fluido hidrotermal que las generó.

En la naturaleza se reconocen variados tipos de alteración hidrotermal, caracterizados por asociaciones de minerales específicos. Los distintos tipos de alteración e intensidad son dependientes de factores tales como composición del fluido hidrotermal, composición de la roca huésped, temperatura, pH, Eh, razón agua/roca y tiempo de interacción, entre otros.

Se presenta a continuación un breve resumen de los tipos de alteración más comunes y sus respectivas asociaciones mineralógicas, basado en Corbett y Leach (1998), Reed (1997), Titley (1992), Rose y Burt (1979) y Meyer y Hemley (1967) :

- i. alteración potásica: caracterizada principalmente por feldespato potásico y/o biotita, con minerales accesorios como cuarzo, magnetita, sericita, clorita. La alteración potásica temprana suele presentar una textura tipo hornfel con biotita de alteración de similar composición a biotita primaria, principalmente por efectos de reemplazo metasomático de hornblenda primaria. Biotita tardía en vetillas es más rica en Mg. Este cambio sugiere una gradación de alteración metasomática inicial dominada por transferencia de calor (metamorfismo de contacto) a alteración hidrotermal convectiva asociada con exsolución y circulación de fluidos hidrotermales. La alteración potásica de alta temperatura (400° a 800°C) se caracteriza por una alteración selectiva y penetrativa. Biotita en vetillas ocurre principalmente en el rango 350°-400°C, y feldespato potásico en vetillas en el rango 300°-350°C. Biotita y feldespato están comunmente asociados con cuarzo, magnetita y/o pirita, formados a condiciones de pH neutro a alcalino.
- ii. alteración propilítica: caracterizada principalmente por la asociación clorita-epidota con o sin albita, calcita, pirita, con minerales accesorios como cuarzo-magnetita-illita. La alteración propilítica ocurre por lo general como halo gradacional y distal de una alteración potásica, gradando desde actinolita-biotita en el contacto de la zona potásica a actinolita-epidota en la zona propilítica. En zonas más distales se observan asociaciones de epidota-clorita-albita-carbonatos gradando a zonas progresivamente más ricas en clorita y zeolitas hidratadas formadas a bajas condiciones de temperatura. Esta característica zonal y gradacional es reflejo de una gradiente termal decreciente desde el núcleo termal (alteración potásica en esta discusión) hacia afuera. Esta alteración se forma a condiciones de pH neutro a alcalino a rangos de temperatura bajo (200°-250°C). La presencia de actinolita (280°-300°C) puede ser indicador de la zona de alteración propilítica interior.

- iii. albitización : normalmente asociado con alteración propilítica de alta temperatura, ocurre por lo general como reemplazo selectivo de plagioclasas junto con actinolita. En sistemas porfídicos es interpretado como una alteración temprana y profunda durante etapas tardías de cristalización de un magma.
- iv. alteración cuarzo-sericita: caracterizada principalmente por cuarzo y sericita con minerales accesorios como clorita, illita y pirita. Filica : dominancia de sericita. La alteración cuarzo-sericita ocurre en un rango de pH 5 a 6 a temperaturas sobre los 250°C. A temperaturas más bajas se da illita (200°-250°C) o illita-smectita (100°-200°C). A temperaturas sobre los 450°C, corindón aparece en asociación con sericita y andalusita. En ambientes ricos en Na, paragonita puede aparecer como la mica dominante. La mica rica en vanadio (Roescolita) y la rica en cromo (Fuchsita) ocurren localmente en rocas máficas.
- v. alteración argílica moderada: caracterizada principalmente por arcillas (caolín) y mayor o menor cuarzo. La alteración argílica moderada ocurre en rangos de pH entre 4 y 5 y puede co-existir con la alunita en un rango transicional de pH entre 3 y 4. La caolinita se forma a temperaturas bajo 300°C, típicamente en el rango <150°-200°C. Sobre los 300°C la fase estable es pirofilita.
- vi. alteración argílica avanzada: caracterizada principalmente por cuarzo residual (cuarzo oqueroso o “vuggy sílica”) con o sin presencia de alunita, jarosita, caolín, pirofilita y pirita. La alteración argílica avanzada ocurre dentro de un amplio rango de temperatura pero a condiciones de pH entre 1 y 3.5. A alta temperatura (sobre 350°C) puede ocurrir con andalusita además de cuarzo. Bajo pH 2 domina el cuarzo, mientras que alunita ocurre a pH sobre 2. La alunita puede originarse en variados tipos de ambientes, como producto de alteración por condensación de gases ricos en H₂S, como producto de alteración supérgena, como producto de cristalización magmática/hidrotermal, o a lo largo de vetas y brechas hidrotermales de origen magmático.
- vii. alteración carbonatada: caracterizada por calcita, dolomita, ankerita, siderita, con mayor o menor sericita, pirita y/o albita. Los carbonatos ocurren dentro de un amplio rango de temperatura y pH, asociados con caolinita, clorita y minerales calco-silicatados. Zonación de carbonatos en función de pH incremental es observado en muchos sistemas hidrotermales. Carbonatos de Fe-Mn (siderita-rodocrosita) co-existen con caolinita e illita, mientras que carbonatos mixtos de Ca-Mn-Mg-Fe (rodocrosita-ankerita-kutnahorita-dolomita) ocurren con illita y clorita, y carbonatos de Ca-Mg (dolomita-calcita) ocurren con clorita y minerales calco-silicatados. Esta zonación es interpretada como producto de la movilidad decreciente de Fe, Mn y Mg a pH progresivamente más alto. Los carbonatos pueden aparecer en todo tipo de ambiente hidrotermal.
- viii. alteración calcosilicatada, skarn: silicatos de Ca y Mg dependiendo de la roca huésped, caliza o dolomita. Caliza : granates andradita y grosularita, wollastonita, epidota, diopsido, idocrasa, clorita, actinolita. Dolomita : fosterita, serpentinita, talco, tremolita, clorita. La alteración calco-silicatada ocurre bajo condiciones de pH neutro a alcalino a distintos rangos de temperatura. La asociación zeolita-clorita-carbonatos es formada a bajas temperaturas y epidota, seguido por actinolita, ocurren a temperaturas progresivamente mayores. Los minerales de zeolita son particularmente sensibles a temperatura. Zeolitas hidratadas (natrolita, chabazita, mesolita, mordenita, stilbita, heulandita) predominan a condiciones de baja temperatura (<150°-200°C), mientras que zeolitas menos hidratadas tales como la laumontita (150°-200°C) y wairakita (200°-300°C) ocurren a temperaturas y profundidades progresivamente mayores en sistemas

hidrotermales. En algunos sistemas se observa pumpellita/prehnita a temperaturas más elevadas (250°-300°C), en asociación, en algunos casos, con epidota. La epidota ocurre como granos pequeños y mal cristalizados a temperaturas entre 180° y 220°C, y como fases bien cristalizadas a temperaturas más altas (>200°-250°C). Actinolita es estable a temperaturas >280°-300°. En ambientes colindantes a pórfido ocurre clinopiroxeno (>300°C) y granate (>325°-350°C).

- ix. alteración tipo greissen: caracterizado por muscovita de grano grueso, feldespato y cuarzo, con o sin topacio y/o turmalina. Esta alteración ocurre principalmente asociado a fases pneumatolíticas en rocas graníticas, a temperaturas sobre 250°C.

Algunas de estas alteraciones quedan resumidas en diagramas del tipo AKFC (Fig. 2; Rose y Burt, 1979). Por otra parte, Corbett y Leach (1998) presentan un diagrama de clasificación en función de temperatura y pH (Fig. 3).

Cabe destacar que la alteración propilítica corresponde a una asociación de minerales que se da en rocas a baja temperatura y razón agua/roca, no diferenciándose en gran medida de metamorfismo de bajo grado. Por otra parte, se recomienda restringir el uso de la palabra propilítica a aquellas asociaciones que contengan albita, clorita y epidota en rocas cuya composición total no ha variado enormemente con respecto a la roca original. Esta definición la distingue de alteraciones particulares como son la albitización, cloritización y epidotización.

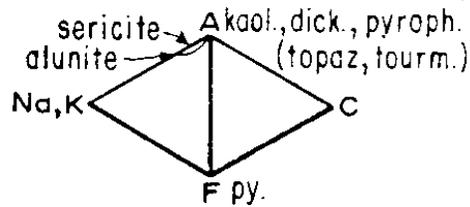
Existen otras formas de clasificar las alteraciones hidrotermales, ya sea por mineral de alteración principal (ej. : sericitización, epidotización) o por metasomatismo principal (ej. cálcico-ferrico, aluminio-potásico), pero estas son de poco uso.

Asociaciones de Alteración, Reacciones y Termodinámica de Fluidos Hidrotermales

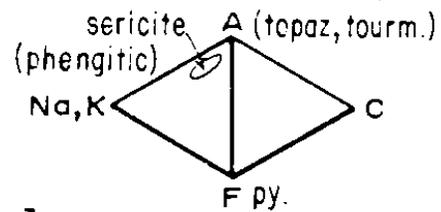
El empleo de diagramas binarios o ternarios para la visualización de relaciones de estabilidad entre los minerales de alteración y entre los minerales con una solución acuosa es de uso frecuente. Tales diagramas son útiles para la comprensión de las relaciones de estabilidad entre minerales y son directamente aplicables en la interpretación de procesos de alteración en sistemas de pocos componentes. Sin embargo, su utilidad en la interpretación y predicción queda descompuesto en varios sistemas multicomponentes de interés para el entendimiento de los procesos de alteración hidrotermal, ya que un solo diagrama no es capaz de representar un sistema multicomponente en forma adecuada.

Un ejemplo de la complejidad de reacciones de alteración se da en la reacción de basalto submarino con agua de mar a 300°C. El pH inicial de agua de mar es neutro a alcalino y el producto de alteración corresponde a una asociación microlina-muscovita. Observando la reacción de alteración en un diagrama de actividad K^+/H^+ vs SiO_2 (Fig. 4; Reed, 1997) para una composición inicial S, de acuerdo a la asociación de alteración resultante, uno debiera esperar la trayectoria lógica SA. Sin embargo, este diagrama no considera los procesos de alteración de otros minerales en el sistema, donde el Mg^{+2} del agua de mar reacciona con la sílice y alumina de la roca, para precipitar clorita. Esta reacción libera el ion H^+ , de acuerdo a la siguiente reacción:

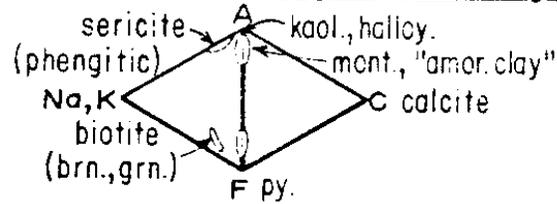
a. Advanced argillic assemblages



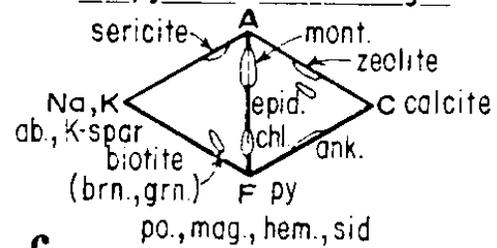
b. Sericitic assemblages



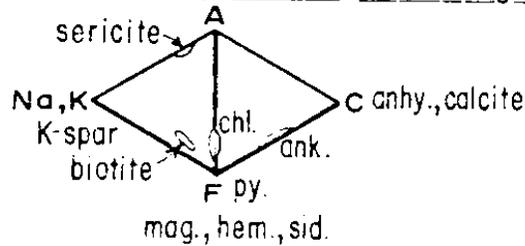
c. Intermediate argillic assemblages



d. Propylitic assemblages



e. Potassium silicate assemblages



f.

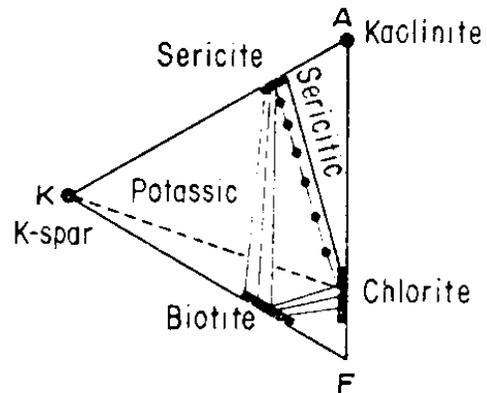


Figura 2 (a-e). Minerales de ocurrencia común en los principales tipos de alteración en rocas aluminosilicatadas; cuarzo usualmente presente en todas (basado en Meyer y Hemley, 1967). A temperaturas altas, andalucita ocurriría en alteración argílica avanzada. Puntos entre sericita y clorita indican separación de tipos (tomado de Rose y Burt, 1979).

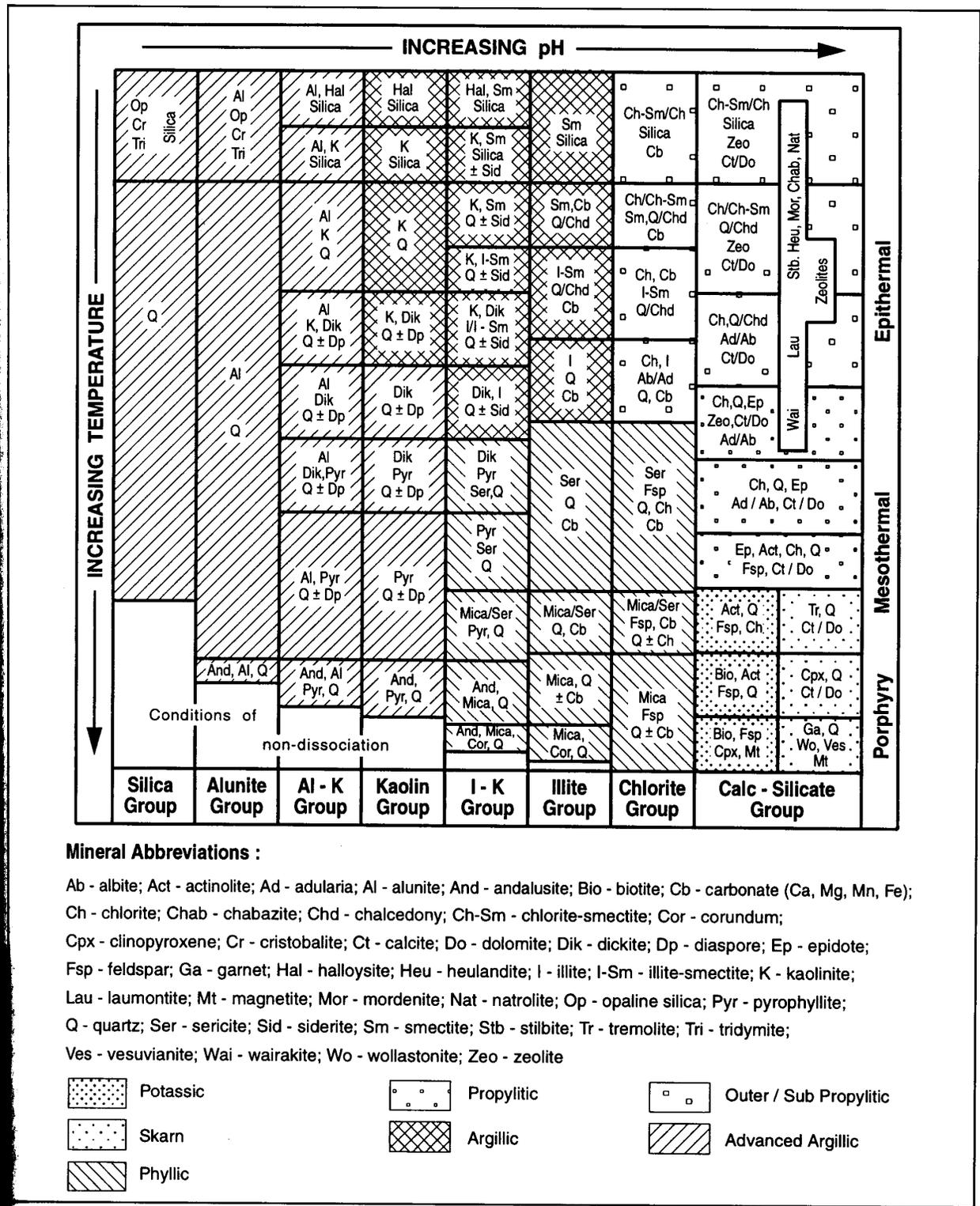


Figura 3. Minerales de alteración común en sistemas hidrotermales (tomado de Corbett y Leach, 1998).



acidificando el ambiente. De esta forma, la reacción real sigue el camino SQ, para primero generar cuarzo-pirofilita, para posteriormente continuar con reacciones de neutralización de pH y seguir el camino QM, dando lugar a la asociación microlina-muscovita.

Si bien el uso tradicional de diagramas de estabilidad y la simplificación de los procesos de alteración hidrotermal no explican a cabalidad las reacciones de equilibrio producto de la interacción agua-roca, si entregan una guía para su entendimiento en término de los productos de reacciones de alteración. Para esto se resumen a continuación una serie de diagramas recopilados de distintos estudios :

- i. Reacciones de hidrólisis (metasomatismo H^+) sobre feldespato (Hemley and Jones, 1964; Rose and Burt, 1979). En estos trabajos se presentan las reacciones de alteración sobre feldespato producto de ataque ácido por parte de un fluido hidrotermal (Fig. 5). Un ejemplo, el feldespato-K, al interactuar con una solución ácida reacciona para generar muscovita (sericita). Si el ambiente es aún más ácido, la reacción continua para pasar de muscovita a andalucita, pirofilita o caolín, dependiendo de la temperatura imperante.
- ii. Reacciones de intercambio metasomático, dado por procesos de difusión iónica, intercambiándose iones en minerales que aceptan solución sólida e incluso transformando un mineral a otro. Estos procesos quedan representados en diagramas bi- o tri-componentes en función de la actividad iónica de los iones a intercambiar. Por ejemplo, las relaciones de estabilidad en función de las actividades de K^+ y Na^+ para la determinación de minerales con albita-feldespato K, mica-Na - mica-K (paragonita-muscovita) y pirofilita (Fig. 6; Rose and Burt, 1979).
- iii. Reacciones de deshidratación, controlada principalmente por condiciones de presión y temperatura son detallados en Burt and Rose (1979). En el diagrama de estabilidad (Fig. 7) quedan denotados los campos de estabilidad de asociaciones de alteración principalmente en función de temperatura, incluyéndose minerales metamórficos de alta temperatura.
- iv. Reacciones de oxidación, controlados por las condiciones óxido-reducción del fluido hidrotermal. Los elementos susceptibles a estas reacciones son Fe, Mn, Sn, C e H. Minerales conteniendo a estos elementos pueden proveer información con respecto al estado de oxidación de los fluidos del cual se formaron los minerales. Diagramas de estabilidad en función de $f\text{O}_2$ son descritos en Burt and Rose (1979; Fig. 8).
- v. Reacciones de skarn, controlados principalmente por temperatura-presión y actividad de Ca, Fe, Mg y Mn. Descripción detallada de alteración calcosilicata puede ser encontrada en Einaudi et al. (1981). Estos presentan los procesos de metasomatismo y asociaciones minerales principalmente en función de diagramas ternarios. Meinert (1992) entrega detalles adicionales con respecto a las alteraciones de skarn.

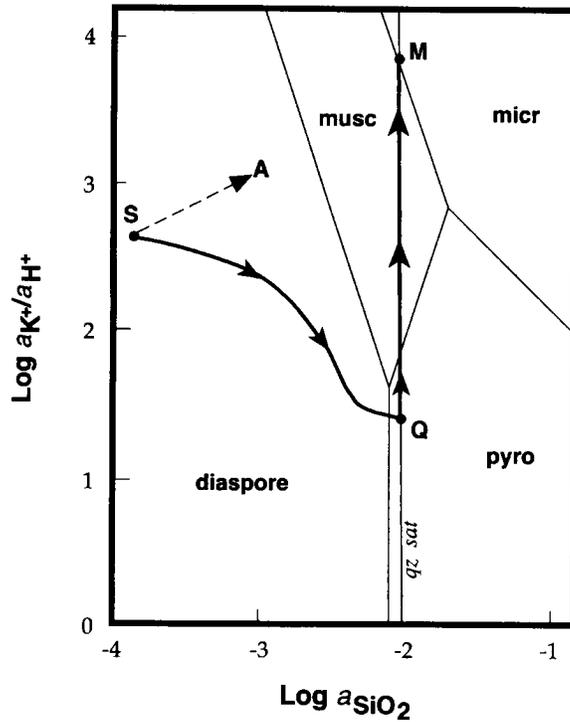


Figura 4. Diagrama de actividad mostrando línea de reacción (S-Q-M) para la reacción de agua de mar a 300°C con basalto. A lo largo del recorrido de alteración precipitan pirofilita y cuarzo (Q), seguido por reemplazo de pirofilita por muscovita y finalmente precipitación de microclina (M). A pesar de que S-A es la línea de reacción intuitivamente más lógica, la verdadera secuencia se desvía producto de precipitación de clorita y producción del ión hidrógeno (tomado de Reed, 1997).

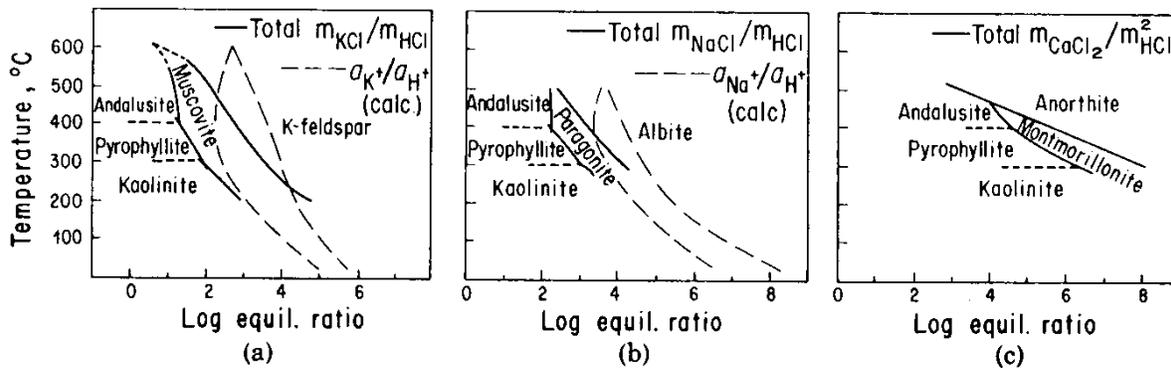


Figura 5. Reacciones de hidrólisis de feldspatos en función de razón K⁺/H⁺ (a), Na⁺/H⁺ (b) y Ca²⁺/H⁺ (tomado de Burt y Rose, 1979; ver Hemley y Jones, 1964).

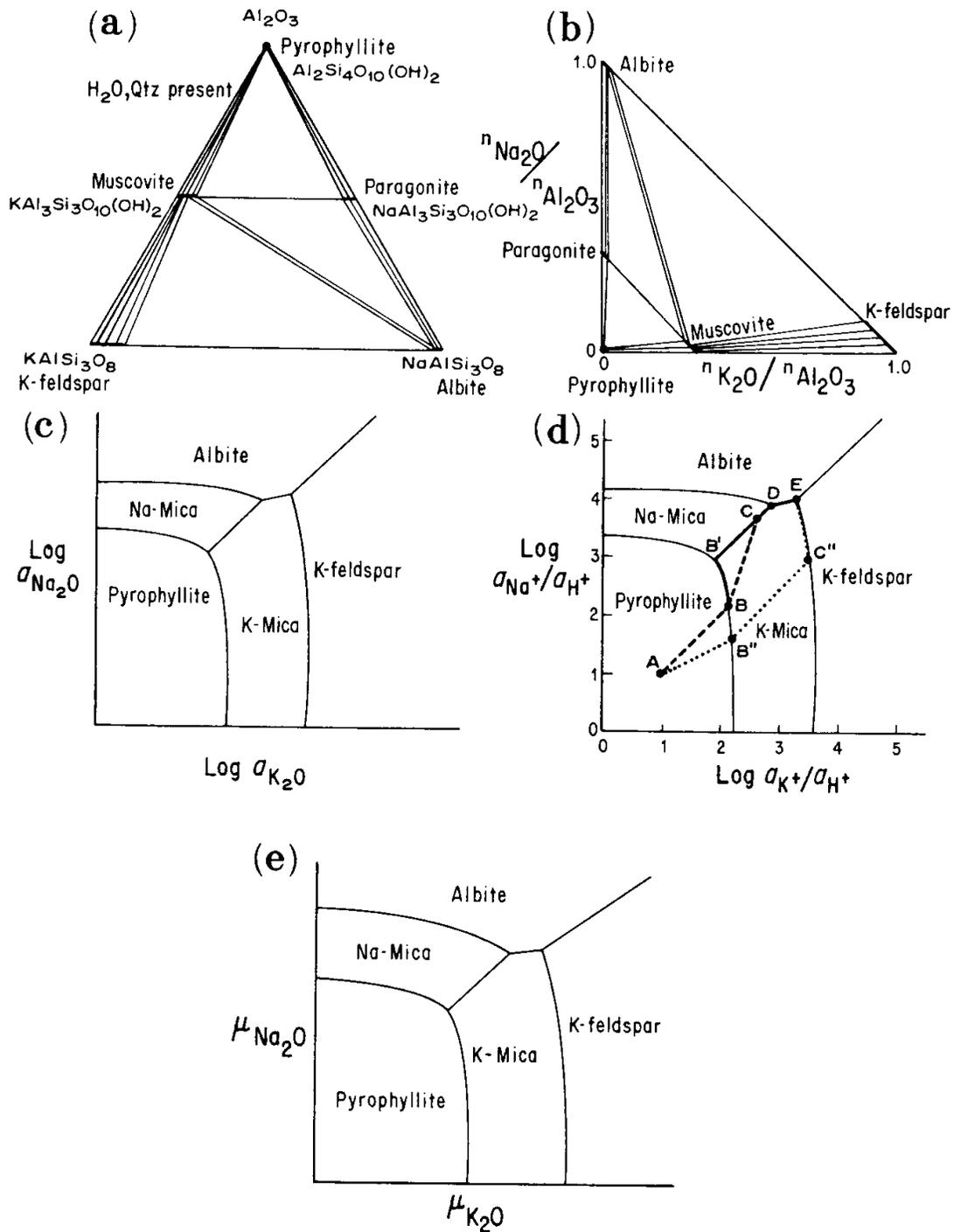


Figura 6. Relación esquemática de campos de estabilidad en el sistema K_2O - Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - HCl a $400^\circ C$ y 1 kb . La pirofilita es metaestable. (a) Diagrama triangular de fracción molar, mostrando asociaciones sólidas con cuarzo. (b) Ploteo similar de Na_2O/Al_2O_3 vs. K_2O/Al_2O_3 . (c) Estabilidad de fases en función de actividad de Na_2O vs. actividad de K_2O . (d) Estabilidad de fases en función de $\log a_{Na^+}/a_{H^+}$ vs. $\log a_{K^+}/a_{H^+}$. (e) Similar a (d) pero en función de potencial químico μ_{K_2O} vs. μ_{Na_2O} (tomado de Burt y Rose, 1979).

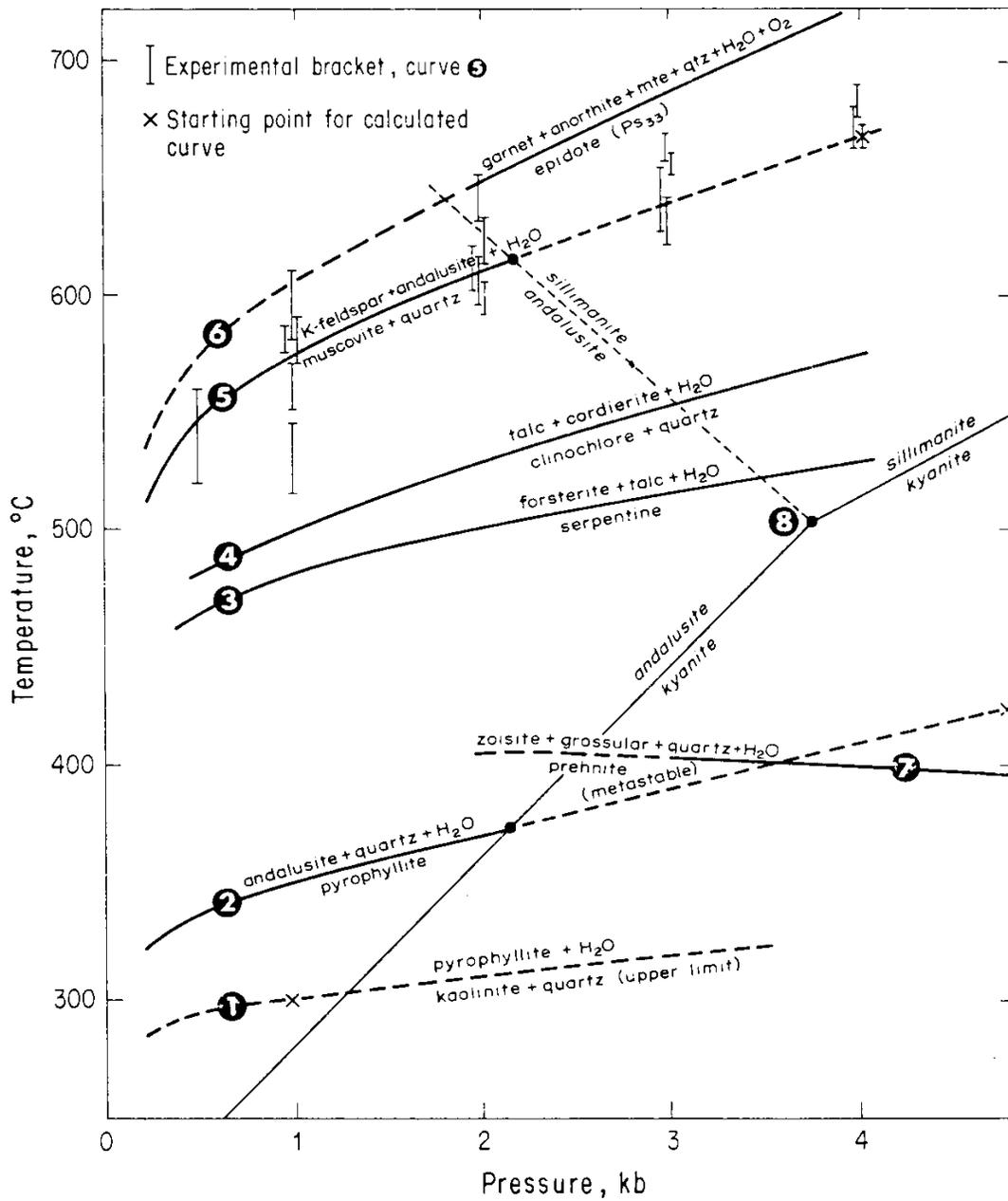


Figura 7. Relaciones presión-temperatura de reacciones de equilibrio de deshidratación y transformaciones polimórficas (tomado de Burt y Rose, 1979).

Alteración Hidrotermal y Relación con Permeabilidad y Razón Agua/Roca

Entendiéndose el proceso de alteración hidrotermal como el producto de una interacción agua/roca, donde los minerales de alteración son el resultado de cambios químicos y mineralógicos en la roca afectada, se implica necesariamente cambios químicos y termodinámicos del fluido hidrotermal que atraviesa la roca. Independientemente de la fuente del fluido hidrotermal, este reaccionará con la roca que atraviesa hasta llegar a una "trampa de mena" (Reed, 1997). Una "trampa de mena" es un sitio donde la combinación de condiciones estructurales, de permeabilidad, químicos y físicos son los ideales para provocar la precipitación de la carga metálica a partir de un fluido. El fluido que llega a la "trampa de mena" no es el mismo que salió de su fuente de origen primario, como por ejemplo una salmuera magmática, porque la interacción fluido - roca en el camino cambia la composición del fluido. De esta forma, la roca huésped a lo largo del camino de transporte será un condicionador de los fluidos hidrotermales (Fig. 9).

La interacción agua - roca, si bien depende en gran medida de la composición de roca y del fluido, de temperatura y presión, también depende de la superficie o volumen de roca expuesto al fluido, es decir, la permeabilidad de una roca será un factor determinante. Este factor puede ser también visualizado en términos de la razón agua/roca involucrado en una alteración específica (Reed, 1997). Este concepto puede ser ejemplarizado con el paso de un fluido por una veta (Fig. 10), donde se generará un halo de alteración desde la veta hacia la roca de caja, con razones de agua/roca progresivamente menores. El mismo efecto se observará en la dirección de avance del fluido a través de la veta.

El uso del concepto razón agua/roca es propuesto por Reed (1997) para la confección de diagramas de estabilidad que permitan visualizar en forma más real en sistemas multicomponentes. Estos diagramas presentan la razón agua/roca en el eje X, con mayor razón agua/roca de izquierda a derecha. Este orden no conlleva significancia genética, y es la evolución del sistema hidrotermal la que dictará si se lee de izquierda a derecha o viceversa.

Las reacciones calculadas en términos de razón agua/roca pueden ser aplicados en forma aproximada en la interpretación espacial y temporal en sistemas reales, como es el caso de halos de alteración en torno y en el avance de una veta (Fig. 10). Los halos se producen al perder el fluido su capacidad de alteración al reaccionar progresivamente con la roca. Si el aporte de fluido es progresivo en el tiempo, los halos de alteración avanzarán en la medida que la roca alterada pierde su capacidad de inhabilitar a un fluido (ej. agua ácida es neutralizada).

La secuencia de halos de alteración desde la veta hacia afuera representa asociaciones que se forman a razones agua/roca progresivamente menores. La roca proximal está en contacto con mayor proporción de agua que la roca distal, y el agua que avanza a través de la veta está progresivamente más neutralizada. Los conceptos aquí presentados introducen una nueva variable, tiempo o más bien, duración de la interacción agua/roca.

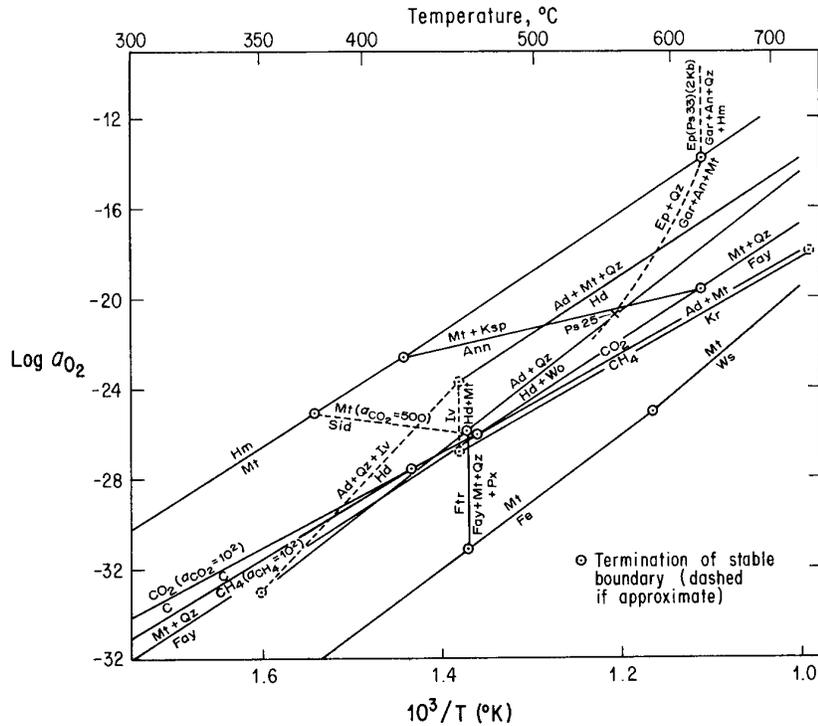
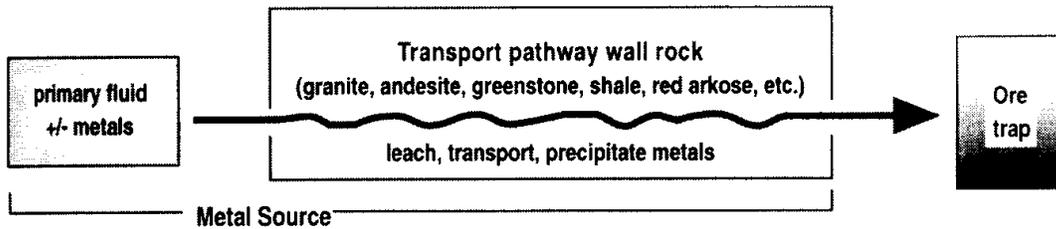


Figura 8. Estabilidad de minerales de hierro y otras especies en función de $\log a_{O_2}$ vs. $1/T$. Ad = andradita; An = anortita; Ann = annita; Ep = epidota; Fay = fayalita; Fe = hierro; Ftr = ferrotremolita; Gar = granate; Hd = hedenbergita; Hm = hematita; Iv = ilvaita; Kr = kirschsteinita; Ksp = feldespato K; Mt = magnetita; Ps = pistacita; Px = piroxeno; Sid = siderita; Ws = wustita (tomado de Burt y Rose, 1979).



Types of Primary Fluids

- Magmatic gas condensate
- Magmatic brine
- Hot seawater
- Hot, deeply circulated meteoric water
- Oxidized sedimentary connate brine
- Deep crustal or upper mantle CO_2 -rich fluid

Trapping Processes

- Boil (cool, H_2S loss, pH incr/decr)
- Wall rock reaction (pH incr, S decr, reduce)
- Cold water mix (cool, dilute)
- Cold seawater mix (cool, pH incr)
- Anoxic seawater mix (reduce, sulfidize)
- Acid mix (pH decr)
- H_2S fluid mix (sulfidation)
- Cool by conduction

Figura 9. Vista conceptual de relaciones entre fluido hidrotermal primario, fuente de metales, canalización de fluido, roca huesped y "trampa de mena". La fuente de metales incluye al fluido primario y la roca en el camino de flujo (tomado de Reed, 1997).

Reacción de Aguas Ácidas con Roca Huésped de Composición Máfica a Félsica

El estudio de las reacciones de alteración fue realizado con pruebas experimentales sobre basalto, andesita y dacita, todos calco-alcalinios a temperatura de 300°C y pH inicial de 0.8 (Reed, 1997).

Ataque ácido de una andesita a 300°C: la Figura 11 muestra la abundancia relativa de minerales formados ante una secuencia de reacción de neutralización del fluido ácido, producto de su reacción progresiva con la roca. El pH crece de 0.8 a 6.7, generándose una serie de minerales superpuestos a distintos rangos de pH:

- 1) Cuarzo-baritina-anhidrita-pirita-azufre nativo (pH 0.8 a 1.5)
- 2) Cuarzo-anhidrita-alunita-pirofilita (pH 1.5 a 3.6)
- 3) Cuarzo-anhidrita-pirita-pirofilita-clorita-hematita-muscovita-paragonita-calcopirita-electrum (pH 3.6 a 4.8)
- 4) Cuarzo-anhidrita-pirita-clorita-hematita-muscovita-paragonita-epidota-albita-calcopirita-esfalerita-electrum (pH 4.8 a 5.3)
- 5) Cuarzo-pirita-clorita-muscovita-epidota-albita-microlina-magnetita-actinolita-calcita-calcopirita-esfalerita-galena-electrum (pH 5.3-5.5)

Estos minerales constituyen una serie de alteración que va desde alteración argílica avanzada intensa (cuarzo-pirita-azufre nativo) a argílica avanzada (cuarzo-alunita-pirofilita) a sericita (cuarzo-muscovita-paragonita-clorita) a propilítica (albita-epidota-microclina-clorita-muscovita).

Neutralización de fluido ácido por reacción con roca huésped: las relaciones de interacción de aguas ácidas con la roca huésped consume H^+ en intercambio con cationes de la roca; el fluido ácido inicial cambia a un fluido básico enriquecido en cationes, ya que el ataque ácido de minerales formadores de roca libera cuarzo, Al^{+3} , Na^+ , K^+ , etc. (Hemley y Jones, 1964).

Series Minerales Buffer de pH

En el curso de la neutralización ácida, asociaciones mineralógicas distintivas se forman en una secuencia característica reconocible en terreno.

Las asociaciones son distintivas una de la otra porque cada una prevalece en distintos rangos de pH bajo funciones específicas de buffer de pH, dándole una composición única a la fase acuosa caracterizada por intervalos planos en escalera en los diagramas de modalidad iónica. Cada intervalo plano equivale a un buffer de pH específico; cada paso comienza y termina en respuesta a un cambio de serie mineral buffer o producto del consumo total de un catión de balance (Na^+ , K^+ , etc.) que todos los buffer minerales requieren.

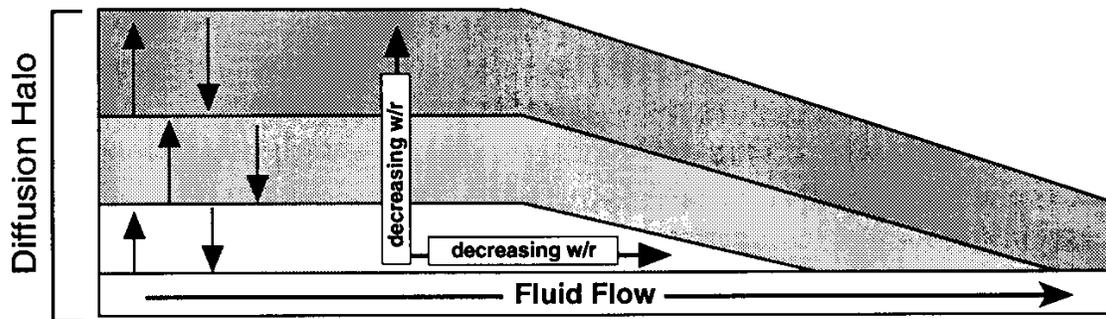


Figura 10. Diagrama esquemático de la mitad de una sección de un halo de alteración bordeando una fractura que canaliza a un fluido hidrotermal de izquierda a derecha, a temperatura y presión constante. A lo largo de la dirección de flujo, la zona de veta se acuña (exagerado en figura) y, en tiempo, zonas individuales de alteración crecen alejándose de la veta. La zonación de halo y el avance de bordes de alteración corresponden aproximadamente a cambios de razón agua/roca (w/r), indicado en la figura (tomado de Reed, 1997).

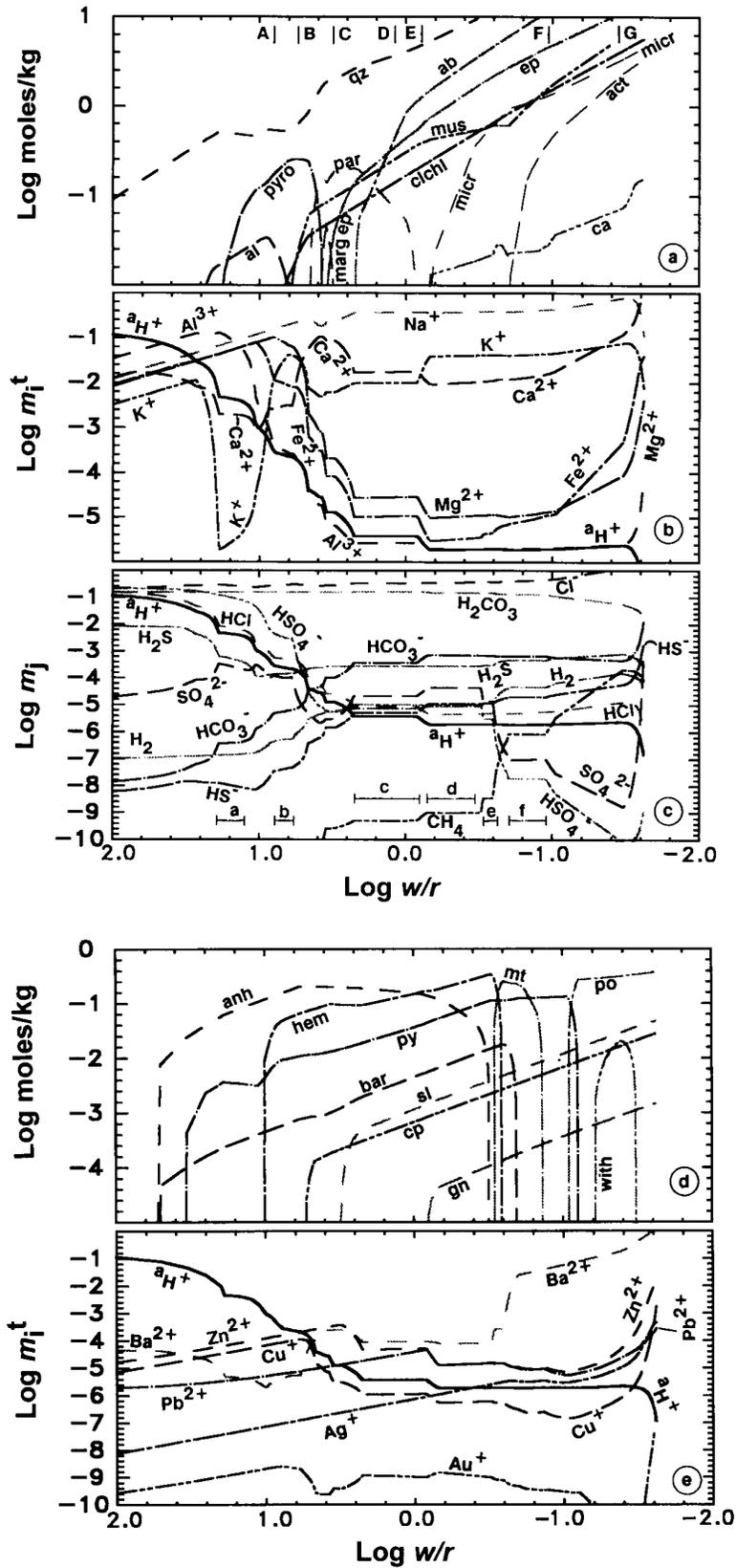


Figura 11 (a-e). Reacción de una andesita con un fluido ácido condensado magmático, a 300°C. Para mayor detalle ver Reed (1997) en apuntes.

La precipitación de alunita es la primera en cambiar la pendiente de la curva de pH a un pH de 1.5 (Fig. 11b; Reed, 1997). El efecto buffer de esta reacción se acaba cuando se acaba el K^+ necesario en la reacción, lo cual permite una subida de pH a 2.3, con precipitación de pirofilita. Los buffer sucesivos son:

- i. pirofilita-cuarzo (pH=2.3), termina con el consumo de Al^{+3} , mientras que el K^+ vuelve a subir debido al término de precipitación de alunita.
- ii. clorita-pirofilita-cuarzo con Mg^{+2} concentrado (pH=3.6). Se debe a la progresiva concentración de Mg^{+2} en la solución previa a la precipitación de clorita. La precipitación de clorita agotará el Mg^{+2} y dará término a este efecto buffer. Quiebres pequeños en la curva pH corresponde a la precipitación de paragonita seguido por epidota-clinozoicita agregando cationes Na^+ y Ca^{+2} al efecto buffer.
- iii. albita-paragonita-cuarzo con Na^+ concentrado (pH = 5.3) a diferencia de otros buffer que terminan con el agotamiento de un catión, este buffer se acaba al disolverse toda la paragonita.
- iv. albita-microclina-muscovita-cuarzo con Na^+ concentrado (pH=5.5). Debido a la abundancia Na^+ , este buffer es muy estable, manteniendo un pH 5.5 hasta alcanzar una situación de agotamiento de agua, cuando la razón agua/roca es menor a 0.02. En caso de agotarse el Na^+ se puede lograr pH mayor, donde el buffer principal lo da el feldespatos K-mica K (pH=7.7).

Las series de buffer son válidas para soluciones hidrotermales salinas, independiente de que sean ácidas o simplemente ricas en sal. Agua fresca no opera de esta forma porque adolecen de cationes de balance. Tales buffer de pH serán un factor importante en el control de solubilidad y precipitación de metales y son el principal factor en la diferenciación entre aguas ricas en oro y ricas en metales base.

Si bien la secuencia de buffer está presente en orden de mayor a menor razón agua/roca, la evolución puede ser en sentido contrario. En este caso se tendría un lugar fijo a donde llegan los fluidos hidrotermales. El buffer comenzaría con feldespatos K-mica K (pH = 5.5) y progresaría hacia el buffer de alteración argílica avanzada (pH = 1.5). La transición de un buffer a otro puede ser entendido como el efecto de un ataque ácido sobre una roca, ocurriendo un paso de roca pura a solución pura en la medida que crece la razón agua/roca, por ejemplo, el paso del buffer albita-microclina-muscovita-cuarzo a albita-paragonita-cuarzo ocurre cuando la adición continua de ácido disuelve el total de la microclina, destruyendo el buffer y permitiendo un descenso del pH. En otras palabras, el avance hacia pH progresivamente ácido se da cuando la roca pierde su capacidad de neutralización por saltos progresivos de buffer y con razones agua/roca mayores.

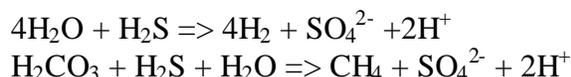
Reducción de Fluidos Hidrotermales Magmáticos

El condensado magmático contiene una alta razón inicial de SO_2 sobre sulfatos, sulfuros y azufre nativo. Durante la alteración del fluido con roca de caja los sulfatos magmáticos son reducidos a sulfuros en la medida que Fe^{+2} (ferroso) en la roca es oxidada a Fe^{+3} (férrico) el cual precipita en forma de hematita, epidota y magnetita. Tal reducción de sulfatos es probablemente una fuente principal de sulfuros en muchos sistemas hidrotermales porque

los procesos de reducción ocurren en toda roca que contenga Fe^{+2} y que reaccione con aguas sulfatadas.



Ácido sulfídrico generado en esta reacción permanece en parte en el fluido hidrotermal, pero principalmente precipita en pirita y sulfuros de metales base. La reducción de sulfato así como el descenso de la razón sulfato/sulfuro, deriva en reacciones redox concomitantes que generan hidrógeno y metano (Fig. 11c) :



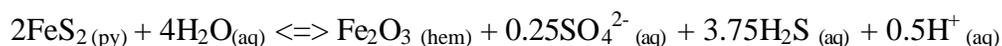
En caso de ebullición de fluido, H_2 y CH_4 contribuirían a la reducción de especies en la fase vapor. Cabe mencionar que la reducción de sulfato provoca la disolución de anhidrita y baritina.

Serie mineral de buffer redox

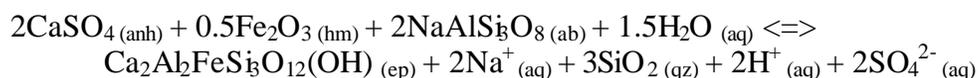
La reducción de sulfatos está asociado a una serie de buffers de Eh, al igual que en el caso del pH, pero de más complicada interpretación ya que dependen paralelamente de pH. De la figura 11c se puede ver que el funcionamiento de buffers de redox es conspicuo, quedando representado en la trayectoria escalonada de especies como H_2 , CH_4 , H_2S y SO_4^{2-} . Los buffer de redox están en gran medida controlados por los buffer de pH y las variables a observar son la razón sulfato/sulfuro y concentración de metano e hidrógeno. Por estar todas estas especies interrelacionadas entre si, se puede monitorear cambios en el estado redox en función de uno de ellos, por ejemplo actividad de H_2 acuoso.

Los primeros dos buffers, a y b (Fig. 11c), son muy débiles y son paralelos a los buffer de pH correspondientes. El primero depende del equilibrio entre pirita con las concentraciones de HSO_4^{2-} y Fe^{+2} (buffer a); este buffer termina cuando sube el pH asociado con el termino del buffer de pH pirofilita-cuarzo. El segundo buffer depende del buffer alunita y de la concentración de K^+ (buffer b); este termina cuando el total de alunita es disuelto.

Los buffers c y d (Fig. 11 c) dependen ambos del equilibrio hematita-pirita a pH y actividad de SO_4^{2-} constante :

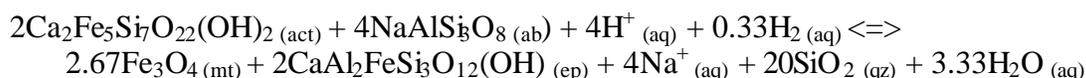


A pH y actividad de sulfato constante, este equilibrio sirve de buffer para la actividad de H_2S , el cual, en combinación con actividad constante de sulfato, sirve de buffer para el estado redox. La actividad de sulfato es a su vez controlada por la asociación anhidrita-hematita-epidota-albita a pH y actividad de Na^+ constante (Fig. 11b):



La combinación de ambas reacciones de equilibrio sirve de buffer del estado redox a dos niveles distintos (buffers c y d, Fig. 11c) dependiendo del pH, el cual tiene su buffer de pH en 5.3 para el buffer redox c, o a pH 5.5 para el buffer redox d. El paso entre buffers redox c y d está entonces ligado al cambio de buffer de pH cuando paragonita se disuelve totalmente y se satura microclina. El buffer d termina cuando se disuelve el total de anhidrita porque los sulfatos son reducidos a sulfuros en la reacción.

El buffer e, el cual se mantiene en un intervalo muy corto (Fig. 11c), corresponde al buffer hematita-magnetita, el cual termina cuando se disuelve el total de hematita (Fig. 11d). Finalmente el buffer redox f (Fig. 11c) depende de la asociación magnetita-actinolita-epidota-albita-cuarzo a pH y actividad de Na^+ constante:



Esta reacción se mantiene hasta la total disolución de magnetita durante la continua reducción del sistema.

Estas reacciones de buffer redox, son característica universal de reacciones de fluido natural con rocas conteniendo hierro, manganeso, carbono o azufre. La serie ejemplarizada muestra solo un caso particular dentro de una gran gama de posibilidades. Como la solubilidad de metales de mena depende en gran medida de la actividad de sulfuro y oxígeno (en sistemas oxidantes), la combinación de buffers redox y de pH controlan en gran medida la concentración de metales de fluidos hidrotermales.

El efecto de interacción agua-roca dependerá entonces en gran medida de la distancia recorrida por un fluido hidrotermal desde su fuente hasta llegar a una trampa de mena. En el caso de depositos del tipo pórfido esta distancia es más bien corta, con poca variación del fluido original entre su fuente y su trampa. Por otra parte, depositos más distales, tales como skarns de Zn-Pb, sulfuros masivos, epitermales, depositos de reemplazo, entre otros, evidenciarán fluidos hidrotermales sustancialmente distintos de su condición inicial, con adición/sustracción de metales en el trayecto. Esta situación será distinta caso a caso para los distintos tipos de depositos y ambientes, pero es susceptible de estudio. Un ejemplo entre la relación entre alteración hidrotermal epitermal y mineralización es indicado en Reed (1997), el cual sirve para ejemplarizar estos conceptos generales.

Alteración de una Andesita por Infiltración de un Fluido

Una forma de visualizar la interdependencia entre asociaciones de alteración y la composición de fluido hidrotermal en una zona de flujo es obtenida en un experimento donde un volumen de roca de porosidad inicial conocida es sucesivamente llenado con fluido, equilibrado y luego vaciado (Fig. 12). En este caso se emplea una andesita, con porosidad arbitraria inicial de 25%. El volumen de cada entrada adicional de fluido es ajustada para llenar el espacio progresivo de porosidad.

En el experimento, durante las etapas iniciales, se observa un efecto de neutralización fuerte sobre un fluido de pH inicial 0.8. El pH final después de equilibrio es 5.7 (Fig. 12).

En la medida que las asociaciones de alteración y las reacciones rompen buffers sucesivos, la capacidad de neutralización de la roca baja y la porosidad aumenta, significando razones agua/roca progresivamente mayores (Fig. 12 y 13). En la etapa final, la roca pierde toda capacidad de neutralización y su porosidad final llega a un 43% con un pH de salida idéntico al de entrada (0.8). La composición inicial del fluido es cambiada como resultado de la interacción agua roca, y la capacidad de transporte de metales está directamente ligada a condiciones de pH y redox durante la evolución de la alteración.

Este experimento ejemplariza el efecto fundamental de la interacción agua-roca sobre la composición de un fluido hidrotermal en el trayecto desde su fuente hasta su lugar de precipitación. La concentración de metales en fluidos generadores de mena están controlados por (1) la concentración de metales y complejos ligantes en el fluido original y (2) la solubilidad de minerales de alteración que limitan el transporte de metales. Esta solubilidad determina (3) la cantidad de metales que pueden ser lixiviados de la roca en el camino del fluido antes de que la solubilidad de metales sea limitada por la precipitación de fases de alteración conteniendo los metales, y (4) la concentración de metales que pueden ser transportados en equilibrio con los minerales que limitan transporte. Los principales controles sobre los efectos (3) y (4) son estado Redox y pH de la solución.

En un sistema hidrotermal dinámico donde metales de mena son lixiviados o precipitados en su trayecto, la evolución química del sistema agua-roca a lo largo del canal de flujo resultará en una separación espacial de zonas de alteración de razones agua/roca correspondientes, y una consecuente evolución temporal del fluido en cualquier punto dado del sistema. El efecto total es una separación de metales a lo largo de canales de flujo en una serie de zonas de avance. En la medida que el sistema evoluciona, el fluido que llega a la trampa de mena evolucionará a través de una serie de concentraciones y razones cambiantes de metales. Estos efectos, en conjunto con los efectos superimpuestos de temperatura y presión, contribuyen a las complejas secuencias paragenéticas observadas en asociaciones de mena.

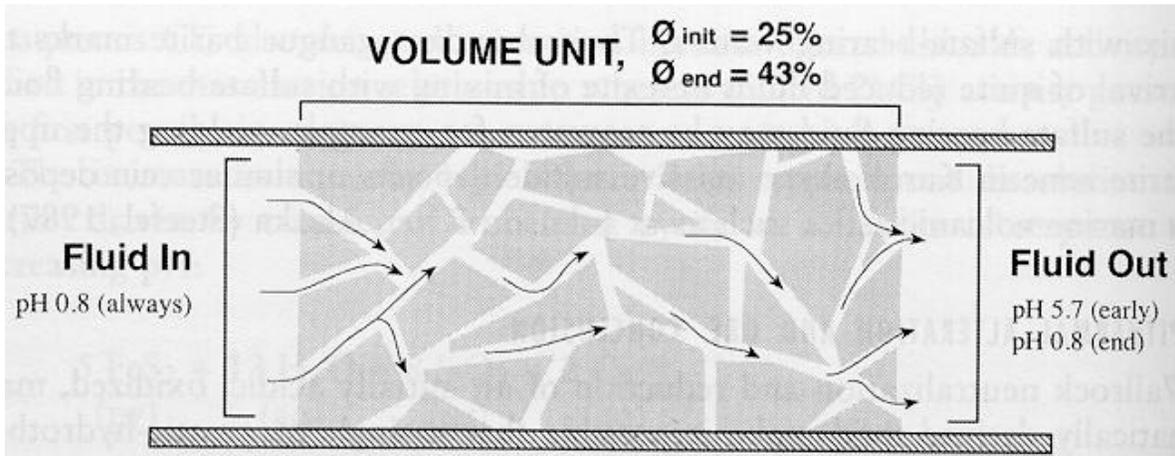


Figura 12. Ilustración esquemática de un volumen de roca fracturado infiltrado por un fluido ácido (pH = 0.8) que rellena el volumen disponible, llega a equilibrio con la roca y luego es vaciado. El espacio es entonces nuevamente llenado con fluido ácido nuevo y se repite el proceso. La porosidad inicial es 25% y lixiviación ácida lo aumenta a 43% (tomado de Reed, 1997).

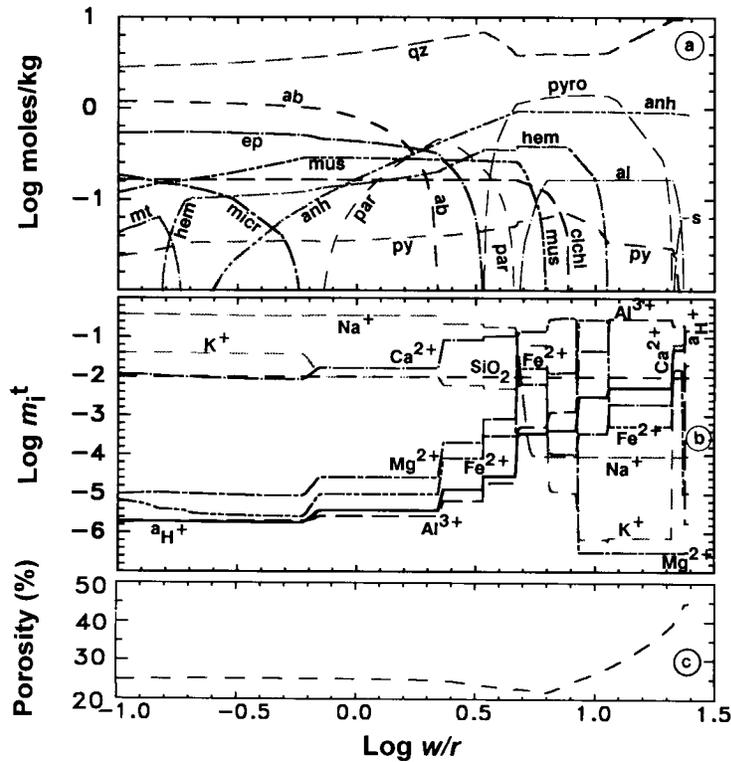


Figura 13 (a-c). Reacción de infiltración en andesita con fluido ácido diluido, condensado magmático a 300°C. La razón agua/roca incrementa desde el lado izquierdo, lo cual en esta reacción también coincide con incremento de tiempo. (a) Minerales en roca, (b) Iones en fluido, (c) variación de porosidad (tomado de Reed, 1997).

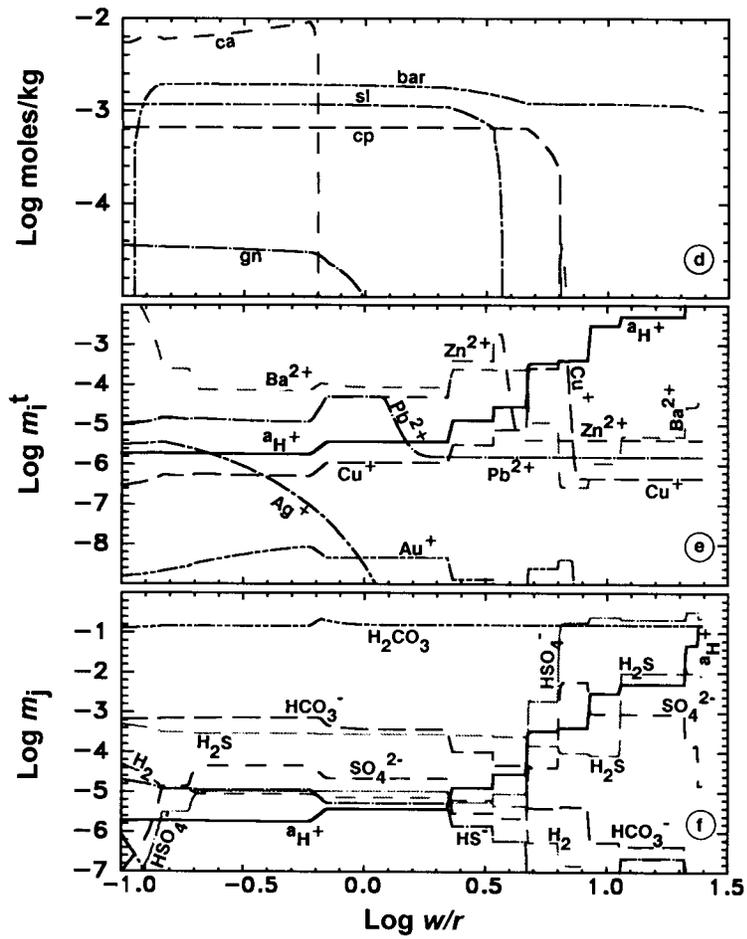


Figura 13 (continuación). (d) minerales de alteración menores, (e) pH y metales en fluido, y (f) concentración de especies importantes en reacciones redox y equilibrio ácido-base (tomado de Reed, 1997). Para mayores detalles ver Reed (1997), en apuntes.

Reacción de Skarn

Las rocas carbonatadas son particularmente eficientes en la concentración de metales, donde un fluido ácido rico en metales reacciona con carbonato, generando una alteración calco-silicatada acompañada en muchos casos de importante mineralización de mena. Einaudi et al. (1981) y Meinert (1992) proveen una detallada descripción de las amplias características de los depósitos tipo skarn y Rose y Burt (1979) describen características geoquímicas y reacciones significativas relacionadas a zonación de skarns y relación entre minerales calco-silicatados y mena.

La eficiencia de carbonatos como concentrador de metales resulta de la capacidad de neutralización de fluidos ácidos y alta solubilidad en soluciones ácidas, provocando aumento de porosidad en la cual puede precipitar mena adicional. Las reacciones fundamentales conciernen adición de sílice a carbonatos de Ca y Mg generando minerales calco-silicatados y consumo de H^+ por carbonatos, provocando precipitación de sulfuros. Limitantes termoquímicas excluyen la posibilidad de modelamiento numérico de skarns, pero los sistemas Pb-Zn de relativa baja temperatura pueden ser estudiados en forma aproximada. Modelamiento de la reacción entre un fluido ácido rico en metales base con dolomita y calcita es examinado en el siguiente ejemplo.

La reacción de dolomita ilustra una neutralización de fluido ácido (Fig. 14) acompañada de desilicificación del fluido con razones crecientes agua/roca en la medida que la siguiente serie de silicatos de Mg-Ca se forman con razones decrecientes de sílice a cationes base : talco, tremolita, antigorita (Fig. 14). Estas reacciones sucesivas consumen H^+ y sílice y generan ácido carbónico. La reacción de calcita con el mismo fluido genera una asociación de epidota y granate andradítico en ves de talco, tremolita y antigorita. En ambas reacciones, pH creciente provoca precipitación de sulfuros, los cuales son los minerales producto dominantes excepto a razones agua/roca baja. A pesar de las concentraciones mucho más bajas de Cu^{+2} y Fe^{+2} con respecto a Zn^{+2} , calcopirita precipita a las razones agua/roca más altas y pH más ácidos, seguido por esfalerita y posteriormente galena, indicando que el Cu debiera encontrarse más cercano a su fuente que el Zn y Pb dentro de una secuencia de zonación de metales.

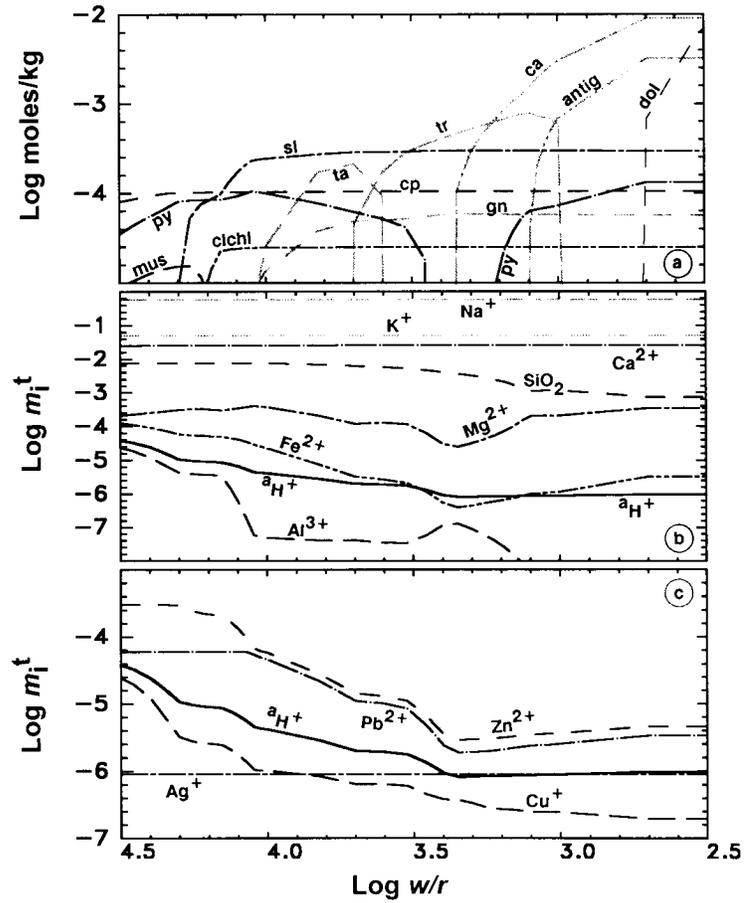


Figura 14. Reacción de una dolomita con un fluido levemente ácido, rico en Pb-Zn, a 300°C. (a) Minerales de skarn y sulfuros en roca. (b) pH y cationes mayores en fluido. (c) metales de mena en fluido (tomado de Reed, 1997).

ESTABILIDAD DE SULFUROS

En los yacimientos minerales se tiene tanto mineralización de mena como de ganga, donde la mena está comunmente formada por sulfuros. Una caracterización de la mineralogía de mena y su química, es de gran utilidad para el entendimiento de los procesos hidrotermales que llevan a la formación de un depósito. Estudios experimentales en los últimos 50 años han sido de gran utilidad para el entendimiento de las condiciones termodinámicas asociadas a la génesis de depósitos minerales metálicos.

Es sabido que altas temperaturas de formación y largos períodos de tiempo de enfriamiento, resultan en el re-equilibrio de minerales de mena. Barton y Skinner (1979) muestran la relación Tiempo-Temperatura para re-equilibrio de una serie de minerales, donde una gran mayoría sufre re-equilibrio en períodos de solo días a pocos años para temperaturas sobre los 300°C (Fig. 15). Algunos minerales como la esfalerita, pirita, arsenopirita y molibdenita son refractarios, mientras que otros como los sulfuros de plata y cobre se re-equilibran casi en forma instantánea. Tomándose en cuenta esta situación de re-equilibrio durante enfriamiento de un sistema, se tendrá que distintos minerales y sus texturas pueden representar distintas etapas de génesis de un depósito. Específicamente, esfalerita, pirita, arsenopirita y molibdenita tenderán a preservar su composición y textura original. La pirrotina, galena y sulfuros de Fe-Cu serán intermedios, y la argentita y sulfuros ricos en cobre se re-equilibrarán en cortos períodos de tiempo. Estas observaciones no solo indican las limitantes de algunos sulfuros en la retención de evidencia de condiciones de depositación, pero además indican que una asociación dada puede retener evidencia de distintos períodos durante la historia de un depósito. Por ejemplo, una pirita o esfalerita puede preservar características composicionales y texturales de la etapa de depositación, digamos 450°C; la pirrotina adyacente podría estar equilibrada a 250° a 300°C, y las sulfosales y sulfuros de plata hasta temperaturas de 25°C. Esto no significa que el uso de sulfuros para interpretaciones termodinámicas deba ser abandonado, pero si indica que mucha atención debe ser prestada en la observación de asociaciones de sulfuros, sobretodo en texturas de re-equilibrio.

En depósitos de origen hidrotermal, los sulfuros precipitan a partir de un fluido hidrotermal, donde las asociaciones y orden de precipitación están controlados por parámetros termodinámicos como lo son la temperatura (T), la actividad y fugacidad de aniones (fS_2 , fO_2 , aS_2 , aO_2), pH, Eh, salinidad, composición química del fluido, etc. Muchos de estos parámetros estarán controlados por reacciones agua/roca y condiciones de buffer de alteración (pH y redox). Si bien las condiciones de presión no son de gran relevancia en forma directa, si lo son en forma indirecta, sobretodo cuando cambios abruptos de presión provocan trastornos en todos los otros parámetros termodinámicos, como por ejemplo, durante ebullición.

Tomándose en cuenta las consideraciones termodinámicas de precipitación de sulfuros, el análisis de asociaciones referidos a diagramas paramétricos, permite la interpretación relativa de condiciones de formación en un fluido hidrotermal. Por ejemplo, en reacciones de sulfidización-oxidación puede observarse el comportamiento de sulfuros y óxidos de Fe en función de la actividad del azufre y oxígeno (Fig. 16a). En este mismo diagrama puede ser ploteado el comportamiento de otros sulfuros, como es el caso de sulfuros de Fe-Cu y

Cu y de sulfosales de Cu (Fig. 16b). Se observa también el comportamiento de sulfuros de As, y la dependencia de la solución sólida Zn-Fe de la esfalerita según condiciones de sulfidización-oxidación (Fig. 16a). Estos diagramas están calculados a 250°C y debe recordarse la susceptibilidad de algunos sulfuros a re-equilibrarse en muy cortos períodos de tiempo. De esta forma, estos diagramas tienen más bien un valor conceptual y cualitativo, donde la existencia de asociaciones de minerales o de un mineral específico es indicador de una alta o baja actividad de azufre u oxígeno, es decir, grado de sulfidización/oxidación del fluido hidrotermal originador. Minerales incompatibles con claras evidencias texturales de corte, serán indicativas de cambios de condiciones de actividades de S_2/O_2 en un sistema hidrotermal durante su evolución.

Las condiciones de pH son también en algún grado determinables en función de asociaciones de minerales, como por ejemplo en diagramas de Eh o a_{O_2} versus pH (calculado a 250°C; Fig. 17). Debe recordarse que esto es función en gran medida de la estabilidad de las especies de azufre, teniendo campos de dominio delimitados por condiciones de a_{O_2} y pH. Por otra parte, las condiciones de pH son dependientes de temperatura, luego, los límites cambiarán de acuerdo a variaciones de temperatura. Una relación entre pH y Eh se observa en el límite oxido-reductor. A mayor pH más bajo es el límite y viceversa.

El uso de sulfuros como geotermómetros es muy poco recomendable y solo debe ser considerada para sulfuros refractarios con largo tiempo de re-equilibrio. Por ejemplo, la arsenopirita presenta composición Fe-As variable y dependiente de temperatura de formación (Fig. 18), pero incluso a bajas temperaturas este se re-equilibra rápidamente, perdiendo sus características originales de formación. Un geotermómetro más viable es la esfalerita. Esta presenta una solución sólida Zn-Fe, dependiente de la actividad de azufre y de temperatura (Fig. 19). Considerando la característica refractaria de la esfalerita, esta puede retener las condiciones originales de formación, pero debe poder estimarse las condiciones de sulfidización de formación en forma independiente.

Para otros minerales existen reacciones de sulfidización dependientes de temperatura, pero no recomendables como geotermómetros. Estos diagramas pueden ser empleados para estimaciones de sulfidización de acuerdo a asociaciones de minerales en equilibrio.

Una textura muy común en esfalerita es la presencia de inclusiones alargadas y elipsoidales de calcopirita. Se pensaba que estos ocurrían como producto de exsolución. Se sabe ahora que la calcopirita aparece como reemplazo selectivo de Fe en esfalerita por fluidos ricos en cobre. Esto indica condiciones de re-equilibrio, y esfaleritas asociadas con calcopirita no deben ser usadas como geotermómetros. Para geotermometría en ambientes hidrotermales se recomienda más el uso de microtermometría de inclusiones fluidas como una herramienta de mayor confiabilidad.

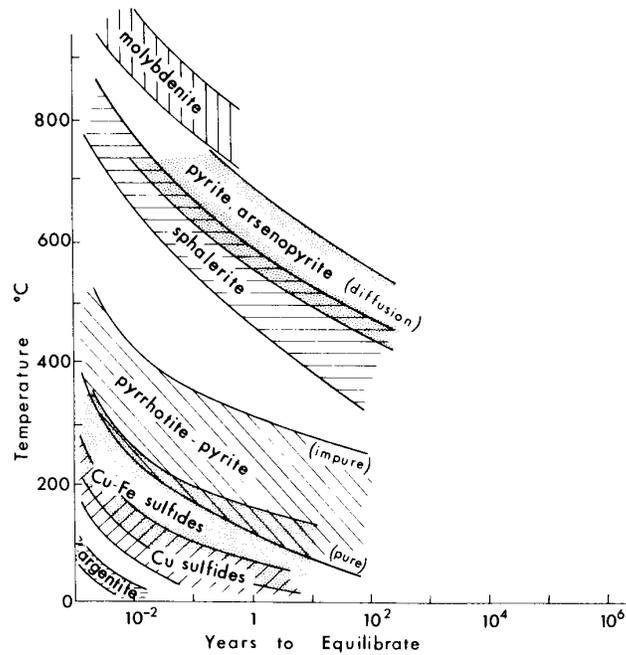


Figura 15. Tiempo de reacciones de re-equilibrio para variados sulfuros en reacciones en estado sólido (tomado de Barton y Skinner, 1979).

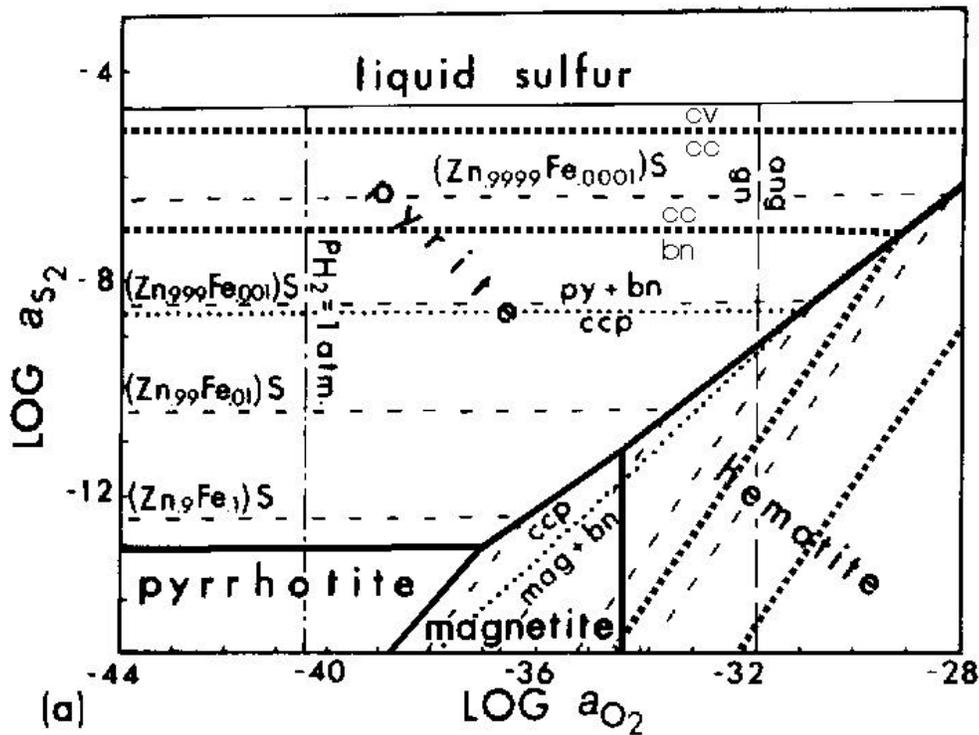


Figura 16a. Diagrama esquemático de estabilidad para sistema Fe-S-O (línea negra gruesa), para sistema Cu-Fe-S-O (línea de puntos) y porcentaje de Fe en esfalerita (línea punteada), en función de $\log a_{O_2}$ vs. $\log a_{S_2}$ calculado a 250°C y presión de vapor = 40 bares (modificado de Barton y Skinner, 1979).

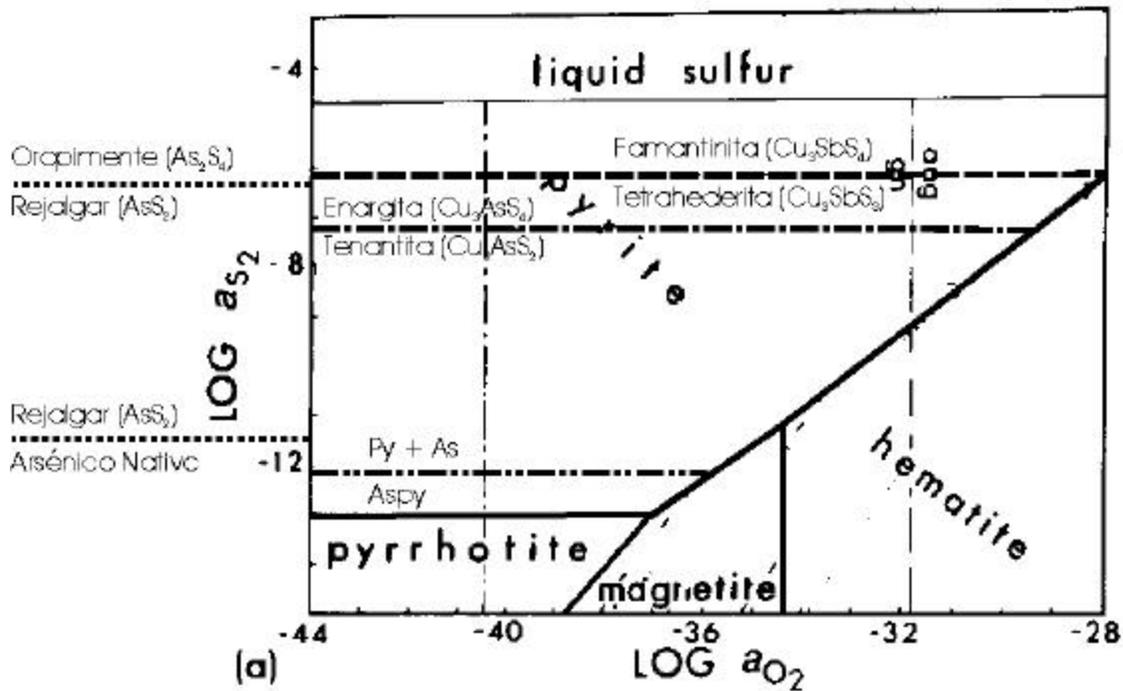


Figura 16b. Diagrama esquemático de estabilidad para sistema Fe-S-O (línea negra gruesa), para sulfosalts de Sb (línea punteada) y As (línea punteada-punto) y para el sistema As-Fe (línea punteada-doble punto) y para el sistema As-S (línea a puntos) a 250°C y presión de vapor = 40 bares (modificado de Barton y Skinner, 1979).

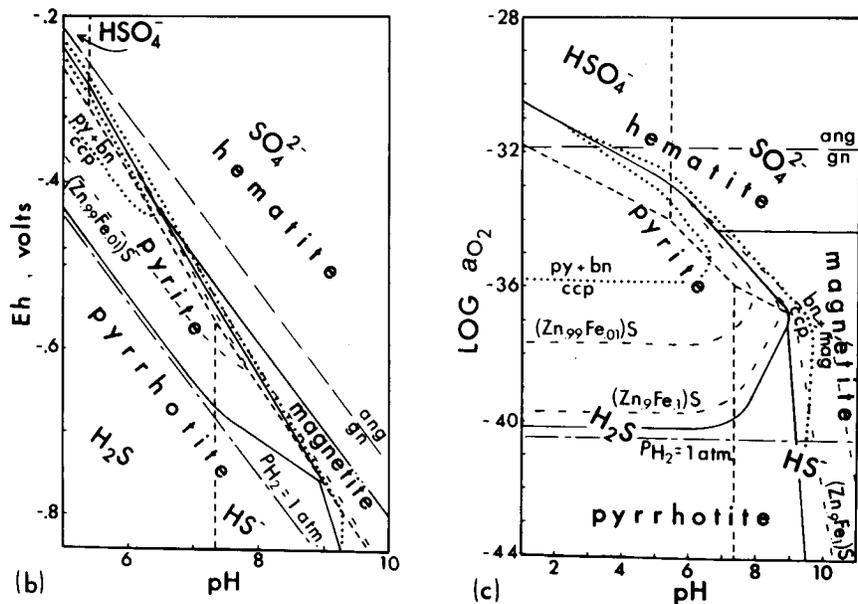


Figura 17. Diagramas de estabilidad Eh vs. pH y a_{O_2} vs. pH para el sistema Fe-S-O, para el sistema Cu-Fe-S y para contenido de Fe en esfalerita a 250°C y presión de vapor = 40 bares (tomado de Barton y Skinner, 1979).

TRANSPORTE Y PRECIPITACION DE METALES EN FLUIDOS HIDROTERMALES

El transporte de metales es muy dependiente de solubilidad acuosa. Será la partición de una fase hidrotermal la que se encargará de secuestrar y extraer metales desde un magma, por lo cual debe tener alta capacidad de solubilidad de metales a las altas temperaturas de cristalización, y luego durante su trayecto a una roca huésped.

Los fluidos hidrotermales son soluciones multicomponentes electrolíticos en la cual los solutos principales son cloruros alcalinos. Los metales están presentes a nivel traza en estas soluciones, predominantemente en forma de iones complejos. La depositación resulta de la disociación de complejos metálicos y consecuente precipitación en respuesta a cambios en el ambiente hidrotermal. Por lo tanto, un entendimiento de la química y estabilidad de complejos metálicos a altas temperaturas es fundamental.

En fluidos hidrotermales, el electrolito dominante es típicamente el cloruro de sodio, a veces con menos cloruro de potasio y de calcio. Fluidos de origen netamente magmático presentan salinidades altas, en exceso muchas veces de 50% peso NaCl eq., pero ya sea por dilución o por partición a fase vapor y condensación, las salinidades pueden ser mucho más bajas. Si bien oxidación y pH son determinados por condiciones interdependientes, los fluidos iniciales suelen tener bajo potencial de oxidación y pH cercano a neutro.

Los ligantes más importantes en fluidos hidrotermales son el Cl, HS⁻, NH₃, OH⁻ y CH₃COO⁻ (otros están listados Seward y Barnes, 1997). En el caso de Cl, si bien existen complejos que son más estables como por ejemplo As₃S₆⁻³, el Cl es lejos el anión más abundante y por lo tanto, el mayor formador de complejos.

El agua es también un excelente solvente, sobre todo a alta temperatura y presión. El agua es un fluido polar único, con propiedades muy inusuales, incluyendo un momento dipolo muy fuerte y enlace de hidrógeno. Como las solubilidades son dependientes de los enlaces entre especies soluto y agua, la estructura y característica del agua son importantes para entender las variaciones de solubilidad. Debido al momento dipolo de la molécula del agua, un enlace débil se forma entre un H de una molécula y un O de otra. Estos enlaces forman estructuras de coordinación tetrahédrica de corta vida.

Al subir la temperatura y presión, agua líquida se expande como consecuencia del debilitamiento progresivo del enlace de hidrógeno con separación de la distancia de enlace y crecimiento del ángulo H-O-H. Esto indica un aumento de entropía con orientación cada vez más aleatoria de las moléculas de agua. La presión tiene un efecto opuesto al de la temperatura, comprimiendo la estructura del agua. El efecto combinado hace al agua más compresible a mayor temperatura, con fuertes descensos de la densidad del agua.

Las propiedades dieléctricas del agua también cambian con temperaturas y presión e indirectamente revelan cambios significativos en la estructura del agua. Al subir la temperatura, ya sea bajo equilibrio vapor-agua o a presión constante, la viscosidad del agua decrece, indicando una movilidad molecular creciente. Esto trae por efecto una baja en la magnitud de la constante dieléctrica del agua (medida de momento dipolo y capacidad de

orientación polar). Cuando la constante dieléctrica es alta, el agua tiende a formar cubiertas sobre iones solutos, pero a temperaturas altas esta propiedad se pierde, permitiendo la unión de aniones y cationes solutos en pares iónicos, mejorando la generación y estabilidad de complejos.

La capacidad de ionización propia del agua también cambia en respuesta a cambios de presión y temperatura en la medida en que la molécula de agua se disocia en H^+ y OH^- . La constante de ionización desde $25^\circ C$ a $300^\circ C$ cambia en varios ordenes de magnitud. Esto cambia el pH neutro de 7 a $25^\circ C$, a 5.7 a $300^\circ C$, con importantes implicancias para la hidrólisis de cationes metálicos y la formación de complejos hidróxidos cuya estabilidad se extiende a valores de pH más bajos. Los aumentos de presión tienen un efecto similar.

Altas temperaturas y presiones tienen también un efecto sobre electrolitos, donde electrolitos como NaCl e incluso ácidos fuertes como HCl, quedan fuertemente asociadas ya a temperaturas sobre los $250^\circ C$. Por ejemplo, HCl se vuelve un ácido débil bajo condiciones de equilibrio vapor-agua. A $300^\circ C$, NaCl y HCl están en un 50% asociadas en pares. Por ejemplo, a $20^\circ C$, NaCl tiende a disociarse en Na^+ y Cl^- diez veces más que a $370^\circ C$, esta situación estando directamente ligado a los cambios dieléctricos del agua en función de temperatura.

En resumen, cuando el agua es calentada ya sea isobóricamente o a lo largo de la curva de equilibrio vapor-agua, se expande su estructura, su densidad disminuye, su viscosidad baja rápidamente con un consecuente aumento de movilidad molecular y aumento de conductancia. Esto favorece, a alta temperatura, la formación de cúmulos moleculares, incluyendo moléculas de complejos.

Otro número de ácidos débiles siguen la misma conducta de asociación a mayor temperatura. Por ejemplo, SO_4^{2-} tiende a HSO_4^- a alta temperatura.

Las características del agua y electrolitos a alta temperatura indican que el transporte de metales en agua es muy limitado y que el efecto de la temperatura predomina sobre el de la presión.

Se debe destacar la importancia de varios ácidos débiles, en particular ácido carbónico y ácido sulfídrico. En fluidos hidrotermales, el equilibrio homogéneo y heterogéneo que determinan pH, están dominados en gran medida por reacciones de equilibrio de carbonatos y de hidrólisis. Además, CO_2 y H_2S son componentes altamente volátiles cuya química acuosa es muy sensible a separaciones de fase o ebullición. La separación de CO_2 y H_2S a la fase vapor les permite migrar a superficie en forma independiente. En zonas superficiales oxidantes pueden ser responsables de alteración argílica avanzada, y bajo la zona de oxidación de alteración argílica.

La química del azufre (Fig. 20) reducida es importante por su relación con minerales de sulfuros. Además, ligantes reducidos de sulfuros como HS^- y posiblemente polisulfuros del tipo S_x^{2-} , juegan un rol fundamental en el transporte hidrotermal de elementos como Au, Ag, Hg, Cu, As y Sb. A alta temperatura sólo HS^- es de importancia.

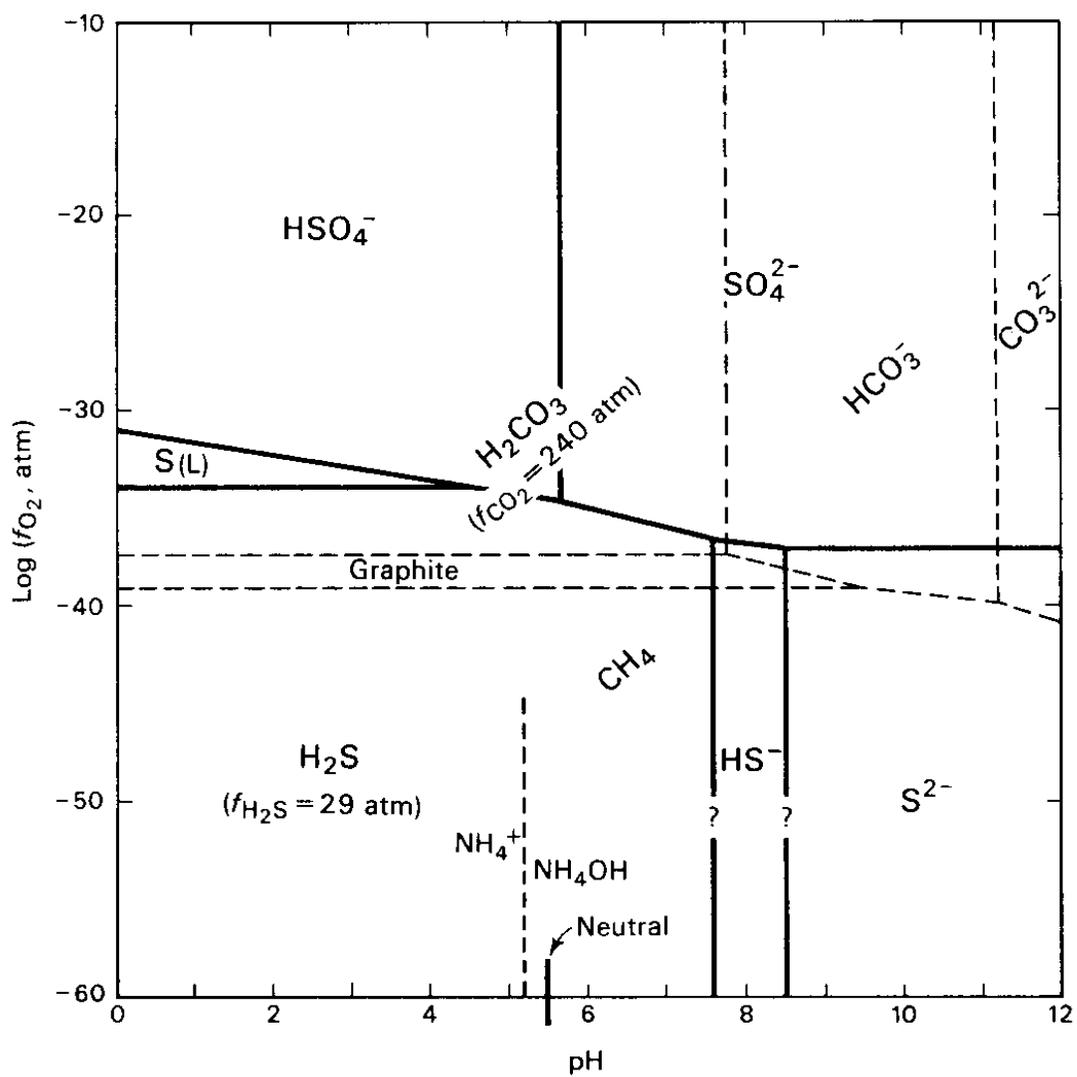


Figura 20. Estabilidades de especies acuosas dominantes conteniendo C o S a 250°C (tomado de Barnes y Czamanske, 1967).

Transporte de Metales y Complejos de Relevancia

La importancia de complejos metalicos como medio de transporte en fluidos hidrotermales puede ser evaluado en terminos de la teoría donante-captor de electrones de ácidos y bases de Lewis tipo duros (clase "a") y tipo blandos (clase "b"). Metales duros (captore) forman los complejos más estables con (y prefieren) ligantes duros (donadores de electrones). Donantes y captore duros están caracterizados por alta carga y/o pequeño radio (alta razón carga/radio). Por lo tanto, mientras más duros el donante y el captore, más electroestática será el enlace de la interacción duro-duro.

Con los haluros, los metales duros forman complejos cuya estabilidad está en la siguiente secuencia $F \gg Cl > Br > I$. Por ejemplo, Fe^{+3} forma un complejo estable con el ión duro F (FeF^{2+}), el cual es alrededor de cuatro ordenes de magnitud más estable que el complejo formado con el ion I. El SO_4^{2-} es también un ion duro, formando complejos estables, por ejemplo con Fe^{+2} ($FeSO_4^0$).

Los metales blandos, en contraste a los metales duros, prefieren a donantes blandos donde la interacción del tipo blando-blando tienen mayormente un carácter covalente. De esta forma, los metales blandos se asocian con los haluros en una secuencia de estabilidad opuesta a la de los metales duros, $F \ll Cl < Br < I$, donde la interacción más estable es con el donante polarizable blando I (ej. metales blandos Ag^+ y Hg^{2+}). La tabla 1 muestra los metales y ligantes más comunes (de interes geoquímico) en terminos de su comportamiento duro-blando.

Tabla 1 : Clasificación de algunos Metales y Ligantes (captore y donantes de electrones) en terminos de su comportamiento duro (clase "a") o blando (clase "b").

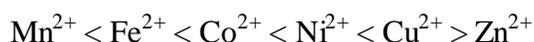
Metales clase "a"	Intermedio	Metales clase "b"
H^+, Li^+, Na^+, K^+ $Be^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}$ $Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}$	Metales de transición divalentes, incluyendo Zn^{2+}, Pb^{2+} y Bi^{3+}	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Au^{3+}$ $Hg^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}$ Tl^+, Tl^{3+}
Ligantes clase "a"	Intermedio	Ligantes clase "b"
F^-, OH^-, NH_3, NO_3^- $HCO_3^-, CO_3^{2-}, HSO_3^-, SO_4^{2-}$ $H_3SiO_4^-, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}$ CH_3COO^-	Cl^-, Br^-	$I^-, HS^-, S_2O_3^{2-},$ SCN^-, CN^-

Precaución es necesario en el empleo de esta clasificación duro-blando, porque ella es ambiente y temperatura dependiente, y se basa en agua como solvente a temperaturas $\leq 100^\circ C$. A temperaturas más elevadas (fluidos hidrotermales) cambios en la estructura del agua dan lugar a un descenso de la constante dieléctrica. Mientras más bajo la constante dieléctrica del medio, más fuerte, más electroestáticas y más duro será la interacción entre un metal y un ligante. Haciendo uso de la teoría duro-blando, es posible predecir cuales complejos serán los de mayor relevancia en el transporte hidrotermal de metales. Estas predicciones deben eso si tomar en cuenta no solo la estabilidad de los complejos, pero también la disponibilidad de ligante. Por ejemplo, los complejos bromurados $AgBr^0$ y $AgBr_2^-$, son más estables que su equivalente con cloro, $AgCl^0$ y $AgCl_2^-$. Sin embargo, fluidos hidrotermales normalmente tienen en el orden de tres veces de magnitud más cloro

que bromo, haciendo a los complejos clorurados de plata potencialmente más importantes en el transporte. La plata forma también complejos bisulfurados muy estables, y fluidos hidrotermales tienen por lo general un contenido importante de sulfuro reducido, solo uno o dos ordenes de magnitud menos que el cloro, sugiriendo que estos complejos pueden ser también importantes agentes de transporte. Complejos del tipo AgCO_3^- (metal blando - ligante duro) son de baja estabilidad y probablemente de poca relevancia en transporte de mena hidrotermal. La debilidad fundamental en la evaluación de potenciales procesos es la falta de datos termodinámicos a alta temperatura y presión. Consecuentemente, el criterio duro-blando, siendo imperfecto, es de todos modos de considerable valor.

Algunos metales como vanadio, cromo, molibdeno y tungsteno forman estables complejos aniónicos (ej. HWO_4^-), pero existen pocos datos termodinámicos de alta temperatura. La formación de thio aniones con sulfuro reducido puede ser otra forma importante de transporte para estos metales (ej. $\text{WO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$). Estos thio- aniones pueden ser también importantes en el transporte de arsénico y antimonio.

En el caso de los metales de transición la secuencia correlacionada de estabilidades de complejos queda modificada fundamentalmente porque la estabilidad de estos se halla influenciado por efectos de campo de los ligantes. En el caso de la primera fila de metales de transición bivalentes, el orden de estabilidad con la mayoría de ligantes es



Excepciones a esta secuencia pueden darse por apareamiento de spin en campos de ligantes fuertes, causando un incremento en la estabilidad de complejos.

Efecto de la Temperatura en la estabilidad de complejos

La temperatura y presión afectan la formación de complejos en direcciones opuestas. Temperatura creciente favorece la formación de complejos, mientras que la presión creciente provoca disociación de complejos metálicos (y pares iónicos) a iones libres en solución. Estos dos efectos opuestos resultan principalmente de la interacción ion-solvente.

Los efectos de temperatura pueden ser ilustrados con resultados experimentales para el caso de los metales divalentes Pb^{2+} y Zn^{2+} con cloro. El efecto de un incremento de temperatura es un aumento fuerte de la estabilidad de complejos (Fig. 21). Por ejemplo, la estabilidad de PbCl^+ se incrementa en el orden de 2.5 ordenes de magnitud con un incremento de temperatura desde los 25°C hasta los 300°C. En el caso de ZnCl^+ , siendo un complejo débil a 25°C, incrementa su estabilidad en seis ordenes de magnitud en el mismo intervalo de temperatura.

Un efecto adicional en complejos que tiene el incremento de temperatura es una tendencia hacia especies de carga y número de coordinación menor, y en este aspecto, la química de estabilidad de complejos se hace más simple. Este cambio queda demostrado en la figura 22 con complejos clorurados de plomo y zinc a 25° y 300°C. A 300°C, hay poco Pb^{2+} libre y no se detecta PbCl_4^{2-} , mientras que en el caso del cloruro de Zn^{2+} , cabe destacar que ZnCl_3^- desaparece previo ZnCl_4^{2-} debido a motivos estequiométricos. La presencia de

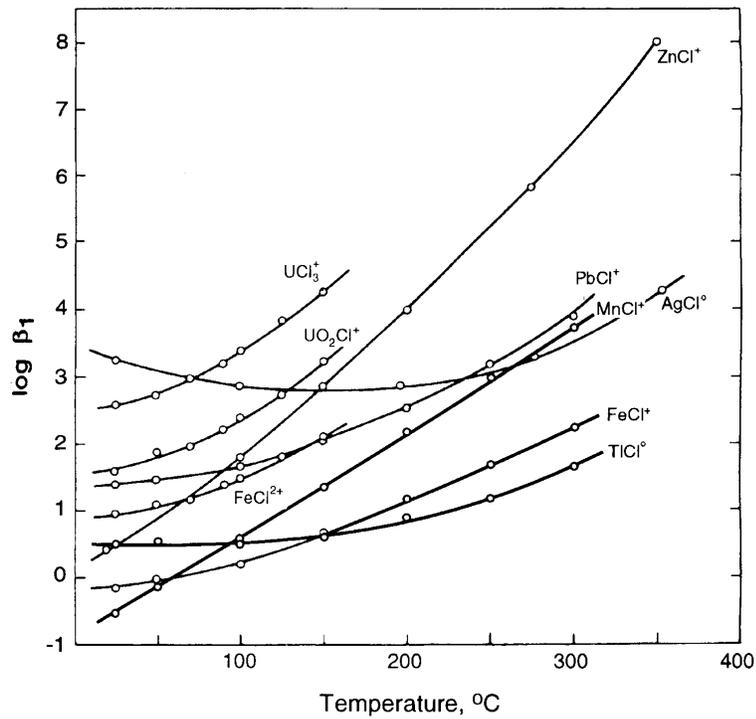


Figura 21. Variación de la constante de equilibrio de formación, β_1 (como $\log \beta_1$), con respecto a temperatura para complejos clorurados simples (tomado de Seward y Barnes, 1997)

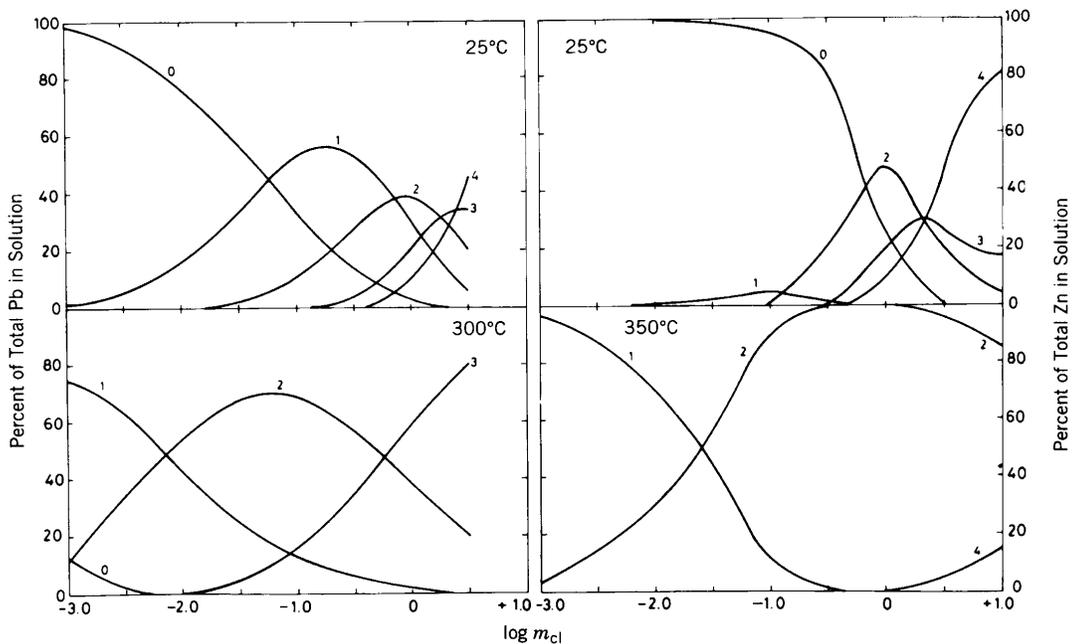


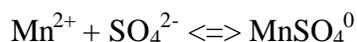
Figura 22. Porcentaje de distribución de complejos acuosos clorurados de Pb^{2+} y Zn^{2+} a diferentes temperaturas (tomado de Seward y Barnes, 1997).

$ZnCl_4^{2-}$ es considerablemente reducido y es indetectable a 350°C. Condiciones similares se dan para Ag^+ y Fe^{2+} (ej. $FeCl^+$ a 25°C es la especie dominante, $FeCl_2^0$ es la especie dominante ya a 200°C).

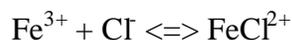
Otro efecto de la temperatura es que las especies poliméricas se hacen progresivamente menos comunes en medida que las especies monómeras se vuelven más estables (ej. HWO_4^- y WO_4^{2-} , en el rango 150° a 290°C predominan por sobre las especies poliméricas).

Efectos de la Presión sobre estabilidad de complejos.

En un solvente, agua, la presión favorece la concentración de especies iónicas. Por ejemplo, para una reacción de asociación simple como



el cambio parcial de volumen molar standard $\Delta V^\circ = +7.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ a 25°C, y la presión entonces favorecerá la disociación de $MnSO_4^0$ a iones acuosos "libres". La formación de iones "libres" está acompañada por una reducción en volumen producto de contracción de los dipolos alrededor de los iones. Un caso similar puede ser mencionado para la reacción



donde un incremento de presión de 1 a 2067 bares a 25°C provoca un fuerte decrecimiento de la estabilidad del complejo $FeCl^{2+}$.

En terminos generales, el efecto de presión de 2 - 3 kbar sobre el equilibrio de la estabilidad de complejos metálicos es bastante pequeño (en ordenes de magnitud) comparado a los grandes cambios asociados a cambios de temperatura, por ejemplo, de 25° a 350°C.

Complejos Sulfurados

Existen especies reducidas de azufre importantes en la formación de complejos durante transporte y precipitación de elementos en ambiente hidrotermal. Los hidrosulfuros o bisulfuros, HS^- , son particularmente efectivos en su rol de transporte de metales en fluidos acuosos en la corteza terrestre.

El ligante HS^- es una base blanda en la clasificación de Lewis, y tiene una tendencia a generar complejos muy estables con metales blandos de la clase "b", cationes como Au^+ y Hg^+ . La hidroquímica del oro en ambientes hidrotermales está dominada por la formación de dos simples complejos hidrosulfurados, $AuHS^0$ y $Au(HS)_2^-$. Estas dos especies, conjuntamente con complejos cianurados $Au(CN)_2^-$, son los complejos de oro inorgánicos más estables conocidos, y son ordenes de magnitud más estables que su equivalente clorado, $Au(Cl)_2^-$.

El complejo $Au(HS)_2^-$ es responsable del transporte de oro en ambientes de baja sulfidización, del tipo epitermal a baja salinidad, condiciones de pH neutras a alcalinas y temperaturas entre 200° y 300°C. Sin embargo, condiciones de pH más bajos (ej. en

ambientes de alta sulfidación), el complejo AuHS^0 pasa a ser la especie dominante. Este mismo complejo jugará un rol importante en la formación de yacimientos mesotermales a temperaturas por sobre los 350°C . A temperaturas más altas, el campo de estabilidad de $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ queda acotada a mayor pH. Por ejemplo, a 370°C , el campo de $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ ocurre sobre $\text{pH} = 9.55$. Por lo tanto, a temperaturas más elevadas, AuHS^0 es el complejo hidrosulfurado dominante en soluciones hidrotermales en equilibrio con roca hoesped. A temperatura y salinidad más alta, la competencia entre complejos de hidrosulfuro y cloruro es aún poco entendido ante la falta de datos termodinámicos de los complejos clorurados.

Los complejos hidrosulfurados son también estables para otros metales. Aquellos de estequiometría similar existen para el cobre [$\text{Cu}(\text{HS})_2^-$ a 25°C] y para plata [AgHS^0 hasta 300°C]. Esto también ocurre con metales como Cd y Zn, pero no hay datos existentes para su corroboración experimental. Otros complejos hidrosulfurados estables han sido identificados para Hg, As, Sb, Pt y Pd, incluso a temperaturas elevadas.

Los complejos hidrosulfurados son evidentemente muy sensibles a cambios de actividad de azufre reducido en el fluido hidrotermal. Descensos de actividad llevará a la precipitación de minerales metálicos, por ejemplo durante ebullición o separación de fases, durante precipitación de minerales de sulfuros, mezcla y oxidación.

Complejos Orgánicos

La participación de complejos orgánicos en procesos hidrotermales puede ser de relevancia en algunos tipos de depositos, sobretudo a temperaturas por debajo de los 250°C . Por ejemplo, hay evidencias de que Zn y Pb en depositos tipo Mississippi Valley son transportados en forma de complejos orgánicos, porque los complejos inorgánicos no son lo suficientemente solubles, solamente proveyendo solubilidades del orden de 0.1 ppm para cada metal. Otro ejemplo es la movilidad del aluminio en cuencas sedimentarias profundas, necesario para diagénesis regional de smectita, cloritización y disolución de feldespato-K, procesos importantes en generación de porosidad secundaria en algunos reservorios de hidrocarburos. Esta movilidad bajo condiciones debilmente acídicas es solo explicable con solubilidades del orden de x00 ppm, factible solamente con complejos orgánicos, en ausencia de vias alternativas con complejos inorgánicos.

Tres condiciones básicas deben darse para que algún complejo orgánico dado sea de relevancia en el transporte de metales. Primero, el ligante orgánico debe encontrarse en concentraciones lo suficientemente altos como para poder proveer el mínimo de solubilidad necesario para el transporte de metales. Segundo, el ligante orgánico debe resistir procesos de degradación a alta temperatura durante extracción y transporte de metales. Tercero, los complejos deben ser lo suficientemente estables como para dar las solubilidades mínimas necesarias a los metales para la generación de un deposito.

La concentración mínima de ligantes orgánicos para transporte efectivo de metales debe ser similar a la concentración mínima del metal para la generación de un deposito (ej. 10 ppm). Algunos aniones orgánicos como el acetato (10.000 ppm máximo), malonato (2.540 ppm máximo) o el oxalato (494 ppm máximo) pueden estar en concentraciones muy por arriba del mínimo necesario, siendo potenciales medios de transporte para metales en algunos

tipos de depositos. Con respecto a la remanencia de ligantes orgánicos ante procesos de degradación, tres son los procesos principales que la provocan, oxidación, desproporcionamiento termal y digestión bacterial (este último importante bajomlos 80°C). En un fluido hidrotermal reducido, el desproporcionamiento termal es el proceso que más limita la duración de ligantes orgánicos, pero estudios experimentales indican que la vida media de estos es lo suficientemente largo como para ser importantes medios de transporte de metales. La presencia de oxidación acelera la degradación de ligantes orgánicos, sobretodo en la presencia de minerales como magnetita, hematita o montmorillonita férrica. La digestión bacteriana es de poca relevancia en ambientes hidrotermales debido a su baja temperatura (< 80°C).

La estabilidad de complejos orgánicos es pobremente conocido, sobretodo a temperaturas por sobre los 100°C. Algunos datos de uso actual son la secuencia de estabilidad de complejos carboxisilados, $Al > Pb > Zn > Fe^{2+}$.

Concentraciones Mínimas de Metales en Soluciones Hidrotermales

Al desarrollar y evaluar modelos y conceptos de generación de mena, es importante tener en consideración el mínimo de concentración de metales y de otro componentes, necesario para transporte efectivo y depositación de concentraciones de mena de interes. Existen variadas aproximaciones para estimar estos valores, ninguno totalmente satisfactorio. Uno de ellos se basa en las evidencias de los rangos de concentración presentes durante la formación del deposito en cuestion. Tal evidencia incluye análisis de inclusiones fluidas y de fluidos geotermales en campos termales actuales, y calculos termodinámicos cuantitativos de solubilidad de metales en las condiciones de formación. La figura 23 muestra una compilación de estas concentraciones para menas que han precipitado en seis clases generales de depositos de mena. El mínimo de concentración esta estimado al orden de magnitud más cercano justo por debajo de las concentraciones conocidas de transporte.

Para los metales base la figura 23 muestra que 10 ppm de los principales metales base es el mínimo para depositos del tipo Mississippi Valley, tipo-pórfido y tipo-skarn. En el caso del oro en yacimientos de veta, esta concentración es tan baja como 1 ppb, y para la plata, del orden de 10 ppb. Otros ejemplos y más detalles pueden ser consulados en Seward y Barnes (1997).

Mecanismos de depositación

La depositación de mena bajo los 250°C ocurre normalmente como relleno de fractura abierta. A temperaturas y presiones más altas, las rocas son menos permeables y la depositación de metales ocurre más comunmente en forma de reemplazos. Este proceso provoca la disolución de roca huesped con inmediata precipitación de minerales secundarios en reacciones interdependientes ya sea por consideraciones estequiométricas o volumétricas. Existen muchas reacciones de potencial relevancia en este proceso, con texturas depositacionales características, involucrando a variados tipos de roca huesped y minerales secundarios. Sin embargo, hay pocos estudios realizados y publicados con respecto a este tema. El caso más investigado es el reemplazo de rocas carbonatadas por

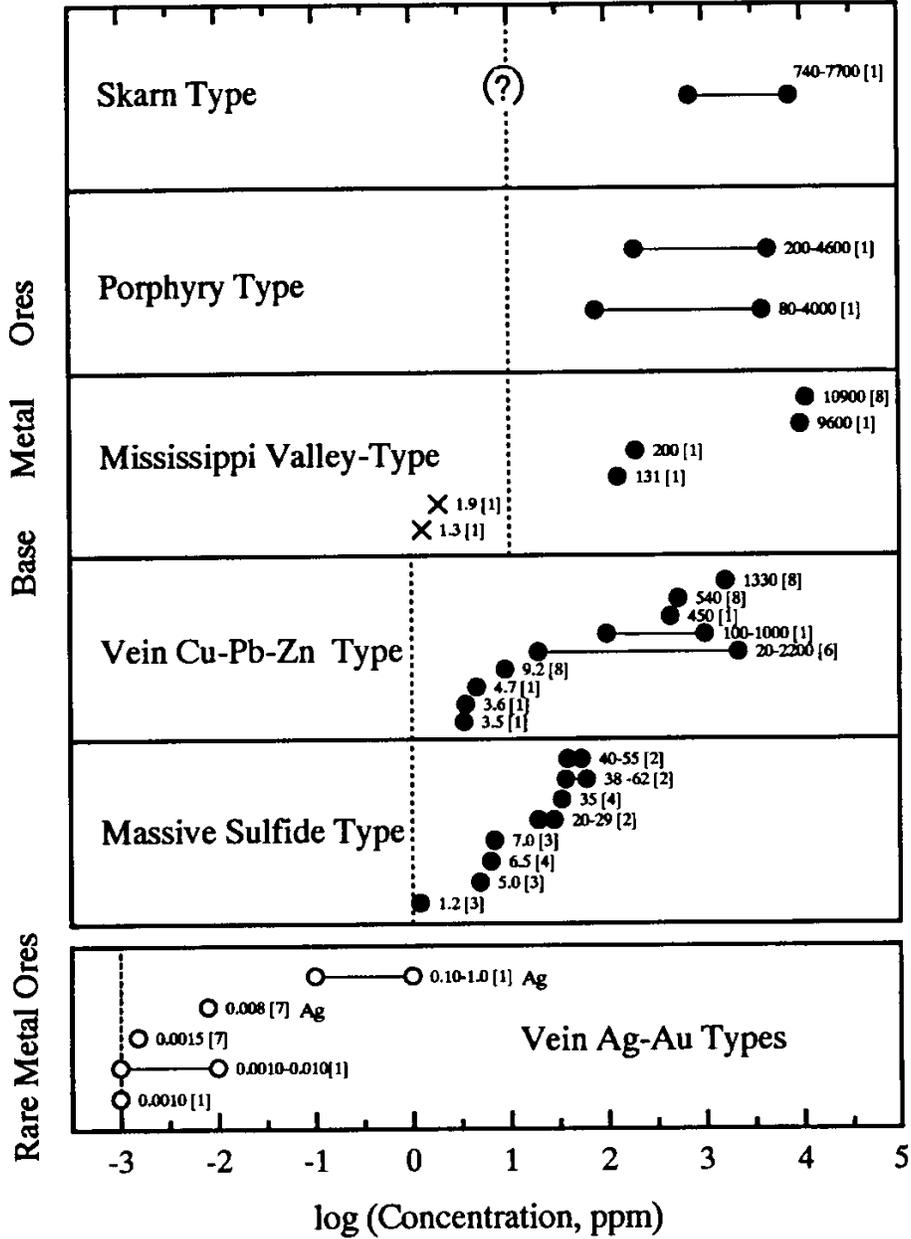
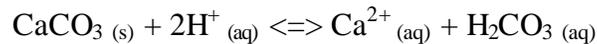


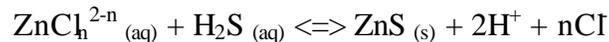
Figura 23. Concentraciones en soluciones hidrotermales formadoras de mena de los metales dominantes en cinco tipos de depositos, basado en concentraciones de inclusiones fluidas o de fluidos geotermales, o de calculos termodinámicos bajo condiciones de saturación. Los datos representan las concentraciones dominantes de soluciones de mena para Cu, Pb y Zn (puntos negros) o para Ag, Au y Hg (puntos abiertos) y para concentraciones no formadoras de mena (x). Segmentos de línea entre puntos indican posibles rangos de concentracion (tomado de Seward y Barnes, 1997).

sulfuros. Existen al menos tres tipos de reacciones efectivas en el reemplazo de carbonatos por sulfuros.

Neutralización ácida : varios metales son transportados como complejos clorurados, sobretodo en fluidos de baja concentración de H_2S y de pH débil a moderadamente ácido. Si el pH del fluido es suficientemente bajo como para digerir a la roca huesped carbonatada mediante la reacción



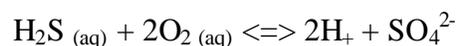
entonces el incremento de pH asociado puede provocar precipitación de sulfuros



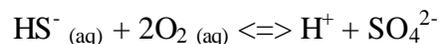
Por ejemplo, con el buffer de pH caolinita + montmorillonita + cuarzo, una solución clorurada a 250° - 350°C, al entrar en contacto con marmol, reemplaza la calcita con esfalerita, pirita y pirrotina. Este tipo de reemplazo provoca disminución de volumen de la roca huesped carbonatada ya que la reacción de digestión es más activa y dominante que la reacción de reemplazo. Evidencia de esto es un incremento de porosidad, desarrollo de una textura arenosa en los carbonatos restantes y/o adelgazamiento de la sección estratigráfica.

Donde neutralización ácida es la causa principal de precipitación de metales, la mineralización ocurre en el momento en que los fluidos entran en contacto con carbonatos, ya que la reacción de digestión es muy rápida. Por ejemplo, tal punto podría ocurrir donde un fluido hidrotermal pasa de una roca silicificada a una carbonatada.

Oxidación : cuando los metales son transportados como complejos bisulfurados, procesos de oxidación pueden causar la precipitación de sulfuros. Pueden también causar la acidificación del medio y digestión de carbonatos por reacciones como

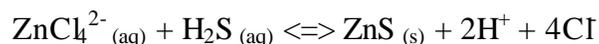


y



Estos procesos debieran ser más eficientes con aquellos metales que forman complejos bisulfurados (clase "b", blandos), tales como Ag, Au, Hg y Tl.

Reemplazo asociado a gradientes de temperatura : el descenso de temperatura es particularmente efectivo en la depositación de metales transportados como complejos clorurados (fluidos neutros a levemente acídicos con bajas concentraciones de H_2S y HS^-) debido a la fuerte dependencia de la estabilidad de complejos con respecto a temperatura (Fig. 21). Durante enfriamiento la solubilidad de los metales disminuye y protones son liberados a solución (incrementa acidez) producto de reacciones tales como



en roca carbonatada, el incremento de acidez provocará digestión de carbonatos.

Limitaciones volumétricas para reemplazo

Reemplazo de minerales requiere un transporte de masa de los componentes de la roca huésped fuera del sistema, y de componentes arrivados hacia el sistema. La velocidad de estos procesos depende de los mecanismos de transporte. En principio, los componentes podrían ser transportados por difusión sólida o líquida o por flujo de soluciones. Sin embargo, la velocidad de difusión, ya sea sólida o líquida, es demasiado lenta dentro de los rangos de temperatura y tiempo conocidos para muchos depósitos. De esta forma, flujo de soluciones es el mecanismo más viable, suplementado por difusiones a nivel local.

Para que el flujo de soluciones sea efectivo, acceso a fracturas y poros debe ocurrir en todo el cuerpo de mena. Esto significa que el proceso de mineralización sería detenido de rellenarse la permeabilidad del sistema. Consecuentemente, el proceso de reemplazo solo persistirá si las reacciones de reemplazo llevan asociadas un cambio negativo de volumen molar entre los minerales originales de la roca huésped y la nueva asociación de minerales precipitados. Por ejemplo, calculos volumétricos indican que el reemplazo de calcita por hedenbergita, andradita y sulfuros es factible, tal como se observa comúnmente en depósitos de skarn. Por otra parte, es poco probable el reemplazo de magnetita, ilmenita, hematita por sulfuros, ya que el cambio volumétrico implicaría un aumento neto de volumen, tendiendo a rellenar y cerrar la permeabilidad del sistema.

Referencias

- Barnes, H.L. y Czamanske, G.K. (1967). Solubilities and Transport of Ore Minerals. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Primera Edición, Hubert L. Barnes (ed.), Holt, Rinehart and Winston Inc. Publication, 334-381.
- Barton, P.B. y Skinner, B.J. (1979). Sulfide Mineral Stabilities. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Segunda Edición, Hubert L. Barnes (ed.), Wiley Interscience Publication, 278-403.
- Borrok, D., Kesler, S.E. y Vogel, M.S. (1999). Sulfide Minerals in Intrusive and Volcanic Rocks of the Bingham-Park City Belt, Utah. *Economic Geologist*, 94, No 8, 1213-1230.
- Burnham, C.W. y Ohmoto, H. (1980). Late-Stage Processes of Felsic Magmatism. *Mining Geology Special Issue*, No. 8, 1-11.
- Candela, P.A. (1994). Combined chemical and physical model for plutonic devolatilization: A non-Rayleigh fractionation algorithm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2157-2167.
- Corbett, G.J. y Leach, T.M. (1998). Southwest Pacific Rim Gold-Copper Systems : Structure, Alteration, and Mineralization. *Society of Economic Geologist, Special Publication Number 6*, 237 pp.
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D. y Newberry, R.J. (1981). Skarn Deposits. *Economic Geology*, 75th Anniversary Volume, 317-391.
- Giggenbach, W.F. (1997). The Origin and Evolution of Fluids in Magmatic-Hydrothermal Systems. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Tercera Edición, Hubert L. Barnes (ed.), John Wiley and Sons Inc. Publication, 737-796.

- Hemley, J.J. y Jones, W.R. (1964). Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. *Economic Geology*, 64, 538-569.
- Hendry, D.A.F., Chivas, A.R., Long, J.V.P. and Reed, S.J.B. (1985). Chemical differences between minerals from mineralizing and barren intrusions from some North American porphyry copper deposits. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 89, 317-329.
- Meinert, L.D. (1992). Igneous Petrogenesis and Skarn Deposits. En: *Mineral Deposit Modelling: Geological Association of Canada, Special Paper 40*, 569-583.
- Meyer, C. y Hemley, J.J. (1967). Wall Rock Alteration. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, Primera Edición*, Hubert L. Barnes (ed.), Holt, Rinehart and Winston Inc. Publication, 166-235.
- Reed, M.H. (1997). Hydrothermal Alteration and Its Relationship to Ore Fluid Composition. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, Tercera Edición*, Hubert L. Barnes (ed.), John Wiley and Sons Inc. Publication, 303-366.
- Rose, A.W. y Burt, D.M. (1979). Hydrothermal Alteration. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, Segunda Edición*, Hubert L. Barnes (ed.), Wiley Interscience Publication, 173-235.
- Seward, T.M. y Barnes, H.L. (1997). Metal Transport by Hydrothermal Ore Fluids. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, Tercera Edición*, Hubert L. Barnes (ed.), John Wiley and Sons Inc. Publication, 435-486.
- Titley, S.R. (1992). Characteristics of Porphyry Copper Occurrence in the American Southwest. En: *Mineral Deposit Modelling: Geological Association of Canada, Special Paper 40*, 433-464.
- Vaughan, D.J. y Craig, J.R. (1997). Sulfide Ore Mineral Stabilities, Morphologies, and Intergrowth Textures. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, Tercera Edición*, Hubert L. Barnes (ed.), John Wiley and Sons Inc. Publication, 367-435.

MODELOS DE DEPOSITOS MINERALES

INTRODUCCIÓN

Los depositos minerales son el producto de procesos geológicos concentradores ya sea endógenos o exógenos a los cuales se asocia fraccionamiento geoquímico. Entre estos procesos destacan los magmáticos, magmáticos hidrotermales, hidrotermales, volcanogénicos exhalativos, sedimentario exhalativos, metamórficos y sedimentarios.

Para la generación de un deposito mineral se requiere de un origen de los elementos y de una serie de procesos que conduzcan a la concentración de ellos. Estos procesos pueden ser bastante variados para distintos tipos de depositos, la comprensión de ellos de vital importancia para la determinación de criterios de exploración.

Los procesos geológicos que puedan haber ocurrido en algún momento del tiempo y espacio están sujetos al ambiente tectónico en el cual ocurrieron. La figura 24 presenta un resumen de los distintos ambientes geológicos en los cuales pueden ocurrir procesos geológicos conducentes a la formación de un deposito mineral. En ella se reconocen ambientes de Rifting Continental, de Colisión Corteza Continental – Corteza Oceánica, de Colisión Corteza Oceánica – Oceánica, de Rifting Oceánico y de Colisión Continente – Continente. Cada uno de estos ambientes tiene sus propias características magmáticas, metamórficas y sedimentarias y serán más o menos propicios para la generación de ciertos tipos de depositos minerales específicos según ambiente. Por otra parte, considerando el rol fundamental que juega el agua en la mayoría de los procesos de mineralización, la fuente de agua será también fundamental y característico de cada ambiente tectónico (Fig. 24). La proveniencia de agua puede ser magmática, meteórica, oceánica, sedimentaria (aguas connatas) y metamórfica (deshidratación de minerales hidratados o bombeo tectónico), variando el tipo y abundancia de estos según su ambiente tectónico (Fig. 24).

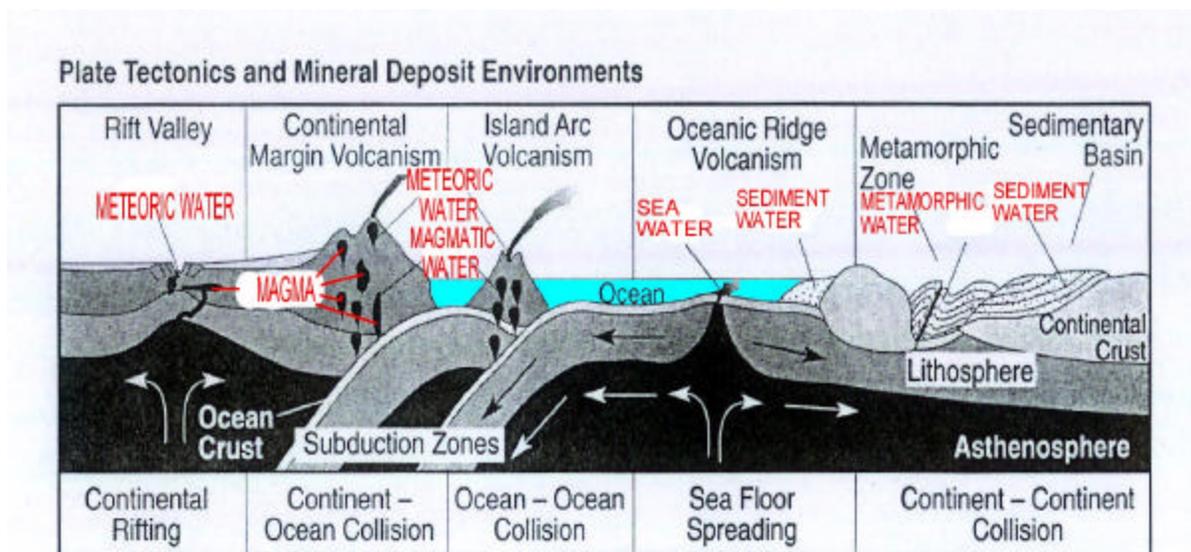


Figura 24. Tectónica de placas y ambientes de formación de depositos para zonas de Rifting Continental, Colisión corteza oceánica - continental, Colisión corteza oceánica - oceánica, Expansión de fondo oceánico y dorsales, y Colisión corteza continental - continental. Fuentes y tipos de agua para cada ambiente (basado en S.E. Kesler).

La composición de magmas juega también un rol importante sobre el tipo de mineralización asociada, donde la composición de magmas es función en gran medida del ambiente tectónico en el cual es generado. Se entiende por magma a un sistema multicomponente de sustancias en estado líquido, sólido y gaseoso. La fase líquida es la más predominante, constituida principalmente por soluciones aluminosilicatadas, acompañadas de iones libres como Na, Ca, K, Mg entre otros. La fase sólida se conforma de olivinos, piroxenos plagioclasas y otros, diseminados en el líquido. La fase gaseosa está compuesta principalmente por agua y cantidades menores de CO₂, HF, HCl, SO₂, H₂BO₃, etc. De acuerdo a contenidos de alcalis (Na₂O + K₂O) y de sílice (SiO₂) se clasifican los magmas en tres grandes grupos, Toleítico, Calcoalcalino y Alcalino, y estos campos son a su vez subdivididos según campos composicionales menores (ej. Fig. 25).

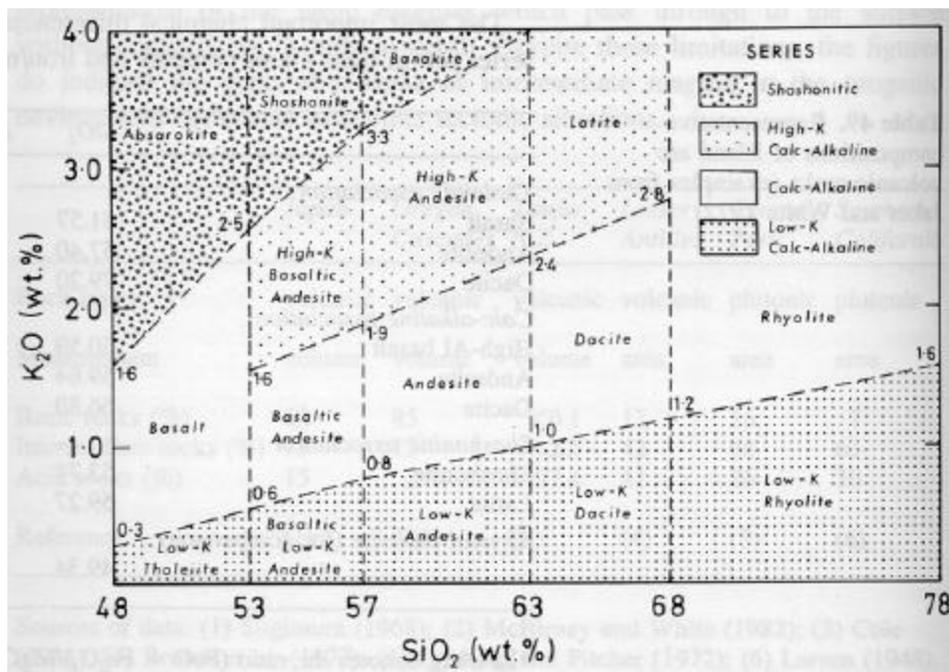


Figura 25. Clasificación de magmas en función de contenidos de SiO₂ versus contenidos de K₂O. Notar campos Toleítico (inferior), Calcoalcalino (intermedio) y Alcalino (superior).

- i) Magmas Toleíticos representan principalmente lavas basálticas en centros de expansión oceánico o dorsales o en arcos insulares juvenes. En estos ambientes ocurre fraccionamiento entre basaltos, andesitas – basálticas y en menor proporción riolitas. Estos magmas son generalmente bajos en K, con un contenido promedio de sílice del orden de 53%. Yacimientos asociados a este tipo de magmatismo son los de cromita – platinoideos (PGM), Bushveld, Sudáfrica, yacimientos de pirrotina – pentlandita – calcopirita, Sudbury, Ontario, yacimientos de magnetita – ilmenita – (vanaditina), Lago Stanford, EEUU, entre otros.
- ii) Magmas Calcoalcalinos ocurren en zonas de subducción, en arcos insulares maduros y en los márgenes continentales, con rocas de composición desde gabro a granito (basalto a riolita). En el caso de arcos insulares dominan las rocas volcánicas, principalmente de composición andesítica (SiO₂ del orden de 59%).

Estos magmas son derivados de la fusión parcial de la cuña del manto y en menor medida corteza oceánica, con poca interacción ascendente. En el caso de arcos continentales las rocas tienden a una composición más silicea, andesitas, dacitas y riolitas y sus equivalentes intrusivos. Son derivados de fusión parcial de la cuña del manto y en menor medida corteza oceánica, con mayor o menor interacción y asimilación de corteza continental inferior. Yacimientos asociados a este tipo de magmatismo son pórfidos cupríferos, skarns, estratoligados, epitermales, entre otros.

- iii) Magmas Alcalinos se dan en zonas de rifting intracontinental, en las zonas de fallas transformacionales y en los trasarcos magmáticos de los margenes continentales. Se fraccionan en shoshonitas (zonas orogénicas) y sienitas (zonas cratónicas). Son rocas bajas en SiO_2 respecto a $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ alto. A este tipo de magma se asocian rocas peralcalinas en zonas cratónicas, kimberlitas y lamprófiro (a los cuales se pueden asociar diamantes) y carbonatitas. Yacimientos asociados a este tipo de magmatismo son apatito – magnetita, Sokli, Finlandia, apatito – titanita, Lozovero, Rusia, magnetita – apatito – actinolita, Kiruna, Suecia, casiterita – wolframita, Jos, Nigeria y diamantes, Sudáfrica, entre otros.

El mecanismo y profundidad de emplazamiento de magmas juega también un rol en el potencial de generación de un depósito mineral, tema a discutirse más adelante. Las profundidades de emplazamiento pueden clasificarse en grandes términos como Abisal (5 – 15 Km), Hipabisal (2 – 5 Km) y Subsuperficial (1 – 2 Km).

MODELOS DE DEPOSITOS

Un modelo consiste en el intento de describir y explicar el comportamiento de un proceso (natural) en términos de parámetros medibles en su estado final. En el caso de geología lo que se observa y estudia es el resultado final. Por lo tanto un modelo puede ser visto como una función $f(x_n)$, donde $x_1 \dots x_n$ representan parámetros como temperatura, presión, litología, fuente de agua, permeabilidad, Eh, pH, $f\text{O}_2$, $f\text{S}_2$, ambiente tectónico, etc. Siendo la cantidad de parámetros involucrados extremadamente grande y de compleja medición, muchas veces producto de interpretaciones subjetivas, el desarrollo de un modelo geológico de depósito es sujeto a una enorme gama de incertidumbres, sin mencionar la variabilidad de los sistemas naturales que hacen en cada caso estudiado un caso particular. De esta forma, un modelo geológico de depósito no es más que la generalización y aproximación de una variada cantidad de casos particulares. Esto es necesario para el manejo de modelos conceptuales aplicados en exploraciones, pero implica que el geólogo de exploraciones debe ser de mente muy abierta y debe manejar conocimiento de procesos particulares independiente de los modelos de depósito generales.

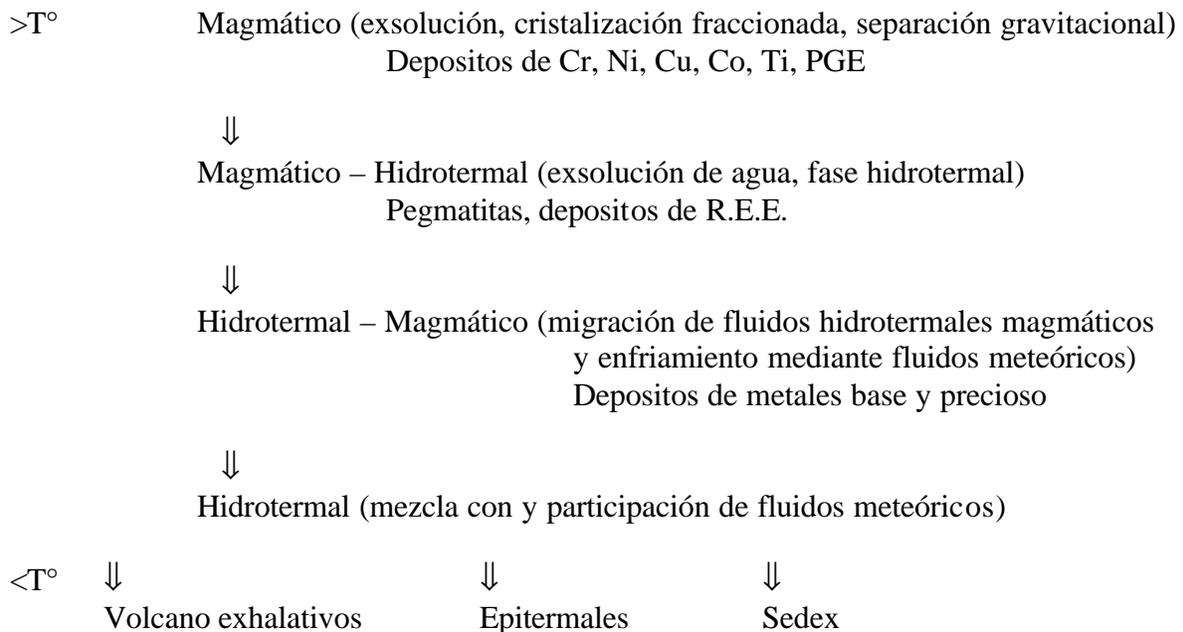
El estudio de depósitos minerales y su modelamiento queda comprendido dentro de Metalogénesis, parte de las ciencias geológicas dedicadas a la investigación de los procesos que llevan a la formación de yacimientos de minerales metálicos de mena, su relación tiempo-espacio con la evolución geológica-tectónica de su lugar de ocurrencia y todos aquellos parámetros involucrados (modelamiento). La relación espacial entre depósitos minerales define provincias metalogénicas, la relación temporal entre depósitos minerales define

épocas metalogénicas. Cabe destacar que el significado original de la palabra metalogénesis proviene de la raíz griega “Metalon”, palabra que significa hoyo en la tierra, termino para referirse a una mina de lo que fuera. Luego una provincia metalogénica no era más que una zona con un número significativo de minas. Por supuesto que el significado de la palabra metalogénesis ha evolucionado mucho hasta la fecha.

PROCESOS GENERADORES DE YACIMIENTOS

A continuación se presenta un cuadro resumen con los principales procesos generales asociados a la formación de yacimientos minerales metálicos. Se distinguen tres grandes categorías, procesos ígneos – hidrotermales, procesos metamórficos y procesos sedimentarios.

Procesos ígneos - hidrotermales



Procesos Metamórficos

- Zonas de Falla (cizalle) y Bombeo Tectónico
- Metasomatismo (migración de fluidos durante metamorfismo)

Procesos Sedimentarios

- Erosión selectiva, migración química, migración física
- Procesos concentradores mecánicos

SISTEMAS DEL TIPO PÓRFIDO COBRE

Generalidades

Los depósitos del tipo pórfido cuprífero comprenden yacimientos de gran volumen de mineralización primaria de sulfuros de cobre-ferro y hierro, en general hospedados y directamente asociados a cuerpos intrusivos porfíricos, pero en ningún caso estrictamente restringidos a roca intrusiva. Estos yacimientos están asociados a arcos magmáticos de margenes continentales y a magmatismo calcoalcalino de composición intermedia. La roca huésped es típicamente granodiorita, cuarzo-monzonita y pórfido andesítico, asociado a sistemas intrusivos multifaséticos y comunmente relacionado con etapas tardías de la evolución magmática. La mineralización ocurre en forma diseminada, en vetillas y enjambres de vetillas (stockwork), en columnas de brecha y también como rellenos. Los cuerpos de pórfido cuprífero tienden a ser grandes (cientos a miles de metros de diametro), de forma concentrica a elongada, con contornos regulares a irregulares en planta. En secciones verticales estos yacimientos tienen forma tubular o de embudo (muela), con ejes casi verticales. Normalmente se observa mayor diseminación horizontal que vertical, hasta 6 Km².

La figura 26 muestra un modelo idealizado para pórfido cuprífero basado en San Manuel /Kalamazoo, mostrando la clásica zonación de alteración, mineralización y estilos de mineralización. Cabe destacar que este modelo está basado en la reconstrucción de un depósito volcado y cortado por una zona de falla (falla San Manuel), que es un modelo esquemático y que representa la foto del resultado final de una larga evolución de procesos magmáticos e hidrotermales.

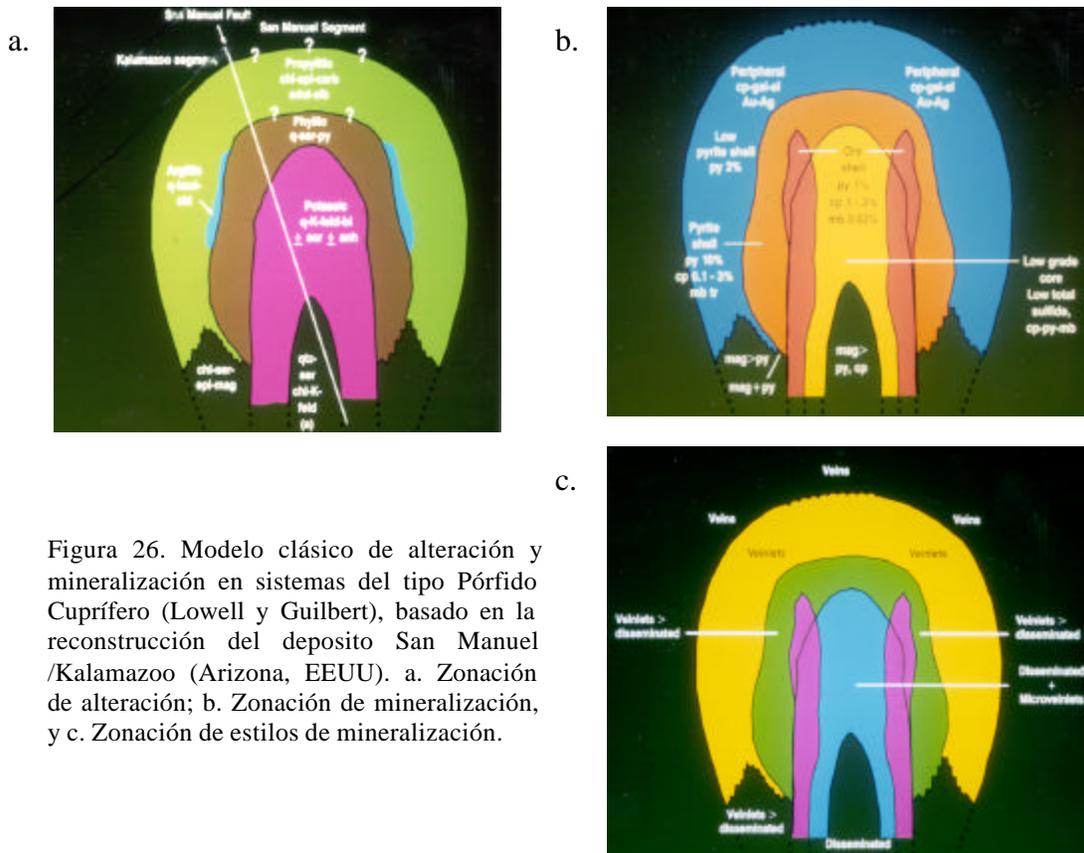


Figura 26. Modelo clásico de alteración y mineralización en sistemas del tipo Pórfido Cuprífero (Lowell y Guilbert), basado en la reconstrucción del depósito San Manuel /Kalamazoo (Arizona, EEUU). a. Zonación de alteración; b. Zonación de mineralización, y c. Zonación de estilos de mineralización.

La mineralogía primaria de los pórfidos cupríferos consiste principalmente en pirita y calcopirita (aprox. 90% de los sulfuros), con menor bornita, enargita, tetrahederita y trazas de molibdenita y esfalerita. La mineralogía supérgena consiste principalmente en calcosina y covelina (enriquecimiento) y en minerales oxidados de cobre como malaquita, crisocola, atacamita, copper Wad y copper Pitch entre otros (zona oxidada).

La alteración hidrotermal es normalmente zonada, pero de acuerdo a lo discutido previamente en estos apuntes, los tipos de alteración son también dependientes del tipo de roca huésped. Siendo esto el caso, la zonación ideal muchas veces no ocurre. En el caso del modelo ideal, existe un núcleo de alteración potásica, sobrepuesto un halo de alteración fílica con bordes laterales de alteración argílica y un halo externo de alteración propilítica.

En la zona de alteración potásica (biotita y/o feldespato potásico) se observa del orden de un 1% de pirita, con una razón pirita/calcopirita del orden de 3/1. Se observa también magnetita, anhidrita y en algunos casos mineralización económica de molibdenita asociada con vetillas de cuarzo. En la zona de alteración fílica (sericita – cuarzo) se observa del orden de 10% de pirita, con una razón pirita/calcopirita de 12/1 y menor mineralización de molibdenita, bornita, calcosina, esfalerita, galena, enargita, tetrahederita, entre otros. La mayor concentración de mineralización cuprífera primaria ocurre normalmente entre la zona de alteración potásica y la zona de alteración fílica. La zona de alteración argílica (caolinita – cuarzo) aparece en forma lateral a la zona de alteración fílica, no siempre presente. En esta zona domina la pirita, con una razón pirita/calcopirita del orden de 23/1. En menor proporción pueden ocurrir bornita, molibdenita, tetrahederita, esfalerita, galena, enargita, calcosina, entre otros. La zona de alteración propilítica (epidota-clorita-pirita-calcita) representa el halo más externo, con mineralización de magnetita, hematita, menor galena, esfalerita. Externo a la zona propilítica ocurre normalmente un anillo con mineralización en vetas de esfalerita, galena, calcopirita, oro, plata y pirita. En algunos sistemas de pórfido cuprífero se reconoce en su zona superior alta o periférica zonas de alteración argílica avanzada, caracterizadas por alunita – cuarzo de textura oquerosa y mineralización con enargita, pirita y menor oro y plata.

En el caso de sistemas de pórfido cuprífero expuestos a procesos de alteración supérgena en ambientes áridos ocurren procesos de enriquecimiento secundario, superpuestos a la mineralización y alteración primaria. El perfil de alteración/ mineralización descendente desde superficie corresponde a una zona lixiviada, con abundantes óxidos e hidróxidos de hierro, arcillas y cuarzo, con valores de Cu normalmente por debajo del 0.1-0.2%. Esta zona alcanza profundidades de 20 a 25 m, en algunos casos hasta 400 m. Le sigue en profundidad una zona oxidada con óxidos e hidróxidos de hierro y mineralización oxidada de cobre (crisocola, malaquita, atacamita, antlerita, brochantita, copper pitch y wad, etc.), con leyes que pueden superar el 1%. Esta zona ocurre normalmente entre los 25 a 50 m, bastante variable en todo caso. La zona más profunda corresponde a la de enriquecimiento secundario, con mineralización principalmente de calcosina y covelina, con leyes entre 1 y 2% Cu. Esta zona ocurre normalmente bajo los 50 metros, alcanzando espesores en algunos casos de hasta 200 m.

Procesos de formación de un sistema del tipo pórfido cuprífero

Los sistemas del tipo pórfido cuprífero son sin ninguna duda de origen netamente magmático – hidrotermal, asociados al emplazamiento multifase de rocas intrusivas de composición intermedia (Fig. 27). En muchos casos puede existir un control estructural tanto del emplazamiento de rocas ígneas como de la circulación de fluidos hidrotermales y mineralización. Teniendo en cuenta esta relación directa entre magmatismo y la generación de yacimientos del tipo pórfido cuprífero, es conveniente entender los procesos genéticos desde el momento en que se particiona la fase hidrotermal desde un magma en cristalización en adelante.

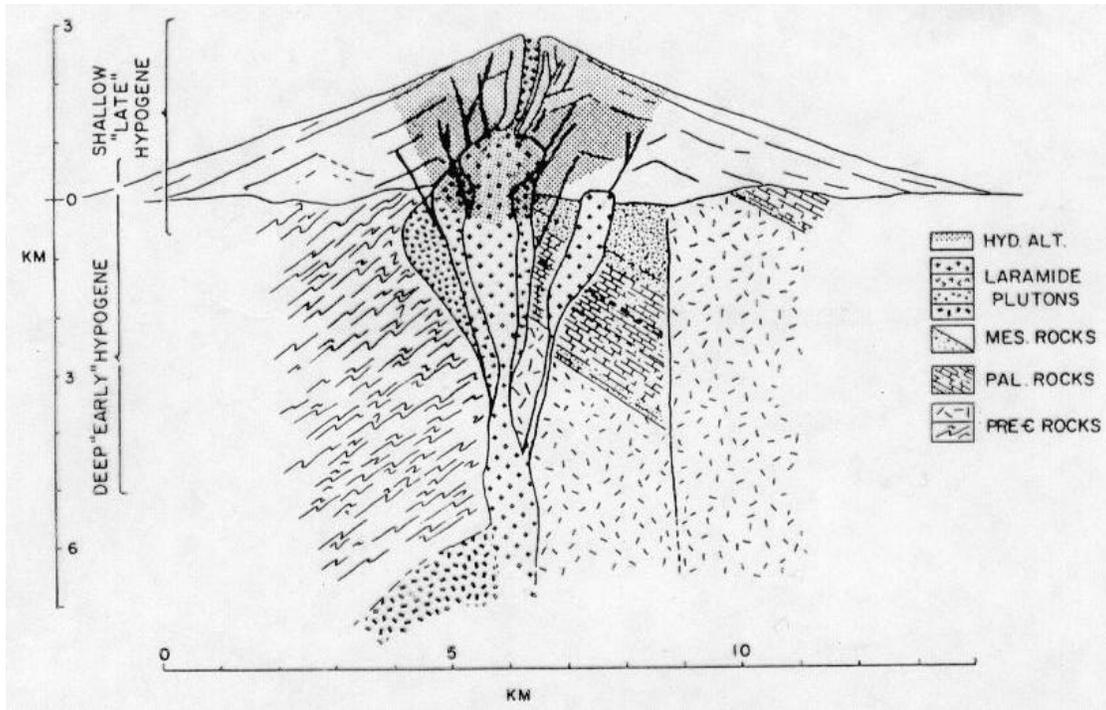


Figura 27. Modelo esquemático de sistema del tipo pórfido cuprífero, basado en sistemas de pórfido del Suroeste de EEUU. En la figura se muestra un sistema intrusivo multifasético y el desarrollo de alteración hidrotermal en su parte superior hasta superficie, asociado a un ambiente estrato volcán (de Tittley, 1993).

En capítulos previos de este apunte se discutieron los procesos de partición de la fase hidrotermal desde un magma en cristalización, principalmente via mecanismos de segunda ebullición. El proceso de segunda ebullición ocurre invariablemente en algún momento de la evolución de un sistema multifase intrusivo, pudiendo ser de mayor o menor intensidad, volumen y velocidad. En el caso de magmas silicatados la incorporación de metales a los minerales formadores de roca ocurre a nivel de retículo cristalino (bajos contenidos; Hendry et al, 1985) o como cristalización de sulfuros en forma de microinclusiones en los minerales formadores de roca (Kesler, com. ver.). Bajo condiciones normales, una roca andesítica calcoalcalina tendrá valores de contenido de cobre entre 20 y 100 ppm. La cristalización de sulfuros por otra parte es dependiente del contenido de SiO_2 del magma, directamente proporcional a mayores concentraciones de SiO_2 (Kesler, com. ver.). De esta forma un magma félsico no tiene mayores posibilidades de generar mineralización metálica. El secuestro de metales desde un magma por parte de la separación de una fase

hidrotermal debe ocurrir antes de la cristalización de sulfuros, indicando la necesidad de magmas más máficos como fuente de metales. La separación de la fase hidrotermal durante segunda ebullición será la encargada de secuestrar metales desde el magma previo a su incorporación a los minerales formadores de roca. La fase hidrotermal consiste fundamentalmente en una hidrosalmuera y una fase vapor, particionándose metales a la hidrosalmuera principalmente en forma de complejos clorurados (Candela, 1994) y a la fase vapor (Heinrich et al., 1999; Lehmann et al., 2000). A la fecha no existen datos que indiquen la profundidad dentro del sistema magmático interconectado de la zona donde ocurre la segunda ebullición y separación masiva de la fase hidrotermal, pero diversos modelos coinciden en profundidades del orden de 5 a 6 Km. Temas más específicos como la partición de Cu y Mo desde el magma y el transporte de ellos en la hidrosalmuera a través del magma están tratados con más detalle en Candela (1994; incluido con apuntes).

Separada la fase hidrotermal está ascendería por medio del mismo sistema magmático hasta profundidades del orden de 2 a 2.5 Km. Tanto el ascenso como la acumulación/dispersión de fluidos hidrotermales estará controlado por condiciones de permeabilidad tanto primaria como secundaria. Cabe destacar que en etapas tempranas de intrusión subvolcánica el contraste de temperatura entre intrusión y roca huésped es grande, comportándose la roca huésped inicialmente en forma frágil. En la medida que la roca huésped es afectada por sucesivas intrusiones la temperatura asciende, provocando una anomalía isotérmica y desplazándose de esta forma las isotermas hacia superficie. El límite de la isoterma 400° C marca en buena medida la zona de transición entre roca frágil y roca dúctil (Fournier, 1999). De esta forma, la transición frágil/dúctil queda cercana a superficie. Esta transición constituye también una barrera impermeable, capaz de contener y acumular fluidos hidrotermales, ubicándose normalmente en la zona apical del sistema intrusivo relacionado (Fig. 28). Para mayores detalles en este tema se hace referencia a Fournier, 1999 (incluido en apuntes).

La acumulación y concentración de fluidos hidrotermales magmáticos ocurre por debajo del límite transicional dúctil-frágil, con un consiguiente aumento progresivo de la presión de vapor del sistema. Esta, cuando logre superar la presión confinante, llevará a procesos de brechización hidrotermal. Disminuida la presión de vapor el sistema tiende a sellarse y nuevamente ocurre acumulación. Esto implica entonces procesos periódicos y repetitivos en el tiempo (ej. Fournier, 1999). Por otra parte, en la zona superior de carácter frágil, producto de la anomalía termal asociada al sistema intrusivo, se produce una circulación en celdas convectivas de aguas meteóricas. Estas juegan un rol fundamental en el rápido enfriamiento del sistema. El enfriamiento progresivo del sistema llevarán a un eventual descenso de la temperatura de las rocas huéspedes del pórfido cuprífero, sobretodo en la zona de transición dúctil-frágil. Esto provoca un cambio en el carácter reológico de la roca. Diaclasamiento y comportamiento frágil permitirán, canalizarán y concentrarán el paso de fluidos hidrotermales magmáticos (vetillas de corte recto, vetas), aumentando en gran medida la razón agua/roca, permitiendo mezcla parcial con aguas meteóricas y enfriamiento progresivamente más rápido. Desde este punto en adelante el sistema se retroalimenta, enfriamiento progresivo significa comportamiento reológico progresivamente más frágil, aumento progresivo de fracturamiento y permeabilidad e incremento de razón agua/roca, conjuntamente con enfriamiento mayor. De esta forma se puede reconstruir la evolución magmática-hidrotermal de un sistema pórfido como un conjunto de procesos evolutivos

estabilidad de sulfuros y transporte y precipitación de metales, tanto las etapas de alteración como mineralización encajan dentro de la evolución global del sistema.

Las variaciones y complicaciones a este modelo por cierto son muchas. El hecho de que estos sistemas están asociados a procesos magmáticos multifacéticos, implica que pueden repetirse varios eventos, uno sobre otro durante toda la vida magmática del sistema intrusivo, por cierto de mucho mayor duración que el caso de un pórfido cuprífero (ej. 10 Ma versus 0.2 a 0.5 Ma, respectivamente). Por otra parte, desarrollo de mega brechas hidrotermales, por ejemplo diatremas en ambiente volcánico, cambian las condiciones de permeabilidad en la zona de transición, sirviendo como canales de permeabilidad a los fluidos hidrotermales y permitiendo un ascenso a niveles más epizonales para desarrollo de alteración y mineralización. Estos son solo algunos ejemplos de casos particulares, pudiendo existir toda una gama de otros casos.

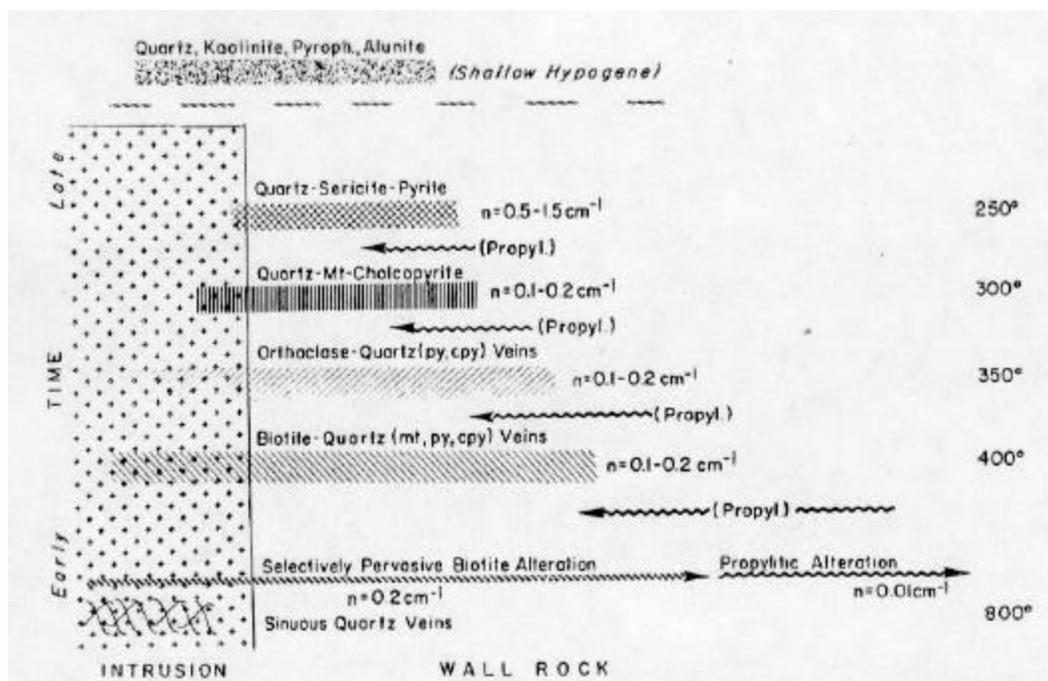


Figura 29. Evolución paragenética de alteración hidrotermal en sistemas del tipo pórfido cuprífero, desde alta temperatura y alteración progradada, a rangos de temperatura progresivamente menor con alteración retrograda y colapso del sistema hidrotermal (tomado de Titley, 1993).

Para mayor detalle en distintos aspectos de la evolución de sistemas de pórfido cuprífero y estudios de procesos puntuales se hace referencia al lector a revisar la lista de referencias y lecturas recomendadas al final de este documento (algunos incluidos con estos apuntes).

Pórfidos cupríferos: Gigantes versus Normales

Teóricamente, cualquier magma calco-alcalino del tipo I es un productor potencial de pórfidos cupríferos (Cline Schroeder...). Sin embargo, la optimización de los procesos conducentes a la partición masiva de los metales, desde la fase magmática a la hidrotermal, previo a ser incorporados en los minerales formadores de roca, sólo ocurrirá bajo ciertas condiciones y con la convergencia de parámetros específicos.

La “segunda ebullición”, o exsolución volátil, permite la partición de una fase hidrotermal (salmuera o vapor) capaz de secuestrar metales desde la fase magmática. Los siguientes procesos y factores, gatilladores de la segunda ebullición son, entre otros, aquellos que pueden optimizar los procesos de segunda ebullición antes de que los metales sean retenidos en los minerales formadores de roca:

- La exsolución de volátiles, durante el fraccionamiento convectivo, puede ocurrir en un reservorio subyacente estratificado (zonado), previo a la intrusión de los pórfidos. La presencia de un reservorio a niveles profundos puede explicar el desbalance entre el gran volumen de roca alterada, asociada con un sistema porfídico mineralizado, y el bajo contenido de agua de los pequeños cuerpos porfídicos estériles. La explicación de esta situación va más allá de la eficiencia de los mecanismos de transferencia gaseosa que se invoquen o de las cantidades iniciales de agua en el magma. La alternativa de considerar la existencia de un reservorio magmático mayor, que alimente a los stocks mineralizados surge vigorosamente. Ello daría cuenta no sólo del suministro de agua en los volúmenes requeridos, sino también de las intrusiones múltiples que conforman la mayoría de los distritos, o de los fenómenos de mezcla de magmas reconocidos en ellos. Si la “segunda ebullición” ocurre tempranamente, la eficiencia en la extracción de la carga metálica del magma mejora significativamente, haciendo factible una concentración importante de metales a partir de un magma con contenidos iniciales no superiores a los valores promedios mundiales. Adicionalmente, una exsolución prematura de volátiles puede gatillar un ascenso violento del magma o una erupción de la parte superior del sistema volcano-plutónico. Esto producirá una repentina baja de presión, la cual será transmitida, en profundidad, a la cámara alimentadora del magma, acelerando así la cristalización y la segunda ebullición.
- La mezcla de magmas causaría inestabilidad en la cámara magmática, pues un enfriamiento rápido aceleraría la cristalización y la segunda ebullición del magma que intruye. Estudios petrográficos y geoquímicos, en Quebrada Blanca (Rowland y Wilkinson, 1998), Chuquicamata (Zentilli et al., 1995), Los Pelambres (Atkinson et al., 1996), Río Blanco-Los Bronces (Serrano et al., 1996) y El Salvador (Cornejo et al., 1997), y estudios isotópicos de Sr-Nd en Los Pelambres, Río Blanco-Los Bronces y El Teniente (Skewes y Stern, 1996), sugieren que los depósitos de pórfidos cupríferos no pueden explicarse con un sólo pulso magmático, representado por stocks cogenéticos. Estos estudios demuestran que, al menos, dos magmas diferentes deben haber estado involucrados en el desarrollo de un sistema porfídico, donde la evolución de un magma félsico fue, probablemente, perturbada por la intrusión de un magma máfico. La mezcla de magmas causaría una gran inestabilidad en una cámara magmática dada, pues la intrusión del magma máfico en una cámara félsica fría provocaría un enfriamiento acelerado del primero y una segunda ebullición temprana, violenta y masiva (Stimic y Hickmott, 1995). Esta hipótesis de mezcla de magmas ha sido reportada para pórfidos de Sn (Dietrich et al., 1999; Lehmann et al., 2000) y ha sido levemente sugerida para sistemas de pórfidos cupríferos (Lehmann et al., 2000). Observaciones cualitativas, usando datos experimentales, demuestran que el fluido desmezclado de inclusiones fundidas, del pórfido de Pantelería, está altamente enriquecido en cobre (Lowenstern et al., 1991). Investigaciones iniciales realizadas, por Heinrich et al. (1992), en inclusiones

fluidas del granito Mole, Australia, evidencian un fraccionamiento temprano del cobre desde la fase fundida para incorporarse a una fase consistente en una salmuera hipersalina.

- Tipo de emplazamiento y velocidad de emplazamiento, asociado con el porcentaje ya cristalizado del magma y profundidad de emplazamiento, tendrán un rol protagónico sobre las posibilidades de un sistema mágmico de generar un yacimiento de pórfido cuprífero. La figura 30 muestra esquemáticamente la relación entre potencial de mineralización con profundidad de emplazamiento, porcentaje de cristalización y grado de oxidación/ reducción del magma (Meinert, 1993). Por otra parte, la figura 31 muestra un modelo de emplazamiento forzado de magmas asociado a ambientes tectónicos transpresionales o compresionales (Saint Blanquat et al., 1998). Un magma de emplazamiento lento (diapírico) tenderá a cristalizar lentamente. Un magma forzado hacia superficie en un campo compresional permitirá el ascenso de magmas más máficos, poco cristalizados a niveles más superficiales, muchas veces intruyendo sus propias camaras interconectadas más felsicas superiores. Este tipo de emplazamiento permitiría segunda ebullición en magmas máficos poco cristalizados cercanos a superficie.

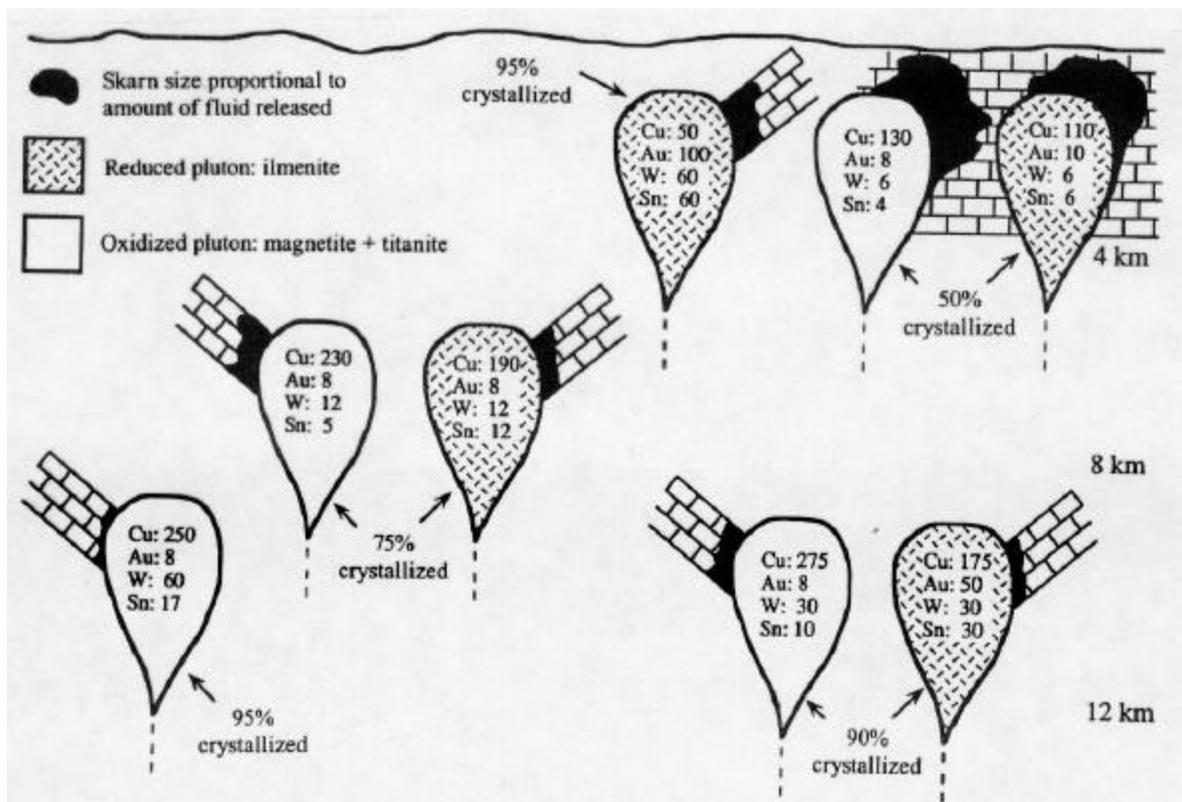


Figura 30. Relación esquemática entre profundidad de emplazamiento, porcentaje de cristalización y potencial de mineralización asociado a la exsolución y separación de una fase hidrotermal desde un magma en cristalización (tomado de Meinert, 1993).

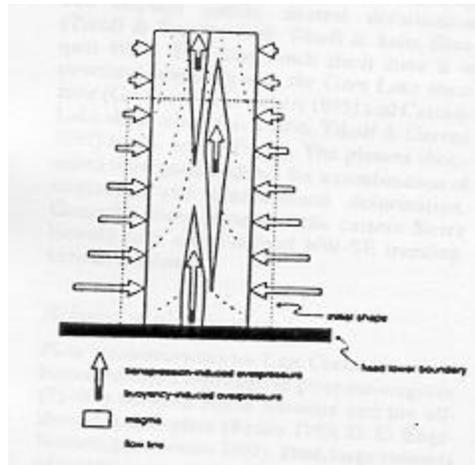


Figura 31. Emplazamiento forzado de magmas en ambiente tectónico compresivo (tomado de Saint Blanquat et al., 1997).

Todo factor que contribuya a la optimización de segunda ebullición masiva desde un magma máfico contribuyen a la posibilidad de generar un sistema del tipo pórfido cuprífero, a mayor convergencia de parámetros favorables, más grande el depósito. Por otra parte, el factor tiempo también juega un rol fundamental, mientras más larga la evolución del sistema magmático, más largo puede ser una serie de eventos de mineralización, los cuales de estar superpuestos uno sobre otro, contribuyen a la generación no solo de un gigante, sino que además de un gigante de alta concentración de cobre. Estos temas están actualmente en investigación en varios centros de investigación del mundo, incluyendo el Departamento de Geología, Universidad de Chile.

DEPOSITOS DEL TIPO SKARN

Generalidades

En definición los depósitos minerales del tipo Skarn son yacimientos de reemplazo metasomático caracterizados por la presencia de minerales calcosilicatados faneríticos de grano grueso, de Ca, Fe, Mg y Mn. Reemplazan selectivamente a rocas carbonatadas y pueden asociarse con mineralización metálica de W, Cu, Zn, Pb, Sn, Fe-Ca y menor Au-Ag.

Características generales: alteración del tipo reemplazo selectivo por minerales calcosilicatados (ej. piroxenos – diopsido, espinel, hedenbergita, johansenita, fosterita, wollastonita; granates – andradita, grossularita, almandino-espesartina; anfíboles – hornblenda, tremolita-actinolita; scheelita, smectita (arcilla), clorita, epidota, talco, siderita, calcita, opalina). La mineralogía de alteración aparece típicamente zonada, existiendo casi siempre una superposición de alteración progradada por minerales de alteración retrograda. Los minerales típicos de alteración tipo skarn aparecen en Meinert (1993, incluido con apuntes; Tabla 1 de dicha publicación). La roca huésped es típicamente calcárea, caliza, dolomita o rocas sedimentarias clásticas calcáreas (ej. limolita calcárea).

El tipo de depósito Skarn comprende quizás la mayor familia de tipos de depósitos, pudiendo subclasificarse estos de diversas formas. La subclasificación más usada es por mena, reconociéndose entre otros, skarn de Sn, skarn de W, skarn de Cu y skarns de Zn-Pb. Estos son detallados brevemente a continuación. Para información detallada y extensa sobre skarns se refiere al lector a Einaudi et al. (1981) y a la página web www.wsu.edu:8080/~meinert/skarnHP.htm publicada por Meinert.

Skarn de Sn

Estos yacimientos ocurren asociados a granitos típicamente alcalinos (tipo “S”) en ambientes intrusivos intracontinentales (ej. Bolivia). Se les asocia mineralización de Sn conjuntamente con trazas de F, Rb, Li, Be, W y Mo. Estos yacimientos poseen bajos contenidos de sulfuros y altos contenidos de óxidos en la mena. Estos yacimientos son de pequeño volumen y baja ley, máximo 30 Mt métricas a 0.1 – 0.4% Sn. Son de nula importancia económica.

Skarn de W

Estos yacimientos ocurren en ambientes de margen continental, relacionados a magmas de subducción calcoalcalinos del tipo “T” de composición granodiorítica y cuarzo-monzonítica, emplazados en secuencias de rocas calcáreas – lutíticas. Los minerales calcosilicatados típicos son granates, piroxenos, scheelita y wollastonita. Estos minerales son los de mayor temperatura dentro de los minerales de skarn. La alteración tipo skarn ocurre en el contacto inmediato entre el intrusivo y la roca huésped calcárea, tanto a nivel de exoskarn como endoskarn. En general estos yacimientos están asociados a intrusivos relativamente profundos, de buena cristalización y textura fanerítica granular. Pueden gradar a skarn de Cu, o presentarse en contacto inmediato, con muy pequeño desarrollo en skarns de Cu.

Skarn de Cu

También están asociados a ambientes de margen continental, relacionados a magmas calcoalcalinos del tipo “T”, específicamente stocks y pórfidos granodioríticos/ dacíticos y cuarzo monzoníticos. Skarns de Cu cálcicos se hallan próximos o en contacto con el cuerpo intrusivo. Tienen un alto contenido de granates y una alta razón granate/piroxeno. También se observa un alto contenido de magnetita – hematita, indicando un ambiente oxidante. Los sulfuros típicos son pirita, calcopirita y menor bornita y esfalerita, indicando un moderado grado de sulfuración. Estos yacimientos pueden estar asociados a pórfido cupríferos o bien a pórfidos estériles. En el caso de skarns relacionados a pórfidos de cobre, estos pueden alcanzar grandes volúmenes (50 a 500 Mt para el caso de pórfidos cupríferos epizonales emplazados en rocas carbonatadas). Estos depósitos se forman a temperaturas entre 500° y 300° C. Scheelita aparece a veces en contacto entre roca huésped e intrusivo ($\text{Ca}(\text{WO}_4, \text{MO}_4)$; mineral de alta temperatura). En el caso de skarn de Cu asociado a pórfidos estériles, estos tienden a ser de pequeño volumen, 1 a 50 Mt.

En el caso de skarn de Cu asociado a un sistema del tipo pórfido cuprífero, existe relación entre los eventos de alteración metasomática de skarn y la evolución de alteración del pórfido (Fig. 32). La alteración progradada del skarn se relaciona con la alteración potásica y está zonada con respecto al núcleo potásico. Los granates son más andradíticos a más grosularíticos desde el contacto hacia afuera. Los piroxenos desde diopsido a hedenbergita

a wollastonita, desde el contacto hacia afuera. La razón granate/ piroxeno disminuye desde el contacto hacia afuera. En las etapas más avanzadas de la evolución del sistema de pórfido cuprífero, ocurre el colapso del sistema hidrotermal, dándose alteración fílica en el pórfido, y alteración retrograda en el skarn. Esta alteración retrograda se superpone a la progradada, siendo muy destructiva. Se caracteriza por tremolita-actinolita, smectita, siderita, calcita, talco, epidota, clorita, con óxidos y/o sulfuros de hierro.

La figura 33 muestra diagramas ternarios composicionales para minerales de skarn progradados. Estos diagramas son útiles para la subclasificación de skarns. Los vértices representan variaciones composicionales para granates y piroxenos, Ca-Mg (Grosularita-Diopsido), Ca-Fe (Almandino, Hedenbergita) y Mn (Almandino-Espesartina, Johansenita). En estos diagramas la composición de minerales calcosilicatados progradados para skarn de cobre se ubica principalmente entre los vértices Ca-Mg y Ca-Fe.

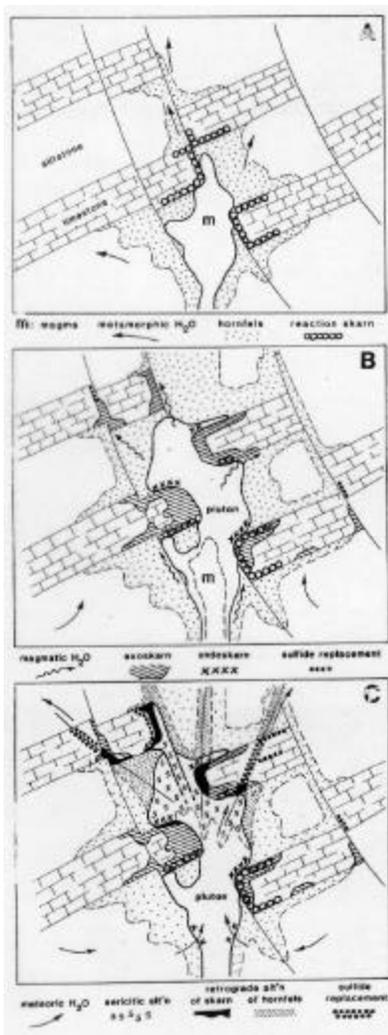


Figura 32. Evolución de alteración progradada y retrograda en sistema de skarn de contacto y comparación con evolución de alteración en pórfido asociado (tomado de Meinert, 1993)

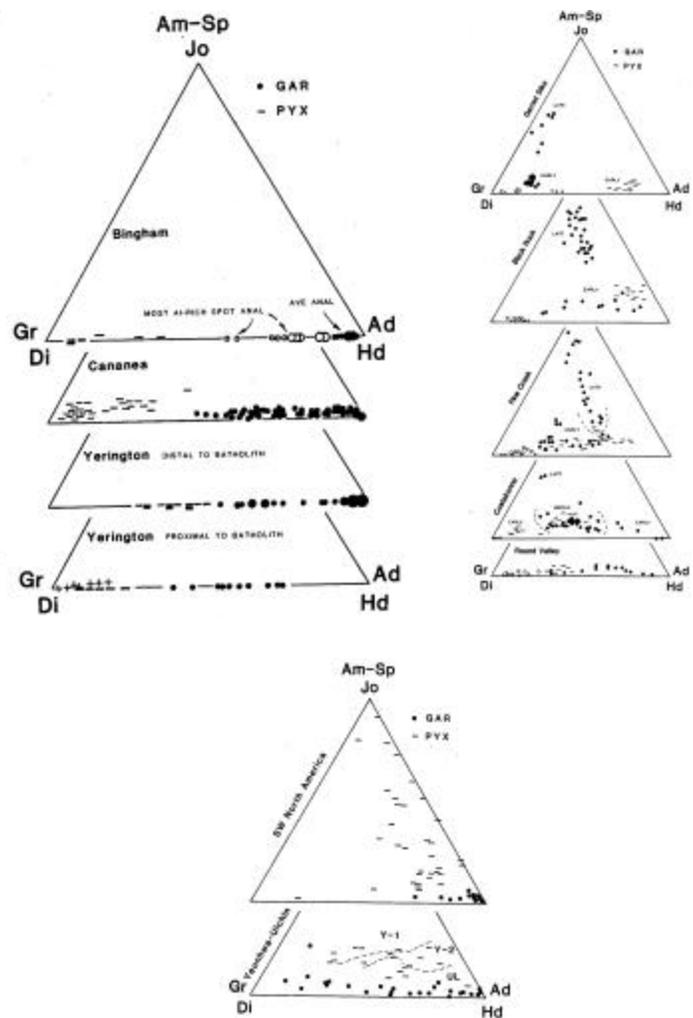


Figura 33. Diagramas ternarios composicionales de mineralogía calcosilicatada progradada en skarns y campos composicionales para distintos tipos de skarn (tomado de Einaudi et al., 1981).

Skarn de Zn-Pb

Corresponden a cuerpos mineralizados de reemplazo metasomático de posición y relación con respecto a un intrusivo variable, pero siempre distales. Estos yacimientos ocurren en márgenes continentales de subducción relacionados al menos como fuente de fluidos hidrotermales a intrusivos granodioríticos y cuarzo monzonitas calcoalcalinas del tipo “T”.

A diferencia de los skarns de cobre, la mineralogía skarn progradada está dominada por piroxenos (razón granate/ piroxeno bajo) de composición Ca-Fe y Mn (piroxenos hedenbergita – johansenita; granates andradita – almandino-spesartina). Esta composición es apreciada en la figura 32, diagrama composicional, donde muestra la distribución composicional de estos minerales de skarn distal. Las leyes típicas de Zn varían entre 6 y 12%, menor Pb (razón Zn/Pb 1/1 a 2/1) y menor Cu. En algunos casos se ha reportado contenidos de 1 a 9 oz. de Ag y 1 a 2 gr/T de Au. Estos yacimientos ocurren distales a los contactos intrusivos, generalmente a lo largo de contactos litológicos y/o estructurales. No se observa una aureola de metamorfismo centrada en el skarn, pero sí una zonación de granates a piroxenos desde un alimentador hacia afuera. Los sulfuros están asociados con los piroxenos. La alteración retrograda está caracterizada por ilvaíta (Mn), anfíbolos (actinolita-tremolita) y clorita.

Estos yacimientos están hospedados en rocas carbonatadas ya sea relacionados a granodioritas (desde batolitos profundos hasta stocks y diques epizonales) o en otros casos sin ninguna relación a intrusivos visibles. De acuerdo a su posición y relación con intrusivos existe una subclasificación de skarns de Zn-Pb (Einaudi et al., 1981).

- i) Cercanos a batolitos, de ambiente profundo. Estos tienden a ser pequeños, bajo en Mn y ricos en hedenbergita, con mineralización de sulfuros en el skarn, con bajo desarrollo de reemplazo en la roca calcárea huesped.
- ii) Cercanos a stocks epizonales con amplio desarrollo de skarn (350° y 500°C). Estos son ricos en Mn, domina johansenita. Los sulfuros están relacionados con los piroxenos.
- iii) Distales a fuente ígnea. Estos son ricos en Mn, domina la johansenita. Normalmente existe un cuerpo alimentador y una zonación de minerales de skarn desde ella, desde granates a piroxenos hasta caliza fresca. Los fluidos hidrotermales están fuertemente controlados por canales de permeabilidad.
- iv) Vetas de carbonatos con minerales de Mn calcosilicatados (no son skarn en estricto rigor). Corresponden a vetas de cuarzo-carbonatos (calcita, siderita, rodocrosita, etc.) con trazas de minerales calcosilicatados. Ocurren a temperaturas bajo los 300° C y son distales a su fuente. Bajo contenido de sulfuros y de escasa relevancia económica. Representan el límite más distal a mineralización del tipo skarn.

Cabe destacar que el volumen de mineralización/ alteración de un skarn en general estará controlado por el volumen de fluido hidrotermal exuelto desde su fuente magmática y de la distancia de transporte. Por otra parte, el potencial de mineralización será dependiente de la profundidad y porcentaje de cristalización del magma relacionado (Fig. 30), siendo de mayor potencial aquellos skarns de carácter epizonal.

DEPOSITOS DEL TIPO EPITERMAL DE METALES PRECIOSO

Yacimientos de metales preciosos formados cercanos a la superficie a profundidades por lo general no mayor a los 500 a 1000 m. Asociados a actividad volcánica, por lo general, ocurren a temperaturas que fluctúan entre los 200 y 300°C con un promedio de unos 240 a 250°C. A estos yacimientos se asocia una mineralización principal de Au y Ag con presencia mayor o menor de sulfuros de metales base, en general, Cu, Pb y Zn. La mineralización se da principalmente en vetas y vetillas o bien asociadas a intensas zonas de brechización. También puede presentarse en forma diseminada. En general, los minerales de mena presentan una zonación vertical para cada vena, de base a techo se suceden uno a otro, sulfuros de metales base, Ag y finalmente Au. Esta zonación no siempre se da, pueden darse zonas de depositación mixta y/o alguno puede estar completamente ausente. La alteración asociada es variable y depende fuertemente del carácter de las soluciones hidrotermales participantes. En general se da una extensa zona de alteración propilítica la cual caracteriza a todo el sistema, donde cada sistema de venas presenta una marcada zonación de alteración en su entorno. Los yacimientos epitermales son los arquetipos de los sistemas geotermales actuales.

Geología General

- Yacimientos epitermales se dan en general en zonas de borde continental activo con zonas de subducción.
- Sistemas geotermales actuales indican dos tipos de entornos tectónicos : sistemas geotermales asociados a zonas de extensión o cuencas, donde el relieve es plano y las soluciones hidrotermales logran su ascenso desde zonas profundas de la corteza, dando lugar a piscinas termales de aguas alcalinas cloradas y depósitos silíceos (Fig. 34 b). Estas aguas de origen probablemente meteórico tienen en general un pH cercano a 7 (neutro) y suelen ser de baja salinidad (ie. Nueva Zelanda, Oeste de E.E.U.U., Islandia, Este de Africa). Otros sistemas geotermales se dan en zonas de subducción, asociados en general a zonas de relieve fuerte y elevado, con volcanismo andesítico, lo cual tiene un efecto sobre las soluciones hidrotermales ascendentes (Fig. 34 a). Estas soluciones raramente llegan a superficie y sólo se presentan manifestaciones en superficie tales como fumarolas, vapor superficial y depósitos de azufre nativo. Además, la caída e infiltración de agua meteórica provoca la mezcla con gases y vapor ascendente, provocando zonas de condensación que quedan colgados sobre soluciones hidrotermales más profundas (Fig. 34 a). Estas soluciones pueden fluir lateralmente o bien pueden infiltrarse y en el caso de soluciones ácidas, pueden provocar fuerte lixiviación y alteración de la roca de caja, tanto lateral como descendente.
- Yacimientos epitermales están asociados en general a volcanismo Terciario y muy pocos depósitos más antiguos han sido hallados (Jr, K). Esto se explica ya sea por erosión de sistemas más antiguos o bien por metamorfismo de estos, donde todo rasgo epitermal ha sido borrado.
- La roca de caja suele tratarse de pilas volcánicas Terciarias inferior a superior de carácter calcoalcalinas :
 - aglomerados de andesitas, diques, brechas y flujos piroclásticos
 - tobas piroclásticas, diques, pequeños filones manto y domos extrusivos
 - lutitas y dacitas en flujos y brechas

- sedimentos lacustres volcanogénicos, areniscas y lutitas
- Sedimentos, a veces débilmente metamorfizados subyacen a las pilas volcánicas y a veces contienen venas con minerales de mena, comúnmente sulfuros de metales base.
- En general los yacimientos epitermales están asociados a etapas terminales de volcanismo, en general a estructuras tales como calderas, domos silíceos, fallamiento complejo y plegamiento y domos solevantados.

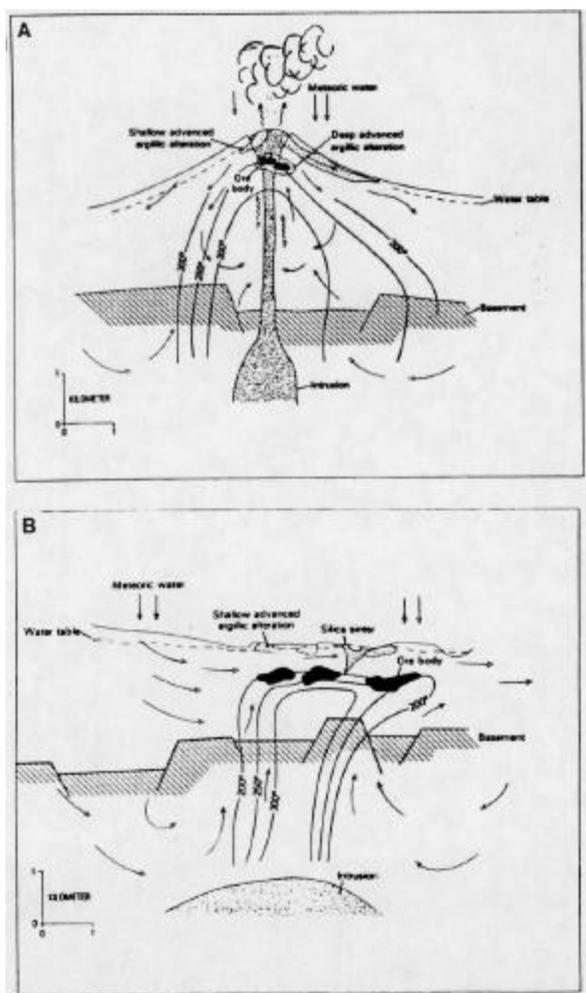


Figura 34. a) sistemas epitermales en ambientes convergentes ; b) sistemas epitermales en ambientes extensionales (tomado de Corbett y Leach, 1994).

Modelo para Yacimientos Epitermales

- Modelo antiguo (Heald et al., 1985; Bonham, 1987): se forman a partir de celdas convectivas de agua, de origen principalmente meteórico, la cual circula profundamente en la pila de rocas volcánicas y/o sedimentarias, calentándose y disolviendo metales, alcalis, cloruros y sulfuros de la roca. Eventualmente, estas soluciones de baja salinidad ascienden a través de sistemas de fractura depositando mena y ganga como relleno de venas durante su ascenso. Modelos actuales reconocen una mayor importancia de fluidos

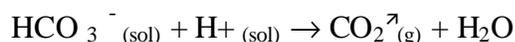
magmáticos, sobretodo desde el punto de vista de proveniencia de metales (ej. Fournier, 1999).

- Modelo basado en Broadlands, Nueva Zelandia (Buchanan, 1981). Ubicación de la depositación de metales es en parte función del nivel de ebullición de los fluidos ascendentes. Casi la totalidad de los metales base depositan en y por debajo del nivel de ebullición. Metales preciosos se depositan en gran parte en y por sobre este nivel. De tal forma, en la zona de ebullición se tendrá una zona mixta de metales preciosos y base. Los metales decrecen hacia arriba y los preciosos decrecen hacia abajo.
- Ebullición a una elevación dada en el sistema marcará la división entre ambas zonas y también marca la base de las vetas de mena, individual para cada vena de metal precioso. Este nivel no puede mantenerse constante en el espacio y tiempo :
 - a) irregularidades locales de la paleotopografía llevan a diferencias locales en la elevación de los fluidos en ebullición
 - b) ningún sistema geotermal posee isotermas uniformes en un plano horizontal
 - c) ningún sistema geotermal posee isobaras uniformes en un plano horizontal, lo cual puede aún llegar a evitar la ebullición
 - d) sellado de fracturas y su refracturamiento puede provocar ebullición a niveles más profundos que los permitidos por la presión hidrostática
 - e) poco común, fluctuaciones episódicas de la temperatura y/o contenido de volátiles en la solución pueden provocar variaciones locales del nivel de ebullición.

Estos factores y otros pueden provocar largos intervalos de depositación mixta de metales preciosos y base.

Efectos de Ebullición (Químicos y Físicos)

A. Durante la ebullición CO_2 y en menor cantidad, H_2S , son particionados a la fase vapor con la consecuente liberación de volátiles lo cual provoca un aumento del pH de la solución:



- B. La salinidad de la solución remanente será resultado de concentración de sales debido a la pérdida de H_2O del sistema.
- C. La actividad del oxígeno en la solución remanente aumenta a medida que crecen las razones $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ y CO_2/CH_4 . CH_4 y H_2S tienen una mayor razón de partición a la fase vapor que el CO_2 y SO_2 .
- D. Las soluciones se enfrían levemente. Una vez calentada la roca de caja la gran reserva termal previene cualquier descenso posterior de temperatura. La vida de un sistema geotermal de 10^4 a 10^6 años \Rightarrow roca de caja calentada servirá como termo (buffer) para la temperatura de la solución.
- E. Gran pérdida de CO_2 y H_2S provocan un aumento en la actividad de S^{2-} y HS^- , llevando a la formación de thiocomplejos de Au, As, Sb y Hg. Estos complejos son estables hasta zonas cercanas a la paleosuperficie, donde mayor fugasidad del oxígeno provoca la precipitación de metales.

Por lo tanto, ebullición provocará zonación vertical (Fig. 35).

Drummond y Ohmoto (1979) determinaron experimentalmente que cuando \rightarrow 5% de la solución pasaba a la fase vapor \Rightarrow depositaban los metales base. Cuando el 20% de la solución pasaba a la fase vapor \Rightarrow depositaba la mayor parte de la plata. Las soluciones tienden a seguir subiendo de tal forma la Ag tenderá a depositar más arriba, mientras que el oro, transportado por thio complejos no se deposita hasta zonas cercanas a superficie (por destrucción del complejo debido a alta fO_2).

Cambios de pH en las soluciones durante ebullición también ayudan a explicar zonaciones y tipos de alteración (Fig. 35). Durante ebullición, a medida que el pH se hace más neutro (sube) se entra al campo de estabilidad de la adularia o cuarzo-sericita, dándose la asociación metales base-adularia o metales base – cuarzo-sericita. En la parte alta del sistema aguas frías condensarán y oxidarán $H_2S_{(g)}$ formando H_2SO_4 , provocando disminución del pH hacia el campo ácido dando lugar a minerales de cuarzo oqueroso (vuggy silica), arcilla y alunita asociados con el Au (alteración argílica avanzada, también conocida como sulfato-ácida).

El modelo epitermal basado en ebullición explica bandeamiento repetitivo típicamente observado en ambientes epitermales, ya que la ebullición es un proceso periódico que cambia periódicamente las condiciones de fluidos circulantes, de igual forma la mineralogía precipitada al interior de las paredes de vetas. Por otra parte explica la alteración de bajo pH típicamente observado en superficie (sílice residual, alteración argílica avanzada).

Para mas detalles acerca del modelo epitermal se refiere al lector a Buchanan (1981), incluido con apuntes.

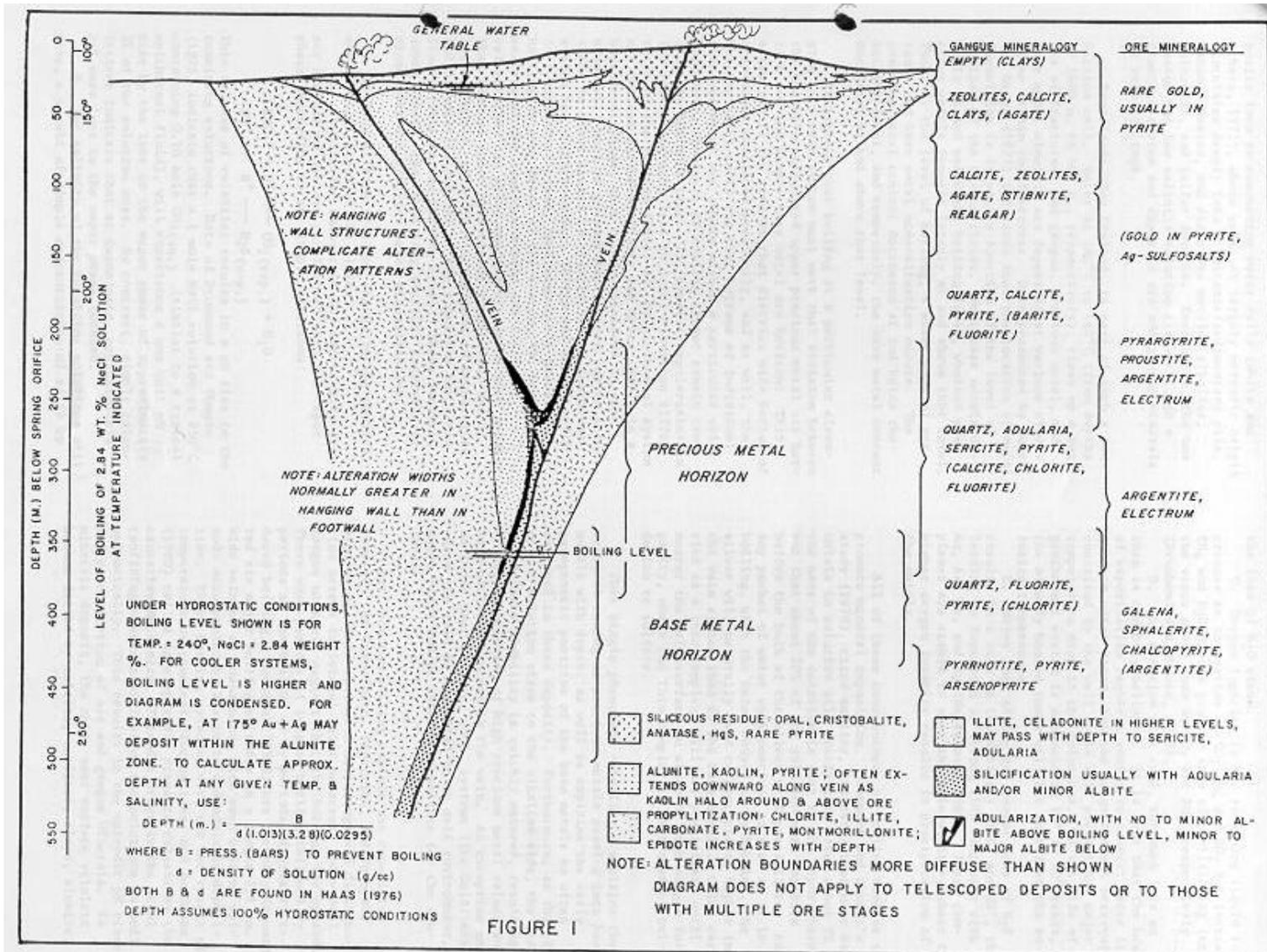


Figura 35. Modelo de alteración y mineralización en ambientes epitermales de baja sulfidación, en función de una zona de ebullición (tomado de Buchanan, 1981; ver copia, incluido con apuntes, para más detalles)

Características de depósitos de metales preciosos en sistemas epitermales volcánicos.

En base a características descritas por Buchanan (1981), Heald et al. (1987), Bonham (1987), Corbett y Leach (1994), sistemas epitermales volcánicos pueden ser dos tipos, los cuales se distinguen principalmente por minerales de mena y de alteración. Son el tipo alta sulfidización (sulfuración; Fig. 36) y baja sulfidización (sulfuración; Fig. 36). A continuación se resumen las características de cada uno de estos tipos :

Alta Sulfidización

Ambiente estructural: centros intrusivos, relacionado a márgenes de calderas (en la mayoría de los casos estudiados).

Tamaño (largo/ancho) : relativamente pequeño, equidimensional (1 :1).

Roca de caja : típicamente riodacitas

Edad de la roca de caja y mineralización : similar en ambos casos (diferencia no mayor que los 0.5 Ma).

Mineralogía : enargita, pirita, oro nativo, electrum y sulfuros de metales base. Clorita (escasa), ausencia de selenuros, minerales de Mn (raros), a veces bismutina.

Producción : ricas en oro y plata. Cobre en cantidades a veces económicas (enargita).

Alteración : argilización avanzada a moderada ± sericitización. alunita hipógena extensiva, caolinita hipógena mayor, ausencia de adularia.

Temperatura : 200°C - 300°C

Salinidad : 1 a 24% p/p NaCl eq. (probablemente relacionado a la intensa alteración ácido-sulfato que precedió a la depositación).

Origen de fluidos : predominantemente magmático, con interacción con fluidos meteóricos.

Origen de sulfuros y azufre : profundo, principalmente magmático.

Origen del plomo : rocas volcánicas o fluidos magmáticos.

Baja sulfidización

Ambiente estructural: Complejos estructurales volcánicos, comúnmente en calderas.

Tamaño (largo/ancho) : variable, algunos muy grandes (3 :1 o más).

Roca de caja : volcánica ácido a intermedio

Edad de la roca de caja y mineralización : distintas (diferencia mayor a 1 Ma).

Mineralogía : argentita, tetrahederita, tenantita, oro y plata nativa y sulfuros de metales base. Clorita común, selenuros presentes, ganga de Mn presente, ausencia de bismutina.

Producción : ricos en oro y plata.

Alteración : sericitica a argílica. Alunita supérgena, caolinita ocasional, adularia abundante.

Temperatura : 200°C - 300°C

Salinidad : 0 a 13% p/p NaCl eq.

Origen de fluidos : predominantemente magmático, pero fluido muy cambiado por interacción agua/roca en trayecto fuente a trampa de mena. Sulfato reducido a sulfuro (H₂S).

Origen de sulfuros y azufre: profundo, probablemente derivado de fuerte lixiviación de rocas en profundidad y magmático.

Sistemas del tipo Cuarzo - Adularia

Corbett y Leach (1994) distinguen un tercer tipo de yacimiento epitermal, epitermales del tipo cuarzo-adularia. Autores anteriores (Heald et al., 1985; Bonham, 1987) distinguían a este tipo dentro de los yacimientos epitermales de baja sulfidización. Para Corbett y Leach, cuarzo adularia se refiere a una clasificación adicional, para casos donde no existe una relación directa entre mineralización y alteración y actividad magmática. Estos ocurren en

ambientes tectónicos extensionales, como relleno de estructuras dilatacionales. Las aguas son de origen primordialmente meteórico, pero el origen de los metales se cree definitivamente magmático. Estos yacimientos se dan en vetas de profundo emplazamiento (dentro de rango epitermal) en rocas competentes. Se reconocen tres subtipos de acuerdo a profundidad de emplazamiento. Vetas anchas y masivas con halos de alteración débil en profundidad (sheeted veins), vetas paralelas y stockwork a niveles intermedios, y brechas y sinter silíceos a superficie (baja ley; Fig. 37).

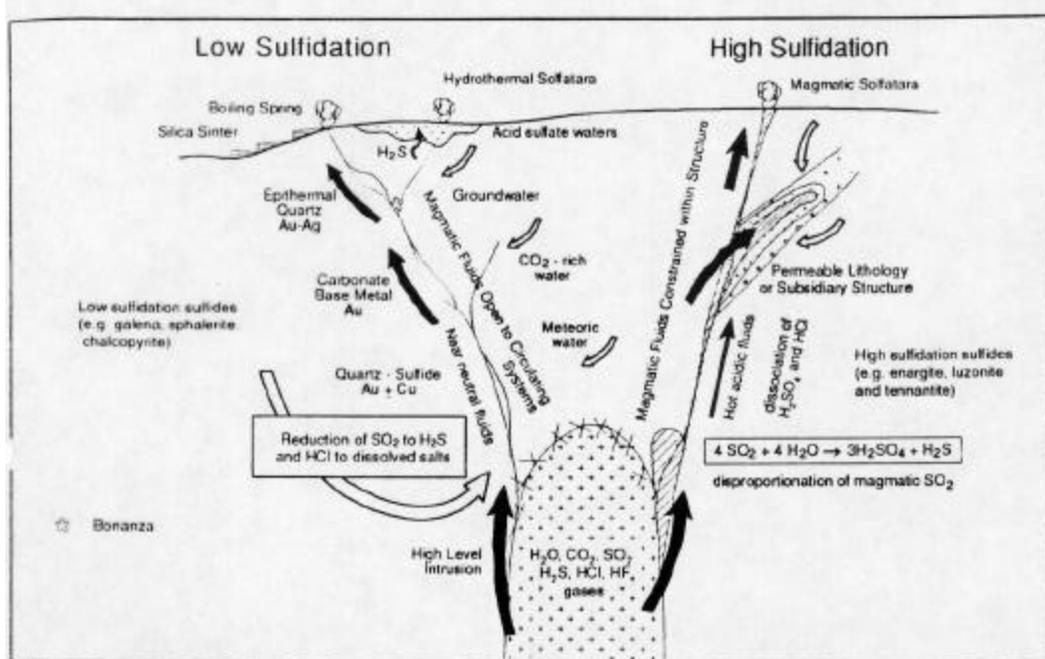


Figura 36. Sistema epitermal de metales precioso de baja y alta sulfidización (tomado de Corbett y Leach, 1994)

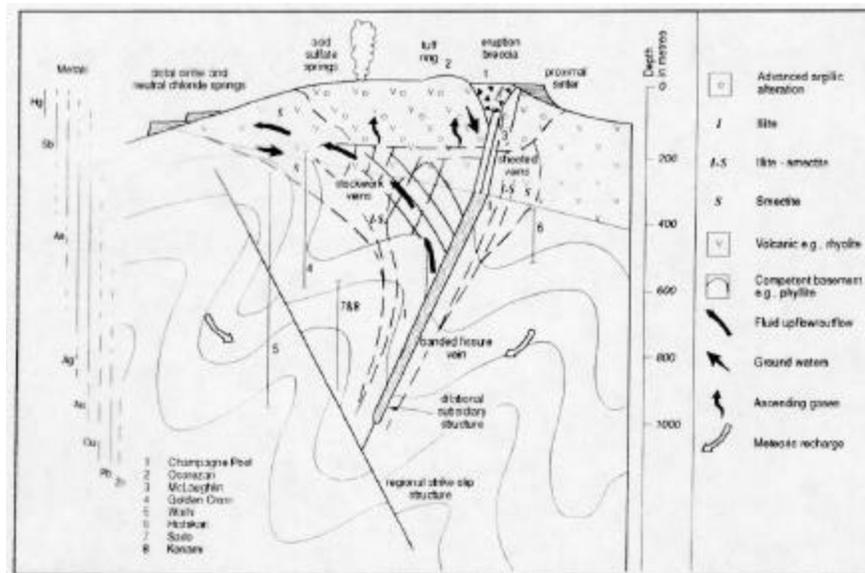


Figura 37. Sistema epitermal de metales precioso del tipo cuarzo-adularia (tomado de Corbett y Leach, 1994)

DEPOSITOS DE ORO DEL TIPO CARLIN

Generalidades

Corresponden a yacimientos de oro hospedados en rocas sedimentarias, específicamente calizas, dolomitas, lutitas, limolitas, en secuencias de rocas sedimentarias marinas carbonatadas. Estos yacimientos son conocidos también como depósitos de oro ciego, debido a que el oro se presenta normalmente en forma de cristales menores a 5 μm . La mineralización aurífera tiende a ser de gran volumen pero de baja ley. El modelo original fue definido en el yacimiento Carlin, Estado de Nevada, EEUU.

Estos depósitos minerales se caracterizan por una alteración hidrotermal de bajo contraste, muchas veces no notable. En el caso de roca huésped calcárea se asocia normalmente una decalcificación inicial seguido por una silicificación. En el caso de rocas lutíticas se observa generalmente un blanqueo de la roca. Alteraciones de carácter local como argilización y reemplazo por jaspeoides son observados por lo general cercano a cuerpos alimentadores y a lo largo de fallas y fracturas. La mineralización consiste principalmente de pirita, arsenopirita, rejalgar, cinabrio y oro nativo, muchas veces encapsulado en pirita. Esta última característica hace del oro una mena refractaria no apta para cianuración en forma directa. La mena debe ser oxidada previa a una cianuración.

Modelos

Existen dos modelos genéticos distintos para estos tipos de yacimientos. El más antiguo los asocia a depósitos epitermales de metales preciosos, diferenciados principalmente en que estos estarían hospedados en rocas sedimentarias en vez de volcánicas (Bagby y Berger, 1985; Corbett y Leach, 1994). Un modelo más reciente asocia a estos depósitos con zonas de despresurización a lo largo de zonas de falla a profundidades del orden 2 a 6 Km (Khuen y Rose, 1995).

El modelo epitermal no difiere en gran medida de yacimientos epitermales hospedados en rocas volcánicas. En estos casos se asume una fuente magmática distal y la canalización de fluidos hidrotermales a lo largo de sistemas de fallas, sobretodo a lo largo de fallas extensionales en sistemas de falla de rumbo (Fig. 38). La canalización de fluidos a lo largo de una falla ocurre hasta que estos intercepten un nivel estratigráfico favorable, por ejemplo permeable y químicamente reactivo (ej. rocas calcáreas). Si existe una interfase de techo impermeable, por ejemplo entre calizas impuras y volcanitas (Fig. 38), la circulación lateral de fluidos se ve favorecida por sobre la vertical. A lo largo de la zona de falla ocurren normalmente brechas hidrotermales – tectónicas, decalcificación en la zona superior y dolomitización de calizas distales. La mayor parte de la mena queda hospedada en la caliza asociada con una alteración incipiente. En la zona de falla, en fracturas aledañas y hacia el techo de las calizas es común observar la presencia de jaspe. La mineralización asociada con oro nativo es principalmente pirita, arsenopirita, rejalgar y cinabrio. Estos, además de blanqueo de rocas arcillosas y silicificación de rocas calcáreas son muchas veces la única evidencia de hidrotermalismo.

Para el modelo epitermal la mineralización ocurre en cuatro etapas principales (Corbett y Leach, 1994; Fig.39): i) dolomitización y decalcificación periférica por fluidos hidrotermales calientes a pH levemente menor que neutro a lo largo de fallas, fracturas y

niveles estratigráficos permeables; ii) silicificación de zonas dolomitizadas y desarrollo de aguas ricas en CO₂ afectando rocas suprayacentes. Se observa una zonación de alteración, desde silicificación total en torno a la falla / alimentador, seguido por un halo de carbonato residual y un halo externo de cuarzo de relleno en oquedades y fracturas; iii) brechización y depositación de sulfuros y oro con clavos mineralizados en la zona de silicificación y dolomitización, iv) etapas tardías de desarrollo de vetas de calcita durante colapso y erosión del sistema hidrotermal.

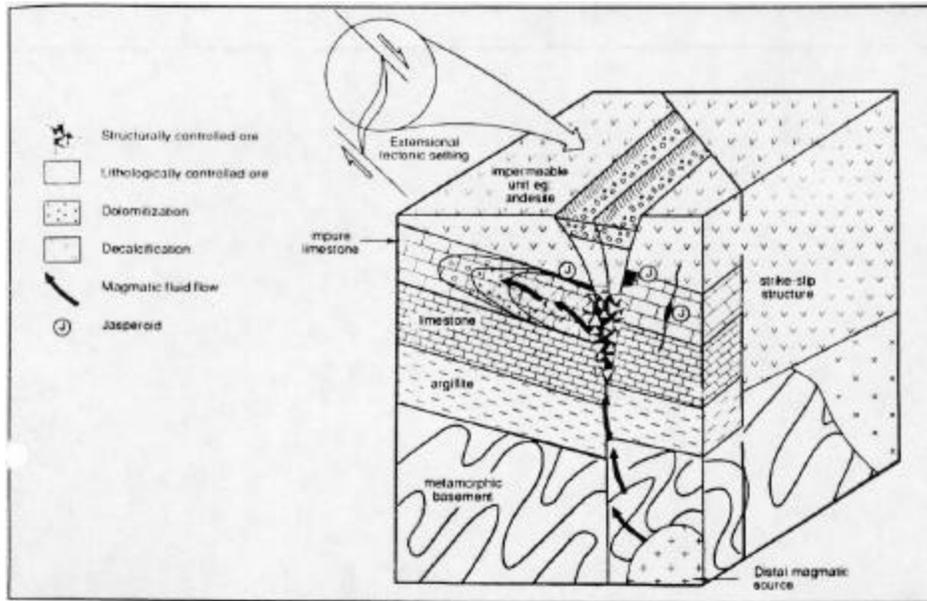


Figura 38. Diagrama esquemático de yacimiento de oro del tipo Carlin (de Corbett y Leach, 1994)

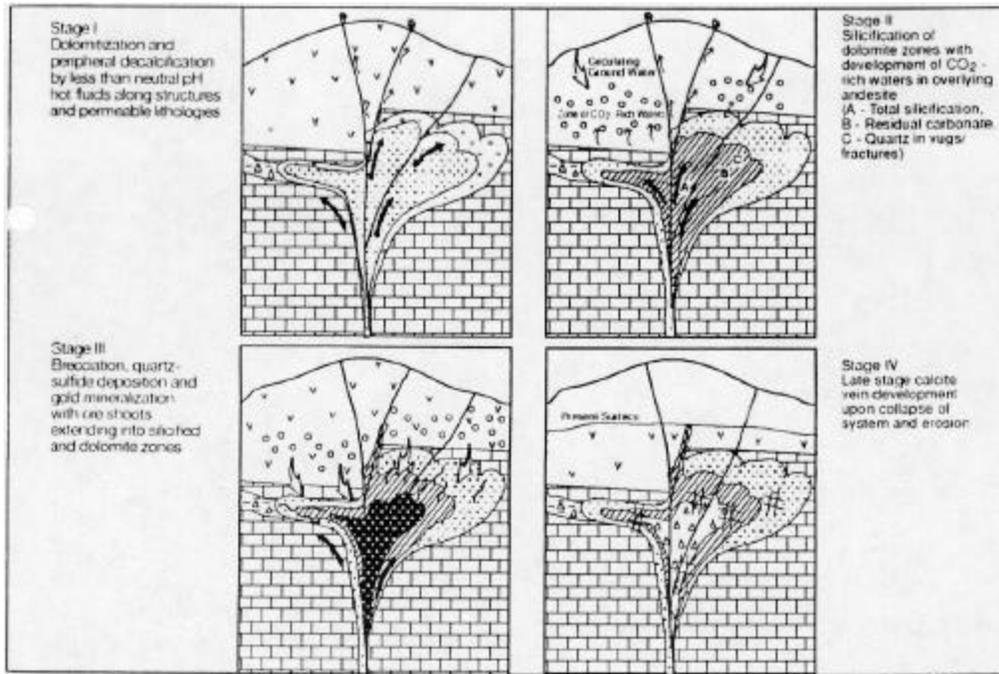


FIG. 7.58. Mesel — conceptual fluid flow model

Figura 39. Modelo evolutivo para yacimientos del tipo Carlin (de Corbett y Leach, 1994)

Para el modelo epidermal se reconocen dos subtipos de yacimientos, representantes de los casos extremos, existiendo toda la variedad entre ambos (Bagby y Berger, 1985). Los subtipos corresponden a depositos del tipo Carlin propiamente tal y depositos del tipo Jasperoidal. La gran diferencia entre ambos subtipos lo constituye la roca huesped. En el caso Carlin propiamente tal la roca huesped corresponde a calizas impuras, dominando la dolomitización, decalsificación y silificación, con desarrollo de depositos de gran volumen y baja ley. En el caso Jasperoidal la roca huesped es menos calcárea e incluso volcánica. En estos casos domina el desarrollo de jasperoides a lo largo del cuerpo alimentador / fracturas / fallas, con silificación adyacente de roca huesped y pequeño desarrollo de cuerpos mineralizados. La mineralización tiende a menor volumen y mayor ley. En el caso de depositos del subtipo Carlin es común el desarrollo de clavos mineralizados de muy alta ley (varias decenas de onzas), sobretodo en zonas de intersección de falla de cabalgamiento (Roberts Mountain Thrust) y ejes apicales de pliegues anticlinales. La asociación de mineralización hidrotermal con material bituminoso y en algunos casos hidrocarburos sugiere para algunos autores un control de precipitación en zonas de trampa de hidrocarburos, ligando la precipitación aurífera a un efecto reductor de la materia orgánica.

El modelo de emplazamiento profundo asociado a sobrepresurización de fluidos a lo largo de sistemas de falla (bombeo tectónico) está basado en el deposito Carlin (Khuen y Rose, 1995; Fig. 40). En este caso, fluidos hidrotermales de origen magmático profundo ascendería a través de zonas de falla hasta interceptar la falla de cabalgamiento (Roberts Mt. Thrust). La zona de falla de cabalgamiento representa un diferencial de presión por donde se canaliza la circulación de fluidos meteóricos. Los fluidos de origen magmático estarían sobrepresurizados en su lugar de origen, y la conexión hacia una zona de menor presión actuaría como un sistema de succión, generando la mezcla entre fluidos meteóricos y magmaticos con la generación de un deposito mineral. Estos autores mencionan también la existencia de trampas de hidrocarburos y la asociación entre estos y la mineralización aurífera. Este modelo si bien congruente para el caso específico de Carlin no es igualmente razonable para otros depositos del mismo tipo a lo largo del trend de Carlin, Cortez y Getchell (Estado de Nevada, EEUU). Por otra parte, depositos como Pipeline, Lone Tree, Jerrit Canyon entre otros, no ocurren necesariamente bajo las mismas condiciones estructurales.

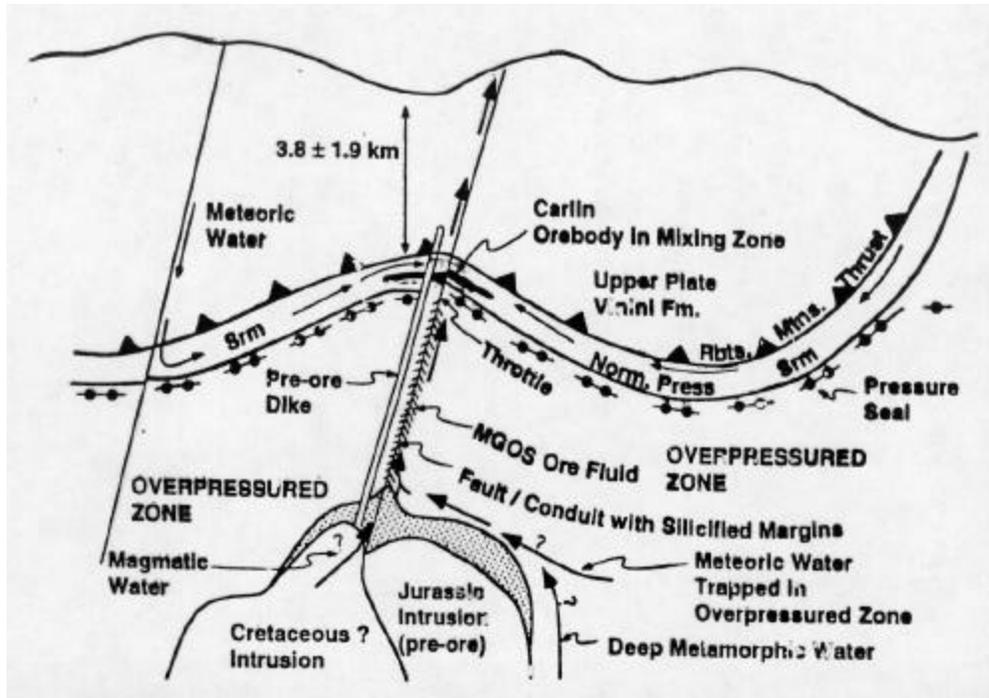


Figura 40. Modelo de sobrepresurización y mezcla de fluidos por efecto de cifoneo en zona de intersección de fallas para yacimientos del tipo Carlin (tomado de Kuehn y Rose, 1995)

DEPOSITOS ESTRATOLIGADOS

Estratoligados de Cobre (chilenos)

Generalidades

Los yacimientos estratoligados de Cu corresponden a cuerpos subhorizontales tipo manto o a cuerpos de brecha y veta con mineralización importante de sulfuros de cobre. Estos yacimientos reciben el nombre de estrato ligados por estar comunmente asociados, limitados y hospedados en secuencias de rocas volcánicas, ya sea en lavas o en sedimentos volcánicos. En algunos casos la roca huesped puede corresponder a calizas, areniscas marinas y lutitas lacustres, pero estas secuencias aparecen intercaladas dentro de secuencias volcánicas.

La mineralización ocurre principalmente en lavas andesíticas porfiríticas y brechas, comúnmente en zonas amigdaloidales de lavas o relleno de fracturas, y también finamente diseminada en la masa fundamental. En caso de roca huesped calcarea y areniscas, la mineralización de sulfuros está asociada con abundancia de material orgánico, donde los sulfuros se dan en forma finamente diseminada o en fracturas.

Estos yacimientos ocurren en cuencas tectónicas o sedimentarias de subsidencia a lo largo de cinturones volcánicos calcoalcalinos en corteza continental (arco volcánico continental).

Mineralización y alteración

La mineralización primaria de cobre consiste en bornita, calcosina y calcopirita, asociada con piritita, hematita y/o magnetita. La alteración hidrotermal es en general de carácter débil, siendo en muchos casos, indistinguible de las asociaciones de metamorfismo regional de la roca huésped. En algunos casos se puede observar albitización, alteración sericitica o argilica débil y propilitización, pero la alteración hidrotermal no es un aspecto de gran notoriedad. Presencia de granates ha sido también reportada.

Distribución geológica y estratigráfica

Estos yacimientos aparecen ligados principalmente a tres franjas de arco volcánico, uno en el norte de Chile, de edad Jurásico, otro en la zona centro norte y centro de Chile, de edad Cretácico inferior, y una tercera franja de edad Cretácico superior-Paleoceno, de menor importancia, también en el centro norte y centro del país (Figs. 41 y 42).

Génesis

Ruiz (1965), Camus (1986) y Espinoza y Palacios (1982) sugieren un modelo volcano exhalativo para los depósitos de cobre mantiformes, pero no presentan evidencias categóricas de singenetismo. Sato (1984) presenta un modelo epigénético que satisface en mucha mayor medida las características de estos depósitos, y resume lo siguiente:

- i) La mineralización ocurre preferentemente en zonas de mayor permeabilidad.
- ii) La ubicación de la mineralización está en muchos casos controlados por fallas y/o intrusivos subvolcánicos.
- iii) No se observa en general el desarrollo de alteración hidrotermal notorio, pero la roca huésped está claramente alterada por procesos de metamorfismo.
- iv) La mena se caracteriza por sulfuros de razón azufre/cobre bajas.
- v) Calcita es el mineral de ganga más común.
- vi) Los rangos de temperatura para mineralización van desde 273 a 430°C, y para precipitación de calcita, 65 a 195°C.

Estas características sugieren una mineralización de origen hidrotermal, donde la ausencia de alteración de la roca huésped se explicaría por condiciones de bajo contraste de equilibrio entre fluido y roca, y/o entre fluido hidrotermal y aguas connatas.

La fuente de metales se cree es principalmente magmático pero de largo transporte.

Clasificación

Espinoza (1996) propone clasificar a los yacimientos de cobre de la Cordillera de la Costa chilenos (incluidos los estratoligados) en tres clases principales, y con algunas subclases :

- 1) Depósitos hospedados en rocas volcánicas (estratoligados)
 - Tipo Buena Esperanza
 - Tipo Carolina de Michilla
 - Tipo Mantos Blancos
- 2) Depósitos hospedados en rocas plutónicas (vetiformes)
 - Tipo Montecristo
- 3) Depósitos hospedados en rocas sedimentarias (estratoligados)

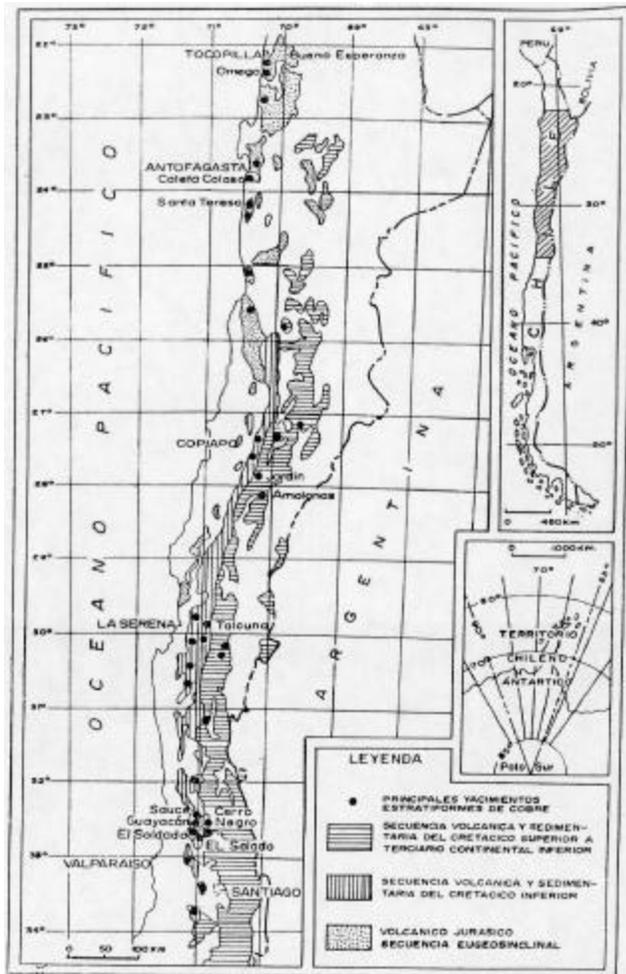


Figura 41. Distribución de yacimientos del tipo estratoligado de cobre chilenos y franjas correspondientes (tomado de Espinoza, 1996)

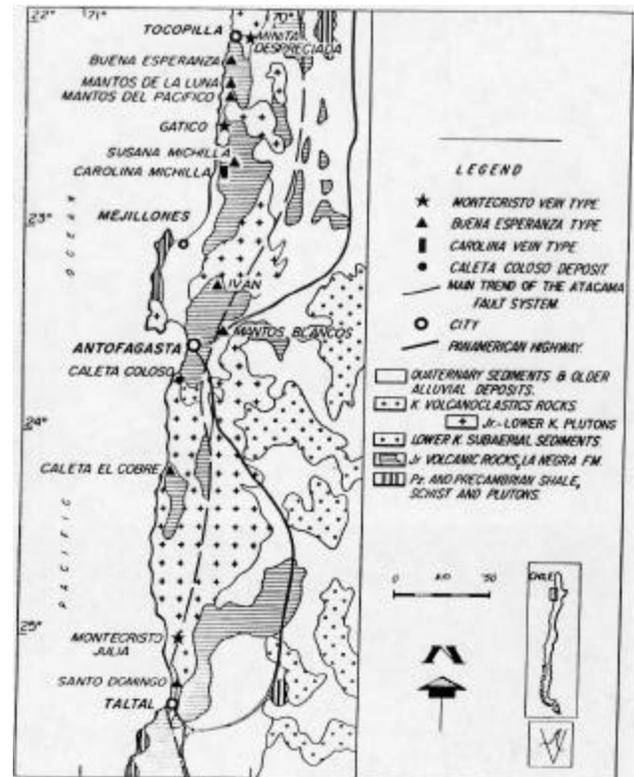


Figura 42. Distribución de yacimientos del tipo estratoligado de cobre en la franja Jurásica del norte de Chile (tomado de Espinoza, 1996)

1) Depositos hospedados en rocas volcánicas (estratoligados)

Este tipo incluye depositos estratoligados con calcosina y bornita como mena dominante y se hospedan en lavas andesíticas y basálticas. La mineralización ocurre en los estratos volcánicos y en brechas hidrotermales y esta espacialmente asociada a diques, cuellos volcánicos y filones gabro-dioríticos. La alteración hidrotermal es muy discreta y débil en superficie.

Variados grados de oxidación son observables en la parte superior de muchos de estos depositos, producto de procesos supérgenos, con atacamita y menor antlerita, brochantita, malaquita y crisocola.

La figura 43 (a y b) muestra modelo para estos tipos de deposito. Mineralización estratiforme de bornita-calcosina como relleno de vesículas en lavas, desarrollo de brechas hidrotermales mineralizados, relleno de fracturas y ocasionalmente como matriz de sedimentos.

La zonación primaria de mineralización incluye de núcleo hacia afuera y hacia el techo las siguientes zonas (Fig. 43 a y b): calcopirita-pirita; bornita-calcopirita; bornita-digenita-covelina-calcosina-galena, y especularita-calcita-calcosina-digenita-covelina. Esta zonación es interpretada como el resultado de la evolución de las condiciones de mineralización de una etapa inicial rica en Fe, con hematita-pirita-calcopirita y una segunda etapa con calcopirita-bornita y finalmente calcosina, el sulfuro más abundante.

Minerales de alteración incluyen clorita, albita, epidota, cuarzo, calcita, hematita y sericitización selectiva de plagioclasas. Alteración silicea y metasomatismo sódico coetáneo con lixiviación de Ca y Mn son observables en zonas mineralizadas de Buena Esperanza, Susana-Lince y Mantos Blancos.

Tipo Buena Esperanza (Fig. 43a y 44a)

Mantos de calcosina-bornita acompañado comunmente de cuarzo-calcita y hematita en relleno de vesículas. En la parte central se reconoce un cuerpo vertical cilíndrico de gabro el cual digita en su parte superior. En Mina Nueva ocurre una brecha hidrotermal sobre el gabro. Temperaturas de inclusiones fluidas indican un rango de 440° a 500°C, con salinidades sobre un 50% NaCl equivalente.

En el deposito Susana (Distrito Carolina de Michilla; Fig. 44b) ocurren cuerpos mantiformes que se extienden al menos 100 m desde el cuerpo de brecha Susana.

Tipo Carolina de Michilla (Fig. 43b y 44b)

Este tipo incluye cuerpos vetiformes de cobre hospedados en rocas volcánicas, asociados principalmente a fallas. La mineralización ocurre también en rellenos y fracturas, con desarrollo de zonas de bonanza. Depositos pequeños en el sector en el distrito El Desesperado son similares.

Tipo Mantos Blancos (Fig. 44c)

El deposito Mantos Blancos presenta varias características distintas como roca huesped y tamaño. La roca huesped corresponde a andesitas y cuarzo-dacitas intruidas por una serie de filones manto y diques dioríticos. Diques andesíticos cortan a todas las secuencias. Este deposito se ubica más al este que el resto de depositos en esta franja hospedado en rocas de edad Juarásico (147-149 Ma).

Se observa una alteración clorita-albita y silicea importante. No se conocen brechas hidrotermales, la mineralización ocurre en todo nivel permeable y más abundante en torno a fallas.

2) Depositos hospedados en rocas plutónicas (vetiformes)

Tipo Montecristo (Fig. 43c)

Estos yacimientos ocurren hospedados en rocas plutónicas en zonas de falla, asociados con diques diabásicos. Albitización, cloritización y cuarzo-sericita ocurren en roca huesped. Calcosina-covelina conforman la parte superior, seguido en profundidad por una zona de calcopirita-bornita. En superficie ocurre una zona de minerales oxidados de cobre.

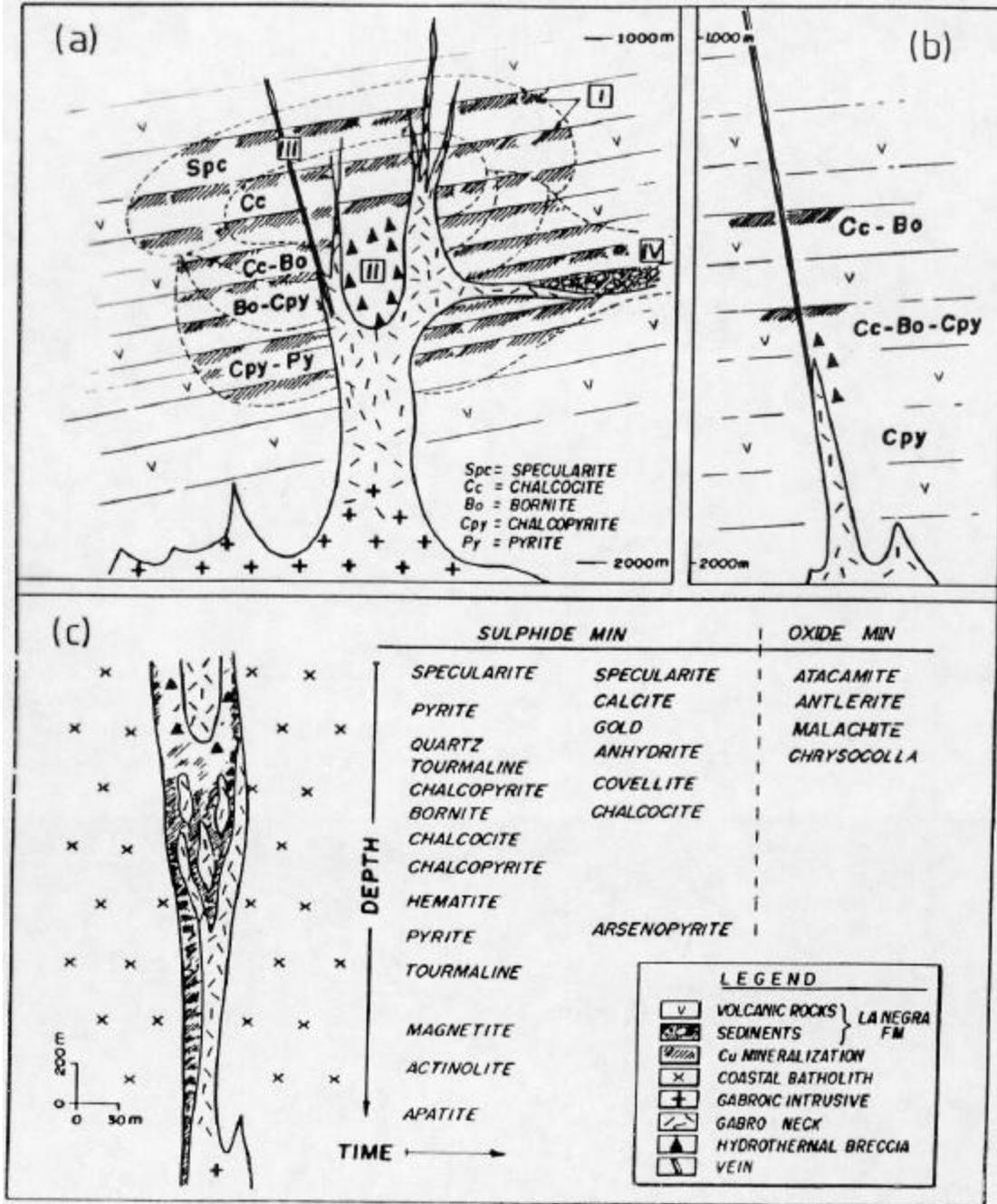


Figura 43. Yacimientos del tipo estratoligados de cobre, subtipos del tipo a) Buena Esperanza; b) Carolina de Michilla ; c) Monte Cristo (tomado de Espinoza, 1996).

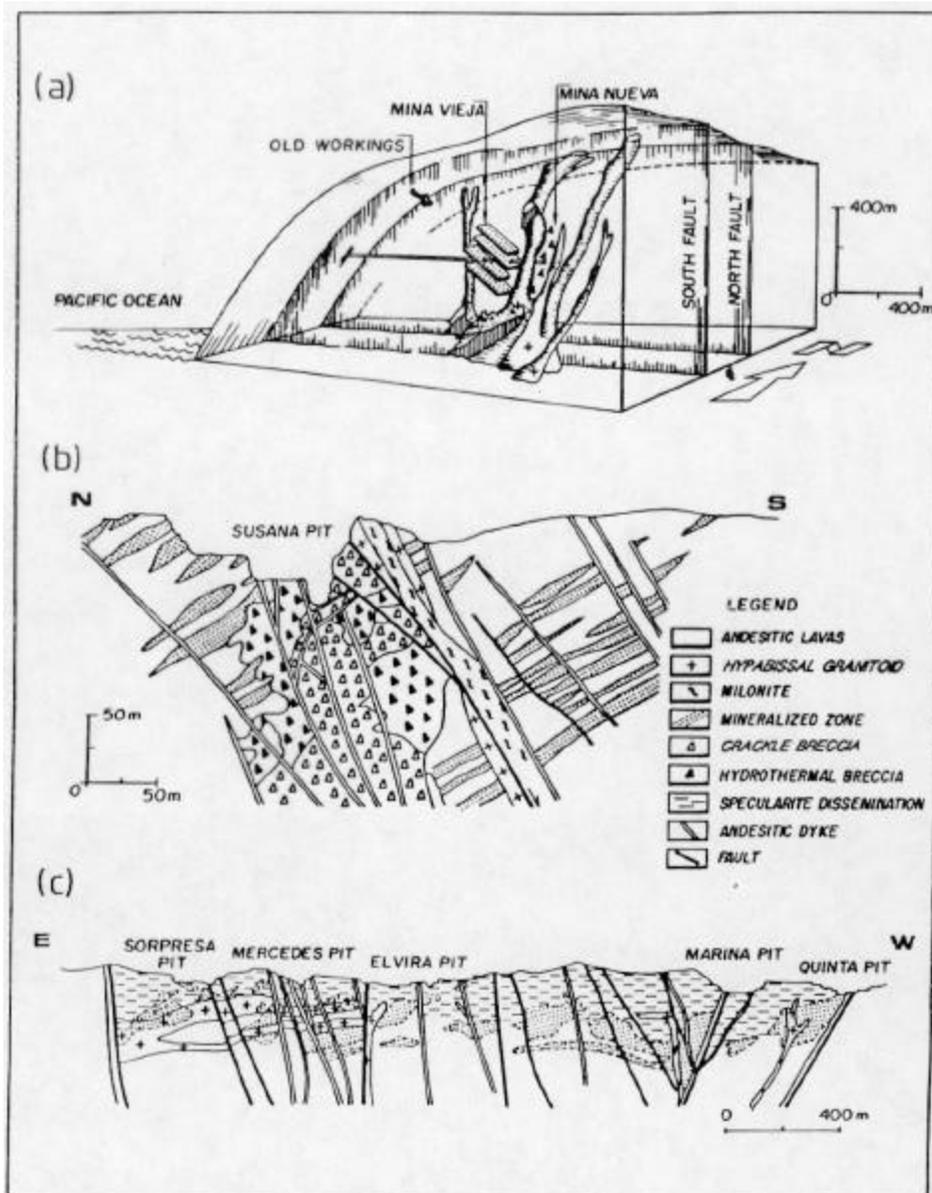


Figura 44. Yacimientos del tipo estratoligado de cobre del subtipo a) Buena Esperanza; b) Carolina de Michilla; c) Mantos Blancos (tomado de Espinoza, 1996)

3) Depositos hospedados en rocas sedimentarias (estratoligados)

Este tipo de deposito no difiere en gran medida de los anteriores, pero la mineralización ocurre hospedada a lo largo de una interfase de rocas sedimentarias. En el caso del yacimiento Cerro Negro la mineralización ocurre entre la brecha Diablo y sedimentos lacustres en el techo, asociado lateralmente con diques y sills andesíticos. La figura 45 muestra una sección esquemática de este deposito (Elgueta et al., 1990) ubicado en Chile central. Se ha sugerido para este deposito, al igual que en el caso de la Mina El Soldado

(Chile central) la participación de material orgánico como agente reductor y controlador de la precipitación de cobre (Zentilli et al., 1997).

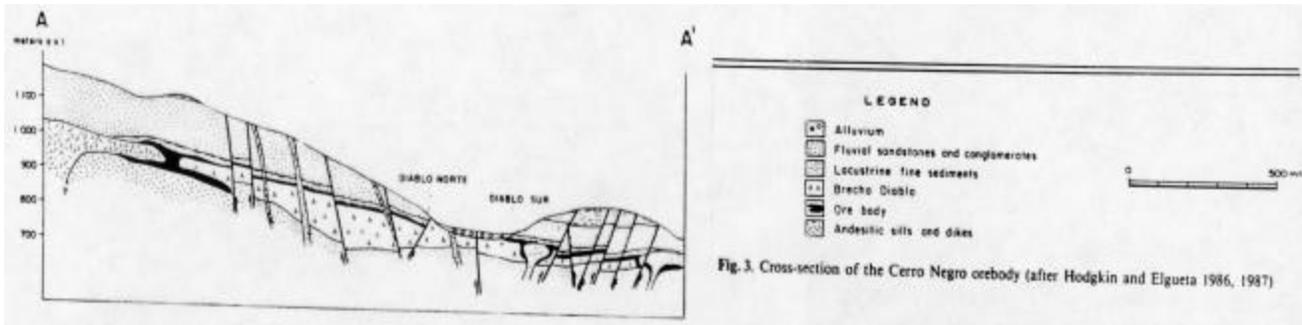


Figura 45. Sección esquemática del yacimiento estratoligado de cobre Cerro Negro (tomado de Elgueta et al., 1990)

VMS (Volcano – Exhalativos)

Generalidades

Los depósitos del tipo VMS (Volcanic Massive Sulphides) o volcano – exhalativos corresponden a yacimientos de carácter estrato ligado, en este caso generalmente directa o indirectamente asociados con su roca huesped. Son yacimientos de origen volcanogénico submarino o continental (de carácter metasomático y en algunos casos asociados con sedimentación). Fluidos hidrotermales asociados ocurren a temperaturas entre 50° y 400°C.

En el caso de depósitos submarinos, estos ocurren a profundidades del orden de 1000 a 6000 m, bajo condiciones de presión hidroestática. La mineralización tiene un carácter exhalativo – sedimentario donde el equivalente actual es representado por fumarolas submarinas (black smokers). La acumulación de minerales ocurre por efectos gravitacionales al salir a fondo marino. La descarga de material es rápida, seguida por sedimentación química en bancos basales alrededor de aperturas volcánicas. Los depósitos son masivos y su distribución estará controlada por los contrastes de densidad entre el agua de mar y los fluidos hidrotermales. Si la densidad del fluido hidrotermal es mayor que el agua marina la depositación es cercana, limitada a pequeñas cuencas laterales, dependiendo entonces también de la topografía de fondo. Si la densidad es similar existen dos posibilidades, que al mezclarse generen un fluido de mayor densidad, precipitando su carga al igual que en el caso anterior, o que al mezclarse la densidad siga igual o menor, en este caso la mineralización tendrá una distribución areal mayor, con poco control topográfico. Si la densidad es menor entonces los fluidos ascienden, se mezclan y precipitan en un radio mayor, generando depósitos concordantes a la estratigrafía y sin mayor control topográfico (ej. Hierro bandeado – BIF).

Entre los depósitos VMS se reconocen varios tipos, Troodos, Kuroko, Beshi y Hierro bandeado, descritos brevemente a continuación.

Depositos VMS tipo Troodos

El caso representativo es el deposito Troodos (Chipre), yacimiento de cobre hospedado en una secuencia volcánica máfica del tipo ofiolítico, principalmente en lavas de almohadilla. La mineralización de sulfuro masivo ocurre en la interfase de lavas de almohadilla inferior y la zona basal, o bien a lo largo de la secuencia de lavas de almohadilla inferior y superior (Fig. 46 a y b). La mineralización consiste principalmente de pirita y calcopirita con menor esfalerita, con desarrollo de cuerpos masivos y también de stockwork inferior, a lo largo de conductos alimentadores. Estos yacimientos están asociados directamente a fallas normales sinvolcánicas en zonas de extensión o rifting de fondo oceánico, ya sea en dorsales oceánicas o en cuencas de tras arco con volcanismo submarino. La alteración hidrotermal consiste principalmente en zeolita – epidota – clorita.

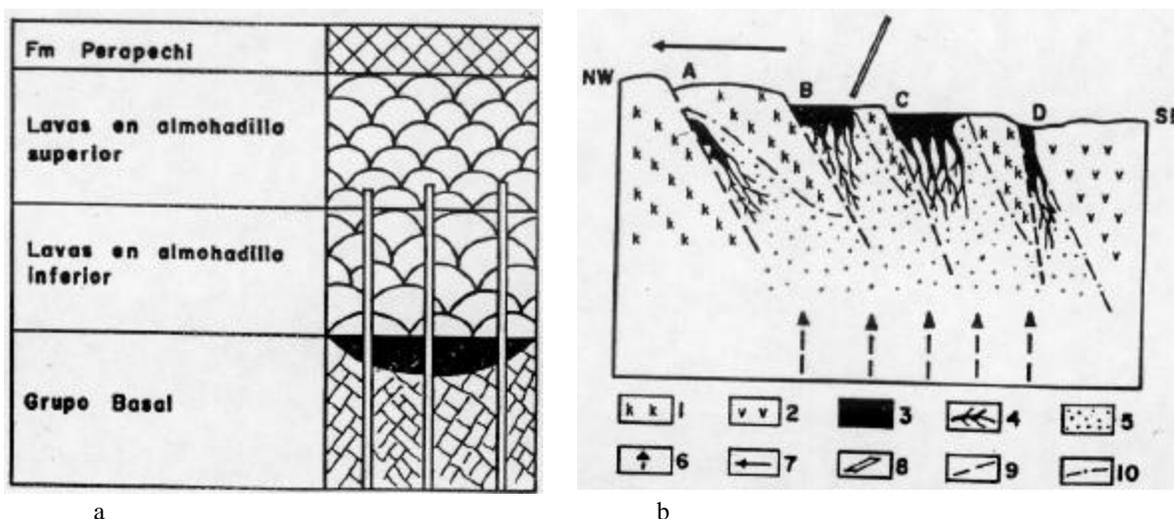


Figura 46. a) Columna esquemática de yacimientos del tipo VMS Troodos; b) Sección esquemática del yacimiento Troodos (1 = alteración sericítica; 2 = lavas de almohadilla; 3 = zonas de mena; 4 = mena en enjambre de vetillas, stockwork; 5 = rocas basales; 6 = cuerpos alimentadores; 7 = dirección de flujo.

Depositos VMS tipo Kuroko

Corresponden a cuerpos de sulfuros masivos (polimetálicos) estratiformes o lenticulares concordantes con la sedimentación, sobreyacente a un cuerpo de tipo stockwork con mineralización diseminada. La mineralización metálica consiste en pirita, calcopirita, esfalerita, galena, tetrahedrita, tenantita con mayor o menor oro y plata, asociados con cuarzo y baritina. Existe una zonación vertical estratificada (Fig. 47 a), en orden ascendente: i) zona Keiko, mineral siliceo con pirita, calcopirita y cuarzo en stockwork; ii) zona Seikhoko, mineral de anhidrita y yeso con pirita, calcopirita, esfalerita, galena y cuarzo con arcillas, mineralización estratiforme; iii) zona Ryukoko, con mineralización de pirita y menor calcopirita y cuarzo, mineralización estratiforme; iv) zona Oko, mena amarilla con mineralización de pirita y calcopirita, con menor esfalerita, cuarzo y baritina, mineralización estratiforme; v) zona Kuroko, mena negra con mineralización de esfalerita, galena, calcopirita y baritina, mineralización estratiforme; vi) zona de baritina, vii) y finalmente una zona de silice más hematita. Estos depositos ocurren por encima de un domo riolítico. La alteración hidrotermal, en forma esquemática (Fig. 47 b), se caracteriza por un halo externo de montmorillonita, seguido por un halo interno de sericita, un delgado

halo de yeso, otro halo de sericita en torno a un núcleo de alteración cuarzo-sericítico. Ejemplos son Kuroko, Japón y Noranda, Canadá. Ocurren en ambientes de arco isla asociados a volcanismo calcoalcalino o toleítico tardío.

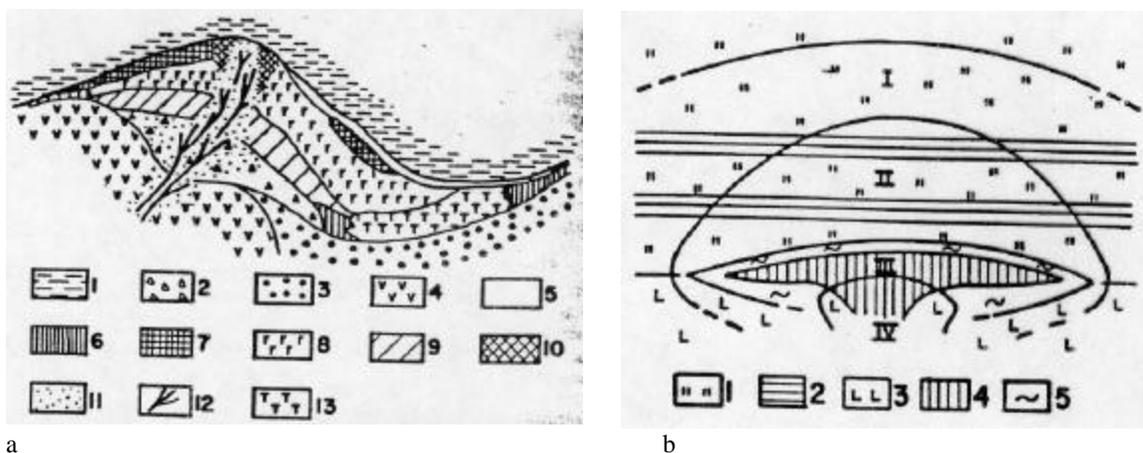


Figura 47. a) Sección esquemática del yacimiento VMS tipo Kuroko ; b) Sección esquemática de alteración hidrotermal en yacimientos del tipo Kuroko.

Depositos del tipo Beshi

Corresponden a yacimientos de Zn-Cu hospedados en secuencias de rocas volcánicas máficas en complejos estructurales y secuencias de sedimentos marinos. La mineralización consiste principalmente de pirita-esfalerita-calcopirita, de carácter estratiforme. Ocurren en ambiente de arco isla asociados a magmatismo calcoalcalino temprano. Ejemplos son Sambagawa, Japón y Folldal, Noruega.

Depositos de Hierro Bandeado

Corresponden a depósitos de hematita – magnetita – chert (oro), de ocurrencia en margenes continentales pasivos. Son depósitos de gran extensión areal, con mineralización local de oro, fosforo y sulfuros de metales base. Se reconocen distintas facies de mineralización: una facie de sulfuros normalmente cercano a un cuerpo alimentador volcánico, y una facie de óxidos, distal a un cuerpo alimentador volcánico. La precipitación de minerales ocurre en forma periódica, dejando esto la característica textura bandeada. Más detalles sobre estos depósitos son discutidos en depósitos de origen sedimentario, al poderse considerar la precipitación química distal como parte de un proceso sedimentario y no volcánico exhalativo.

Depositos tipo Mississippi Valley

Corresponden a depósitos estratoligados hospedados en rocas carbonatadas. Son importantes productores de Pb y Zn y en menor medida de fluorita y baritina. En algunos casos, Cu puede ser importante (ej. Irlanda Central).

Los principales yacimientos de este tipo se hallan en Irlanda Central, los Alpes, Polonia e Inglaterra. En Estados Unidos se dan en la cordillera Appalachian y a lo largo de los valles de Missouri y Mississippi. También existen importantes depositos en el norte de Africa (Tunisia y Algeria) y en Canadá.

No existen depositos importantes de este tipo en el Pre-Cámbrico, y los más importantes del valle de Missouri y Mississippi aparecen del Cámbrico hasta el Cretácico (exceptuando el Silúrico).

En la mayoría de estos depositos la mineralización ocurre en gruesos paquetes de dolomitas de paleolatitudes tropicales y casi siempre asociados a un paleoambiente litoral de arrecife y de bancos de lodo carbonatado. En la mayoría de estos depositos isotopos de azufre de sulfato indican una proveniencia de agua marina de la misma composición isotópica de las aguas marinas de esa época. Estos ambientes son de litoral de cratón, pero estos depositos también ocurren en alaucógenos (rift abortados) y puntos triples.

En ambiente cratónico estos depositos ocurren en zonas de relieve positivo, limitado lateralmente por cuencas lutíticas, muy comunmente por sobre basamento granitoide muy fracturado. Algunos modelos sugieren que fracturas y/o fallas sirven de canales de flujo para que mineralización llegue a agua de mar, donde eventualmente precipitará en forma química (sin-sedimentario).

Otros autores sugieren que la mineralización ocurre por metasomatismo de baja temperatura en roca ya litificada (caso Mississippi Valley).

La forma, tamaño y distribución de estos depositos varia enormemente, observandose una serie de situaciones posibles (Fig. 48).

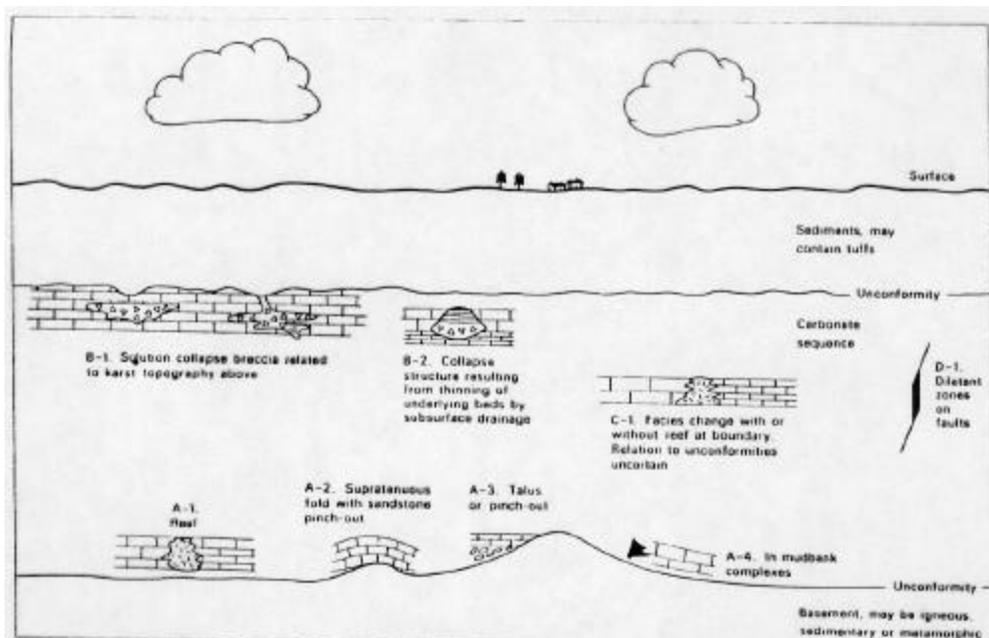


Figura 48. Ambientes de formación para depositos del tipo Mississippi Valley

En cuanto a leyes, valores promedio típicos van entre 3 y 10% Pb + Zn combinado, con clavos de hasta 50%. Los tonelajes varían desde pocas decenas de miles de toneladas hasta 20 Mt, pero en varios cuerpos cercanos (ej. Mina Navan, Irlanda Central, varios cuerpos, ninguno mayor a 20 Mt, pero suman 62 Mt con 12% Pb + Zn).

La mineralización en estos depositos consiste de galena, esfalerita, fluorita, baritina, pirita, marcasita y menor calcopirita. La ganga consiste de calcita, dolomita, otros carbonatos y silice en variadas formas. Texturas coliformes son comunes. Niquel es común como elemento traza.

Depositos del Tipo “Red Bed”

Estos depositos ocurren hospedados en sedimentos terrestres, frecuentemente fluviales, de ambiente generalmente árido. Estos sedimentos suelen ser de color rojo, areniscas rojas, de donde recibe el nombre de depositos tipo “Estratos Rojos”. Existen depositos ricos en cobre y otros ricos en uranio y vanadio (Plateau del Colorado, EEUU). En el caso cobre, la mineralización ocurre en forma de sulfuros, calcosina, bornita y covelina.

Los de uranio-vanadio pueden estar acompañados de cantidades menores de metales base. Estos ocurren principalmente en los EEUU y proveen el 90% de la producción doméstica de uranio. También ocurren en Australia, asociados a paleocanales. Las leyes van desde 0.1 a 1% U_3O_8 o mayor, en forma de bolsonadas irregulares, algunos mantiformes, de unos 100 m de ancho y pocos metros de espesor. La mineralogía corresponde a pitchblenda (U), coffinita (U) y roescholita (V).

Estos depositos ocurren a lo largo del fondo de paleocanales enterrados, son de origen epigenético, pero la relación entre sedimentación y mineralización es debatible. Aparentemente la mineralización ocurre durante diagénesis, con adición de menos del 1% de material, rellenando porosidad.

Génesis: de acuerdo a su ambiente de formación, estos depositos serían de origen sedimentario, ocurriendo durante procesos de diagénesis. Los paleocanales huesped se habrían formado en ambientes ricos en vegetación, con abundante materia orgánica (Fig. 49). Esto genera un ambiente reductor sepultado tras enterramiento. Vanadio, uranio y cobre son lixiviados a partir de rocas superficiales (granitos) durante meteorización, y transportados a profundidad en forma de complejos estables en ambiente oxidante. Estos fluidos, al interceptar ambientes reductores precipitan su carga.

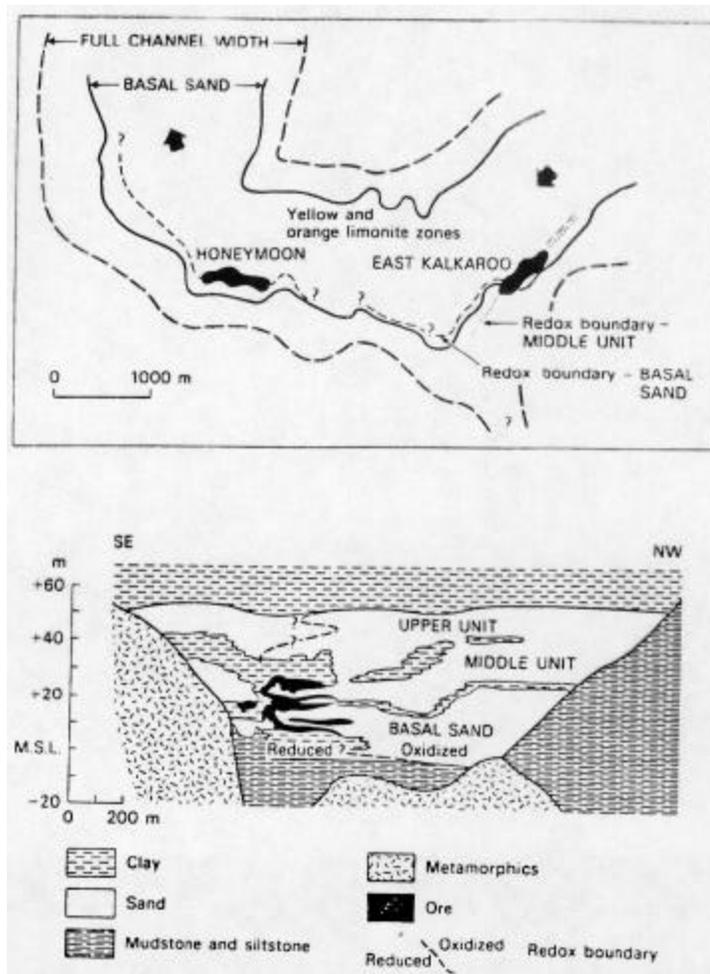


Figura 49. Planta y sección esquemática para depósitos del tipo Red Bed, Kalkaroo, Australia Oeste

DEPOSITOS DE ORIGEN SEDIMENTARIO

En términos amplios los sedimentos pueden ser separados en dos grandes grupos, depósitos alóctonos y depósitos autóctonos.

Alóctonos (fueron transportados al ambiente que los contiene)
 Depósitos terrígenos (limos, arenas, conglomerados, arcillas),
 depósitos piroclásticos.

Sedimentos --->

Autóctonos (se forman dentro del ambiente que los contiene)
 Precipitados químicos (carbonatos, evaporitas, cherts, fierro,
 fosfatos), depósitos orgánicos (carbón, petróleo, gas),
 depósitos residuales (lateritas, bauxitas).

Depositos Alóctonos: *Placeres*

Depositos alóctonos de interés económico son referidos como depósitos de acumulación mecánica o depósitos del tipo Placer. Pertenecen al grupo terrígeno y son formados por procesos sedimentarios comunes que concentran minerales pesados. Normalmente estos procesos ocurren por remoción y transporte fluvial, pero minerales pesados deben ser primero removidos de su fuente por meteorización y erosión. Estos minerales deben ser resistentes a ataques físicos y químicos y tener una alta densidad ("resistatos"). Minerales que cumplen estas condiciones son casiterita, cromita, cobre nativo, granates, oro, ilmenita, magnetita, platino, rubies, rutilo, safiro, diamantes, entre otros.

Estos depósitos son en general pequeños y efímeros, ya que tienden a depositarse en relieves positivos quedando expuestos a nueva erosión. Son en general de baja ley, pero por estar en su mayoría en depósitos no consolidados, son de explotación simple y de bajo costo, en general, por dragado y concentración gravitacional. Los depósitos tipo placer pueden ser clasificados de acuerdo a génesis en los siguientes grupos:

- a) depósitos residuales -> acumulados in situ durante meteorización,
- b) depósitos eluviales -> concentrado en un medio sólido en movimiento,
- c) depósitos aluviales y fluviales -> concentrado en un medio líquido en movimiento,
- d) y depósitos eólicos -> concentrado en un medio gaseoso (aire) en movimiento.

Los depósitos residuales y eluviales (a y b) ocurren por meteorización in-situ (Fig. 50) directamente arriba de su fuente (topografía plana para el caso a) o pendiente abajo producto de reptación (topografía con pendiente, caso b). En ambos casos, minerales más livianos y químicamente reactivos son lavados o lixiviados, provocando concentración por reducción de volumen.

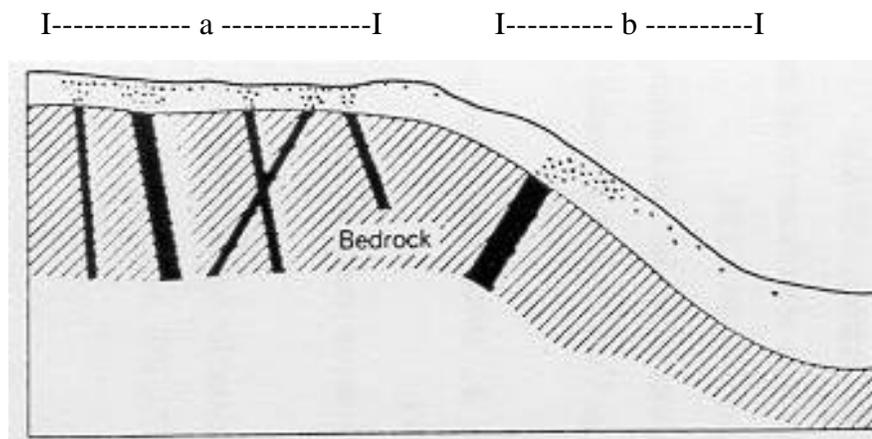


Figura 50. La formación de placeres residuales (a; izquierda) y eluviales (b; derecha) por la meteorización de sistemas de vetas.

En los depósitos fluviales la precipitación de minerales pesados en un caudal depende de la razón hidráulica de las partículas (densidad/tamaño). Una partícula grande y liviana puede llegar a la misma distancia que una pequeña y pesada. También dependerá de la velocidad del caudal, y cada vez que el caudal pierde velocidad (energía) en forma abrupta, ocurre

deposición (ej. barreras físicas de fondo como diques, caídas de agua y piscinas, confluencia de un afluente de alta energía a uno de baja, parte interior de meandros; Fig. 51). La superficie de deposición se conoce como circa, la cual puede ser sobre roca base o sobre depósitos previos. Los paleoplaceres son aquellos formados en el pasado y luego sepultados o levantados fuera del alcance de agentes erosivos. Paleoplaceres pueden tener varios niveles de circa.

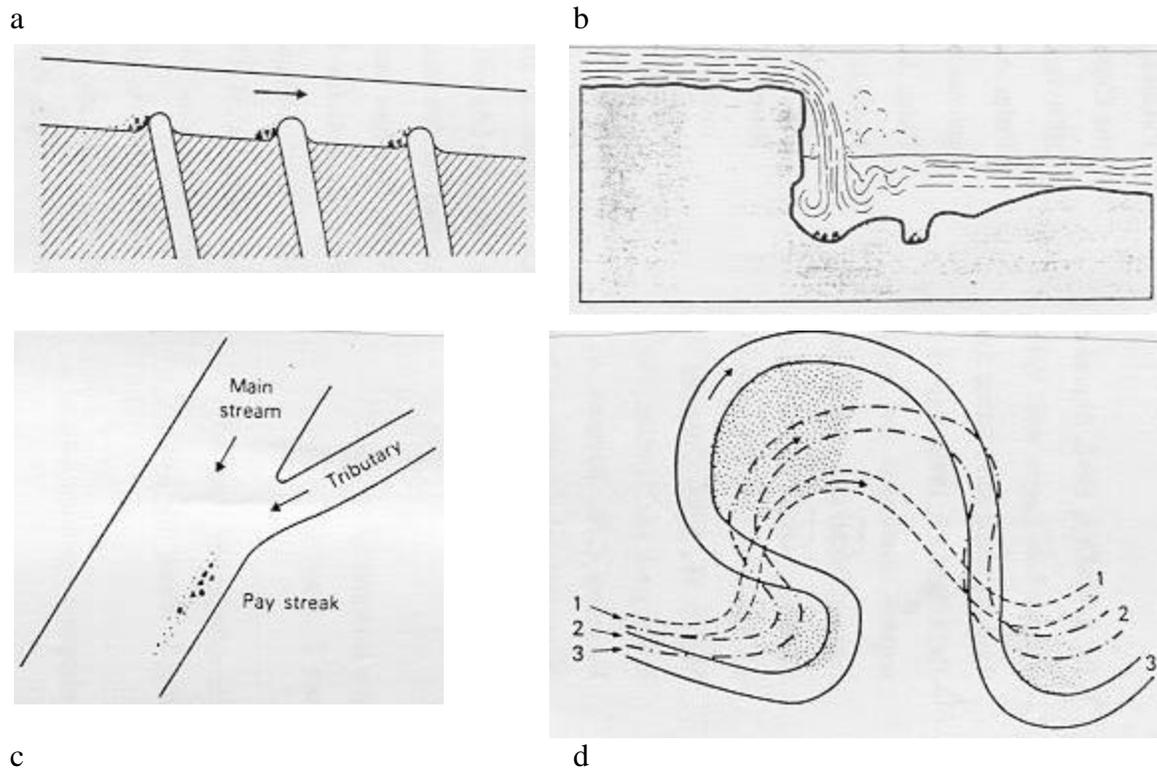


Figura 51. Barreras físicas y cambios de velocidad en caudales que pueden provocar la deposición y acumulación de minerales resistentes. a) Diques que sirven de barrera o rifle natural; b) caídas de agua; c) confluencia de un tributario de mayor energía a un flujo principal de menor energía; d) zona interior de meandros.

Otro tipo de deposición desde un medio líquido ocurre en placeres de playa, estos ocurren relacionados a oleaje y flujos de marea en playas actuales o terrazas antiguas (Fig. 52). La fuente de minerales debe estar cercana.

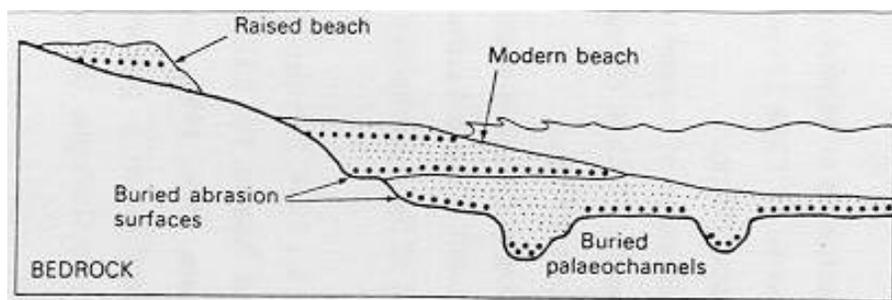


Figura 52. Sección esquemática para ilustrar algunos sitios de deposición de placeres en playas (mostrados con puntos negros).

Depositos residuales: *Lateritas* y *Bauxitas*

Estos corresponden a yacimientos de hierro (lateritas) y de aluminio (bauxitas) asociados exclusivamente a procesos sedimentarios de meteorización y son productos residuales. Una meteorización intensa y prolongada en el tiempo lleva a la lixiviación de elementos mayores de minerales silicatos (Ca, Na, Si, Mg, Mn, etc.) y a una concentración de elementos poco móviles como Fe y Al en rocas ricas en estos elementos.

Estos yacimientos ocurren normalmente en zonas cratónicas, relacionados a la meteorización prolongada de rocas ultramáficas y máficas. Para su formación se requiere de varias condiciones: i) topografía plana y estable en el tiempo (superficie de peneplanización), ii) erosión mecánica nula, iii) clima tropical asociado con grandes y prolongadas caídas de agua y ambiente oxidante. Estos depósitos ocurren en zonas tropicales actuales y también en paleozonas tropicales, pudiendo encontrarse paleodepósitos de estos tipos.

En la figura 53 se muestra un ejemplo de un perfil de suelo laterítico rico en Níquel. En la zona superior de las lateritas se reconoce una zona de hierro (sombbrero de hierro), seguido por una zona de hierro nodular y finalmente una zona de laterita porosa (Fig. 52). Por debajo del perfil laterítico (20 a 30 m) se observa peridotita alterada, parcialmente serpentinizada, para finalmente llegar a peridotita fresca. Lateritas níquelíferas pueden constituir una mena importante de Ni y Fe.

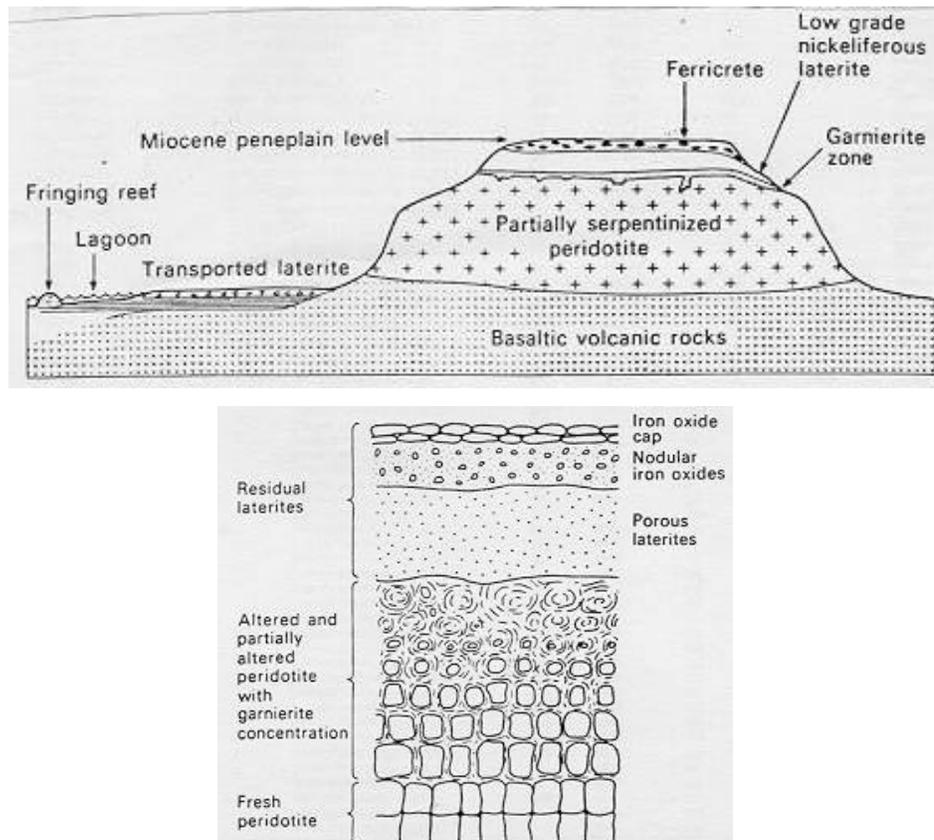


Figura 53. Sección esquemática de una peridotita en Nueva Caledonia mostrando el desarrollo de una laterita níquelífera (arriba). b) Columna esquemática de laterita níquelífera, Nueva Caledonia (abajo)

Depositos Autoctonos: Yacimientos de Fierro Bandeado (BIF)

Estos yacimientos ocurren en unidades estratigráficas con cientos de metros de espesor y cientos hasta miles de kilómetros cuadrados de extensión areal. Partes importantes de estos depósitos poseen concentraciones y volúmenes suficientemente grandes como para constituir minas de hierro. La mayor parte de estos depósitos ocurrieron entre los 2600 y 2800 Ma, actualmente ubicados en partes de Labrador (Canadá), Lago Superior (EEUU), Rusia y Australia.

Estos depósitos están caracterizados por su fino bandeamiento, entre 0.3 a 3 cm. Estas bandas consisten en alternancias milimétricas de chert y minerales de hierro (ej. chert – hematita). En estos depósitos se reconocen varias facies minerales (Fig. 54):

- i) Facies Oxidada: hematita o magnetita, con menor carbonatos. Chert varía de criptocristalina a mosaicos entrecrecidos con cuarzo.
- ii) Facies carbonatada: chert laminado con siderita.
- iii) Facies silicatada: silicatos de Fe asociados con magnetita, siderita y chert.
- iv) Facies sulfurada: arcillolitas carbonatadas y piríticas, finamente bandeadas con material orgánico y carbón.

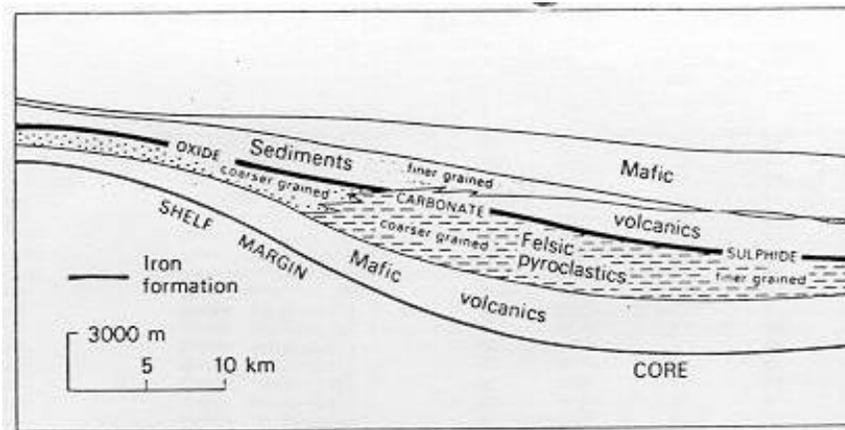


Figura 54. Sección estratigráfica esquemática de una cuenca mostrando las relaciones entre facies oxidada, carbonatada y de sulfuros en depósitos de hierro bandeado con respecto a la configuración de la cuenca y los distintos tipos de rocas asociadas.

Los BIF pre-Cámbricos pueden ser subdivididos en dos grandes subgrupos:

- 1) Tipo Algoma, típico de secciones de cinturones de rocas verdes, asociadas a sucesiones de greywackes y rocas volcánicas. Asociación volcánica. Predominan las facies oxidada, carbonatada y sulfurada.
- 2) Tipo Lago Superior, finamente bandeados, principalmente de las facies oxidada, carbonatada y silicatada, generalmente libre de material clástico. Formados netamente por precipitación química, formados en aguas someras de plataforma continental.

REFERENCIAS Y LECTURAS RECOMENDADAS.

- Atkinson, W., Souviron, A., Vehrs, T. and Faunes, A., 1996. Geology and mineral zoning of the Los Pelambres porphyry copper deposit, Chile. In: Andean copper deposits: new discoveries, mineralization, styles and metallogeny (F.Camus, R.Sillitoe, R.Petersen, eds.), Soc. Econ. Geol. Sp. Pub. 5, 131-156.
- Bagby, W y Berger, B., 1985. Geologic characteristics of sediment hosted disseminated precious metal deposits in the U.S. In: Geol. And Geoch. of the Epith. Syst., Reviews in Econ. Geol., V2, 169-202.
- Bonham, H. Jr., 1988. Models for volcanic hosted precious metal deposits. In: Bulk mineable precious metal deposits of the western United States, R.Schafer, J.Cooper and P.Vikre eds., Geol. Soc. Reno, 259-271.
- Buchanan, L.I. 1981. Precious metal deposits associated with volcanic environments in the southwest. In relations of tectonics to ore deposits in the southwestern Cordillera, Arizona, Geol. Society Digest., v.14, p.237-262.
- Burnham, C.W., Ohmoto, H., 1980. Late-Stage Processes of Felsic Magmatism. Mining Geology Special Issue, No. 8, p. 1-11.
- Burnham, C.W. 1981. Physicochemical constraints on porphyry mineralization. Dickinson W.R., Payne, W. (Editors), Relations of Tectonics to Ore Deposits in the Southern Cordillera, Arizona Geological Digest, Vol. XIV, Tucson, Arizona, p.71-77.
- Camus, F., 1986. Los yacimientos estratoligados de Cu-Pb-Zn y Ag en Chile. En: J.Frutos, R.Oyarzún y M.Pincheira eds., Geología y recursos minerales de Chile, Univ. de Concepción, V.2, 547-635.
- Candela, P., 1994. Combined chemical and physical model for plutonic devolatilization: A non-Rayleigh fractionation algorithm. Geoch. et Cosmoch. 58, No. 10, 2157-2167.
- Corbett, G. y Leach, T., 1994. Southwest pacific rim gold-copper systems: structure, alteration, and mineralization. SEG special pub. N° 6, 237 pp.
- Cornejo, P., Tosdal, R., Mpodozis, C., Tomlinson, A., Rivera, O. y Fanning, C., 1997. El Salvador, Chile porphyry copper deposit revisited: Geologic and Geochronologic framework. Int. Geol. Review, 39, 22-54.
- Dietrich, A., Lehmann, B., Wallianos, A., Traxel, K. y Palacios, C., 1999. Magma mixing in Bolivian tin porphyries. Naturwissenschaften, 86, 40-43.
- Drummond, S. y Ohmoto, H., 1979. Effects of boiling on mineral solubilities in hydrothermal solutions. Abstract, Geol. Soc. Amer. 92nd Ann. Mtg., San Diego, p. 416.
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D. and Newberry, R.J., 1981. Skarn deposits. Econ. Geol. 75 th Anny. Vol., 317-391.
- Elgueta, S., Hodgkin, A., Rodriguez, E. and Schneider, A., 1990. The Cerro Negro mine, Chile: Manto-type copper mineralization in a volcanic environment. In: Stratabound ore deposits in the Andes, Fonbote, L., Amstutz, G., Cardozo, M., Cedillo, E. and Frutos, J. eds., Special Pub. No. 8, Soc. for Geol. applied to mineral deposits, 463-471.
- Espinoza, R. y Palacios, C., 1982. Metalogénesis de los yacimientos de la Cordillera de la Costa entre Tal Tal y Tocopilla, 22-23°S. V Congreso Latinoamericano de Geología, B.A., Argentina, Actas, V3, G1-G20.
- Espinoza, R, Véliz, H., Esquivel, L., Arias, J. y Moraga, A., 1996. The cupriferous province of the coastal range, northern Chile. In: In: Andean copper deposits: new discoveries, mineralization, styles and metallogeny (F.Camus, R.Sillitoe, R.Petersen, eds.), Soc. Econ. Geol. Sp. Pub. 5, 19-32.
- Fournier,

- Heald, P., Foley, N. y Hayba, D., 1987. Comparative anatomy of volcanic hosted epithermal deposits: acid sulfate and adularia-sericite types. *Econ. Geol.*, 82, 1-26.
- Hedenquist, J. and Lowenstern, J., 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, Vol. 370, 519-526.
- Heinrich, C., Ryan, C., Mernagh, T. y Eadington, P., 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Econ. Geol.*, 87, 1566-1583.
- Hendry, D.A.F., Chivas, A.R., Long, J.V.P., Reed, S.J.B., 1985. Chemical differences between minerals from mineralizing and barren intrusions from some North American porphyry copper deposits. *Contributions Mineral Petrology*, 89, 317-329.
- Klohn, E., Holmgren, C. and Ruge, H., 1990. El Soldado, a stratabound copper deposit associated with alkaline volcanism in the central Chilean coastal range. In: *Stratabound ore deposits in the Andes*, Fonbote, L., Amstutz, G., Cardozo, M., Cedillo, E. and Frutos, J. eds., Special Pub. No. 8, Soc. for Geol. applied to mineral deposits, 435-448.
- Kuehn, C y Rose, A., 1995. Carlin Gold deposits, Nevada: Origin in deep zone of mixing between normally pressured and overpressured fluids. *Econ. Geol.*, 90, 17-36.
- Lehmann, B., Dietrich, A., Wallianos, A., Oyarzún, J., Palacios, C., Riera-Kilibarda, C. and Townley, B.K., 2000. Metallogenic model for porphyry systems in the Central Andes. *Zeitschrift für angewandte Geologie (Journal for applied Geology)*, Sonderheft SH1, 45 : 179-186.
- Lowenstern, J., Mahood, G., Rivers, M. y Sutton, S., 1991. Evidence for extreme partitioning for copper into a magmatic vapor phase. *Science*, 252, 1405-1409.
- Meinert, L.D., 1993. Igneous petrogenesis and skarn deposits. R.V. Kirkham, W.D. Sinclair, R.I. Thorpe, J.M. Duke (Editors), *Mineral Deposit Modelling*, GAC Special Paper 40, 569-584.
- Munchmeyer, C., 1996, Exotic Deposits – Products of Lateral Migration of Supergene Solutions from Porphyry Copper Deposits. *Soc. Econ. Geologists Special Publication N°5*, pag. 43-58.
- Rowland, M. and Wilkinson, J., 1998. A hybrid origin for porphyritic magmas sourcing mineralizing fluids. In: *Water – rock interaction (C.Arehart, M.Hulston eds.)*, 569-573.
- Ruiz, C., 1965. *Geología y yacimientos metalíferos de Chile*. I.I.G., Santiago, 305 pp.
- Saint Blanquat, M., Tikoff, B., Teyssier, C., Vigneresse, 1998. Transpressional kinematics and magmatic arcs. Holdsworth, R.E., Strachan, J.L., Dewey, J.F. (Editors), *Continental Transpressional and Transtensional Tectonics*, Geological Society of London, Special Publications, 135, 327-340.
- Sato, T., 1984. Manto type copper deposits in Chile, a review. *Bulletin of the Geol. Surv. Of Japan*, V. 35, 565-582.
- Serrano, L., Vargas, R., Stambuk, V., Aguilar, C., Galeb, M., Holgrem, C., Contreras, A., Godoy, S., Vela, I., Skewes, M.A. y Stern, C., 1996. The late Miocene to early Pliocene Rio Blanco – Los Bronces copper deposit, central Chilean Andes. In: *Andean copper deposits: new discoveries, mineralization, styles and metallogeny (F.Camus, R.Sillitoe, R.Petersen, eds.)*, Soc. Econ. Geol. Sp. Pub. 5, 119-130.
- Skewes, M.A. y Stern, C., 1996. Late Miocene mineralized breccias in the Andes of Central Chile; Sr and Nd isotopic evidence for multiple magma sources. In: *Andean copper deposits: new discoveries, mineralization, styles and metallogeny (F.Camus, R.Sillitoe, R.Petersen, eds.)*, Soc. Econ. Geol. Sp. Pub. 5, 33-42.

- Stimic, J. and Hickmott, D., 1995. Ore metal partitioning in intermediate to silicic magmas: PIXE results on natural mineral-melt assemblages. . Proc. II Giant Ore Deposits workshop: Controls on the scale of orogenic magmatic hydrothermal mineralization. Kingston, Ontario, 182-220.
- Titley, S.R., 1993. Characteristics of porphyry copper occurrence in the American southwest. In : Mineral deposit modeling, GAC special paper 40, 433-464.
- Zentilli, M., Graves, M., Lindsay, D., Ossandon, G., Camus, F., 1995. Recurrent mineralization in the Chuquicamata porphyry copper system: restrictions on genesis from mineralogical, geochronological and isotopic studies. Proc. II Giant Ore Deposits workshop: Controls on the scale of orogenic magmatic hydrothermal mineralization. Kingston, Ontario, 86-100.
- Zentilli, M., Munizaga, F., Graves, M., Boric, R., Wilson, N., Mukhopadhyay, P. y Snowdon, L., 1997. Hydrocarbon involvement in the genesis of ore deposits: an example in Cretaceous stratabound (Manto type) copper deposits of central Chile. Int. Geol. Rev., V39, 1-21.