

EVOLUCION DEL CONOCIMIENTO DE LOS PROCESOS INVOLUCRADOS EN LA GÉNESIS DE LOS PÓRFIDOS CUPRÍFEROS

Este trabajo corresponde principalmente a una traducción libre y actualización realizada por Victor Maksaev en el año 2003 del trabajo de Jeffrey W. Hedenquist y Jeremy P. Richards (1998) *The influence of Geochemical Techniques on the Development of Genetic Models for Porphyry Copper Deposits*, publicado en el Vol. 10 de *Reviews in Economic Geology* de la *Society of Economic Geologists*.

INTRODUCCION

Los pórfidos cupríferos constituyen un grupo muy variado de depósitos minerales y con una amplia diversidad de características, por lo que quizás deberían ser analizados caso a caso (Ej. Hunt, 1991), pero estos grandes depósitos minerales también comparten muchos rasgos comunes lo que ha permitido realizar varias generalizaciones y el desarrollo de modelos empíricos (Ej. Lowell y Gilbert, 1970). Los pórfidos de Cu (Mo, Au) se han formado centrados en intrusivos porfíricos con diámetros que van desde 100 metros hasta unos pocos kilómetros de diámetro, los cuales son apófisis sobre cúpulas de plutones félsicos a intermedios más profundos (Sillitoe, 1996). Típicamente dentro de los sistemas de pórfido Cu existen varias fases de intrusión y las más tempranas tienden a poseer las leyes más altas. Las rocas de caja también hospedan la mineralización en depósitos de tipo pórfido cuprífero, pero los depósitos que usaron Lowell y Gilbert (1970) para formular su modelo de pórfido cuprífero tienen un 70% de sus menas hospedadas en los intrusivos. Los sulfuros de Cu-Fe que constituyen los minerales de mena se presentan en stockworks de venillas y disseminación asociados a una etapa temprana de alteración K-silicatada (potásica; Meyer y Hemley, 1967), la que consiste en biotita, magnetita y cantidades variables de feldespato potásico de origen metasomático. En algunos depósitos una porción de la mena se formó también durante un vetilleo algo más tardío de cuarzo-sericita-pirita asociado con alteración sericítica (fílica), aunque algunos autores han sugerido que este último tipo de mineralización puede simplemente corresponder a una re-movilización de metales previamente depositados (Ej. Brimhall, 1980). La alteración argílica ocurre hacia la porción externa respecto a la zona sericítica y se caracteriza por caolinita y smectita las que pueden estar acompañadas de sericita y clorita. La alteración argílica avanzada hipógena, caracterizada por una asociación de cuarzo, caolinita, pirofilita y diásporo, a veces con andalusita o alunita (Meyer y Hemley, 1967), está temporal y genéticamente relacionada a los depósitos de tipo pórfido, pero típicamente se forma a niveles menos

profundos que aquellos en los que se producen las alteraciones potásica y fílica, pero puede continuar su desarrollo hasta etapas tardías y superponerse a las alteraciones subyacentes (Sillitoe, 1993). La alteración propilítica, caracterizada por epidota, clorita y calcita forma un halo, usualmente de varios kilómetros de radio, que se desvanece gradualmente hacia fuera hacia rocas frescas o con alguna alteración regional.

PRIMEROS ESTUDIOS E INTERPRETACIONES

Los primeros estudios de los pórfidos cupríferos estaban enfocados en la relación entre las intrusiones y las menas hipógenas que estos hospedan, con las observaciones geológicas centrando su atención en la íntima afiliación magmática de los depósitos y en las evidencias de un origen o derivación netamente magmática de las menas. Este punto de vista Plutonista generalizado fue cuestionado en los setentas, cuando los datos de isótopos estables indicaron una participación importante de aguas meteóricas durante la vida de sistemas hidrotermales de los pórfidos. Sin embargo, los estudios más recientes han llevado de nuevo el péndulo desde los Neptunistas a los Plutonistas, de modo que la derivación magmática de los fluidos mineralizadores y metales hoy casi no se discute, mientras que el rol de las aguas meteóricas es relegado a la formación de celdas convectivas que contribuyen a enfriar el sistema. Además, los nuevos estudios han revelado la complejidad de los sistemas hidrotermales magmático-meteóricos que producen mineralización de tipo pórfido cuprífero y han ayudado a resolver algunas ambigüedades de los estudios iniciales, necesariamente más simplistas. El propósito de este texto no es proveer una revisión exhaustiva de la literatura sobre pórfidos cupríferos, lo que constituiría una tarea monumental, sino que destacar algunas de las contribuciones que hicieron observaciones esenciales, particularmente aquellas que suministraron nuevos datos geoquímicos relacionados con el origen de estos depósitos.

Los lectores interesados en las características detalladas de pórfidos cupríferos deben consultar los

varios volúmenes que han sido publicados en las últimas tres décadas sobre la geología, alteración y mineralización de depósitos individuales, incluyendo Titley y Hicks (1966), Sutherland Brown (1976), Gustafson y Titley (1978), Titley (1982), Schroeter (1995) y Pierce y Bolm (1995). Algunos de las muchas publicaciones que han discutido las características de la variedad de pórfidos cupríferos son: Creasey (1966), Lowell y Gilbert (1970), Sillitoe (1973), Kesler (1973), Nelson (1976), Gustafson (1978), Titley y Beane (1981), Beane y Titley (1981), Einaudi (1982), Sillitoe y Gappe (1984), Sillitoe (1991, 1993), Titley (1994), Thompson (1995), Kirkham y Sinclair (1996) y Sillitoe (1996). Los trabajos sobre pórfidos Cu específicos fueron particularmente abundantes en los años setentas reflejando la actividad de exploración, aunque en los noventa hubo un nuevo aumento de la exploración y consecuentemente de interés de investigación, particularmente en lo que respecta a pórfidos de Cu-Au. Una presentación de Hunt (1991) también trata sobre la historia de la exploración y estudio de los pórfidos cupríferos, particularmente desde la perspectiva geológica. En contraste, los pórfidos de Mo y Sn-W tienen muchas características diferentes y estos depósitos y su origen se discuten separadamente por Westra y Keith (1981), Carten et al. (1993), Taylor (1979), Ishihara (1981), Eugster (1985) y Heinrich (1990) respectivamente.

Los primeros estudios de pórfidos cupríferos, que eran conocidos inicialmente como depósitos de “cobre diseminado”, se realizaron en el suroeste de los Estados Unidos y consistieron esencialmente en clarificadoras observaciones de terreno. Los pórfidos cupríferos en dicha región fueron afectados por varios grados de alteración supérgena y enriquecimiento secundario fenómenos que ciertamente oscurecían sus características primarias. A pesar de la sobreimposición post-hidrotermal, la relación espacial del pórfido cuprífero de Bisbee (Arizona) con un stock de pórfido fue destacada por Ransome (1904), quien propuso una conexión genética. Este autor concluyó que el rol principal de la intrusión porfírica fue proveer calor para soluciones acuosas circulantes en profundidad y con la consecuente localización de la actividad química. Pensaba que la fuente de metales había sido una secuencia de calizas, con fluidos hidrotermales ascendiendo desde profundidad canalizados a lo largo de una falla mayor en el distrito. En contraste, Lindgren (1905) basado en un estudio del depósito de Cu diseminado de Morenci, también en Arizona, concluyó que las soluciones hidrotermales y metales derivaron directamente del magma porfírico. Sus conclusiones se basaron en relaciones geológicas,

destacando que el único factor común era una asociación entre la mena y la intrusión de pórfido cuarífero. Entre otras evidencias estaba su observación de inclusiones fluidas tanto en fenocristales ígneos de cuarzo, como en venillas de cuarzo hidrotermal, las que contenían cristales hijos de halita y una fase mineral opaca. Lindgren planteó que el líquido caliente salino atrapado en las inclusiones fluidas (con un contenido estimado de >45% en peso de NaCl) solo podría haber derivado del magma. Esta debe haber sido la primera vez que se usaron inclusiones fluidas para apoyar interpretaciones respecto a la génesis de pórfidos cupríferos.

Posteriormente Ransome (1919) sugirió que la parte visible de las intrusiones de pórfido en Ray y Miami (Arizona) no contribuyeron en forma activa a la depositación mineral sino que habían sido alterados junto con las rocas encajadoras. En contraste con sus conclusiones iniciales en 1904, él pensaba ahora que existía una masa intrusiva mucho más grande en profundidad, la cual proveyó calor y “al menos parte de los materiales” para formar las menas (p. 166). La erosión desde la paleosuperficie se suponía de al menos 150 m, pero no se descartaba que fuera mucho mayor.

Emmons (1927) hizo una revisión de la geología de una docena de distritos de pórfidos cupríferos del suroeste de Estados Unidos y de México. Este autor concluyó que todas las menas de cobre conocidas en los pórfidos se formaron en o cerca del extremo superior de cúpulas de grandes cuerpos intrusivos de monzonita cuarífera o de composición félsica similar y que los fluidos mineralizadores derivaron de los mismos intrusivos; estas conclusiones coincidían con las de Ransome (1919). Emmons pensaba que el ascenso de los fluidos fue controlado por fracturas, en las que se depositaron piritita y calcopiritita primarias junto con sericitita. El trabajo de Emmons (1927) tuvo mucha influencia en la época y fue pionero en plantear el concepto de zonación en distritos centrados en intrusivos.

Locke (1926) develó la naturaleza de la oxidación supérgena y el enriquecimiento secundario y sus productos, lo cual ayudó a distinguir la alteración y mineralización hipógenas de los productos de los procesos supérgenos. La minería de los pórfidos cupríferos entonces y en la actualidad es, en gran medida, económicamente factible solo gracias a la re-movilización supérgena, la cual genera localmente niveles enriquecidos por menas con calcosina supérgena.

Lindgren (1933) sintetizó la clasificación de depósitos minerales en la cuarta edición de su clásico libro de texto. Este autor interpretó los depósitos de cobre disseminado, los cuales para entonces eran referidos como “niveles de calcosina o menas porfíricas” (p.628), como reemplazos mesotermales de intrusivos de monzonita a diorita cuarcifera y de las rocas de caja adyacentes. Sin embargo, reconoció que el proceso hipógeno de reemplazo usualmente solo generaba mena primaria (“*protore*”; Ransome, 1914) con leyes de 0,5 a 1,0 % Cu en peso, las que en muchos casos son insuficientes para una minería económica. Debido a que todos los depósitos económicos estaban enriquecidos por procesos supérgenos Lindgren (1933) los discutió dentro de su categoría supérgena, aunque destacó su afiliación magmática primaria.

Los pórfidos cupríferos fueron incluidos en la categoría de depósitos mesotermales de Lindgren, para la cual este autor dedujo condiciones de formación con un rango de temperatura de 175° a 300°C y a profundidades de 1200 a 3600 m. Esto fue inferido en base a la estabilidad de minerales asociados con lo que actualmente se reconoce como alteración filica. Lindgren asumió que prevalecieron presiones hidrostáticas, pero señaló que las presiones de fluido pueden haber sido más altas en los sectores adyacentes a la intrusión. Aunque sus estimaciones de profundidad y presión fueron razonablemente correctas, las estimaciones de temperatura no consideraron el rol de la alteración potásica más temprana y de mayor temperatura. Adicionalmente, las vetas de pirita-enargita comúnmente asociadas a pórfidos cupríferos en el mundo fueron clasificadas por Lindgren (1933) también como mesotermales (en realidad son vetas epitermales formadas sobre los pórfidos), mientras que brechas con matriz de turmalina fueron denominadas reemplazos de brechas hipotermales. Por su parte, las rocas carbonatadas alteradas a asociaciones de minerales calco-silicatados con menas de cobre asociadas (*skarn*) adyacentes a las intrusiones, las clasificó como menas pirometasomáticas o metamórficas. Lindgren también notó que al aumentar la distancia del centro intrusivo las menas cambiaban de estilo de reemplazo hipotermal a mesotermal,

De acuerdo a lo expuesto arriba, todos los elementos geológicos y ambientes de mena que actualmente conocemos como presentes en sistemas de tipo pórfido (cf. Sillitoe, 1991, 1993, 1996) fueron identificados ya en los tempranos años treinta, aunque entonces sus interrelaciones no fueron totalmente apreciadas y la nomenclatura utilizada puede haber sido diferente. Además, la mayor parte de esas

deducciones se hicieron exclusivamente en base a observaciones de terreno, sin el lujo de las técnicas analíticas modernas. En las siguientes secciones se considerarán varios de los aspectos del modelo de pórfido y como nuestro nivel de conocimiento ha cambiado con el advenimiento de varias nuevas metodologías.

ALTERACION Y MINERALIZACION

Los primeros estudios detallados de alteración de las rocas encajadoras de pórfidos cupríferos se realizaron en Cerro Pasco, Perú (Graton y Bowditch, 1936) y en Butte, Montana (Sales y Meyer, 1948, 1949). Sales y Meyer concluyeron que la alteración fue progresiva, causada por la continua interacción de la misma solución hidrotermal con las rocas de caja. Sales (1913) ya había notado una clara zonación tanto lateral como vertical de minerales sulfurados en Butte, desde una zona central con minerales con Cu a hacia esfalerita y galena hacia fuera. Butte se transformó en un ejemplo clásico de zonación de minerales hidrotermales en depósitos minerales (Park, 1955). La zonación involucraba una secuencia de alteración argílica avanzada, a sericitica, a argílica intermedia al aumentar la distancia de las vetas (Meyer y Hemley, 1967). Estas observaciones sirvieron de base para el trabajo experimental posterior de Hemley (Hemley, 1959; Hemley y Jones, 1964). Gilluly (1946) también reconoció un núcleo de rocas alteradas a ortoclasa-cuarzo-magnetita-biotita-(clorita) asociadas con pegmatita en una etapa temprana de mapeo superficial de la zonación de alteración en Ajo, Arizona. Esta pegmatita a su vez estaba relacionada a menas hipógenas de alta ley de Cu y rodeada por un halo sericitico y pirita (Gilluly, 1946, plate 27).

El año siguiente Schwartz (1947) delineó en forma general las características de la alteración en pórfidos, reconociendo las asociaciones de biotita, cuarzo-ortoclasa, cuarzo-sericitita-pirita, y sericitita más minerales de arcilla. Este autor concluyó que la introducción de calcopirita era contemporánea con la alteración sericitica, mientras que pensaba que la alteración biotítica era temprana o marginal a la mena y de menor extensión e importancia; notó que la ortoclasa era común, pero típicamente con sobreimpresión de alteración filica o argílica. Schwartz reconoció que cerca de menas en sistemas porfíricos se presentaba localmente alteración argílica avanzada, pero no estaba directamente asociada con las menas. Además, reconoció que distinguir la alteración argílica avanzada hipógena de la alteración ácida supérgena puede ser difícil.

Creasey (1966) hizo uno de los primeros intentos para establecer los tipos de alteración de pórfidos y al mismo tiempo integró una variedad de datos experimentales. El propuso el uso de los términos generales de alteración propilítica, argílica y potásica para denominar asociaciones minerales específicas de alteración típicas de pórfidos cupríferos. Este agrupamiento de asociaciones minerales es útil desde una perspectiva genética y permite la comparación entre depósitos, particularmente para desarrollar una imagen de la zonación de alteración. Sin embargo, siempre es necesario mencionar los minerales que componen cada asociación, porque los distintos autores todavía tienden a usar estos términos generales en forma diferente.

La alteración potásica (o K-silicatada) consiste en biotita secundaria, magnetita y feldespato-K y se presenta en posición proximal a la intrusión central. Por la ausencia de minerales de arcilla Creasey (1966) planteó que la alteración potásica se formó a relativamente alta temperatura (>400°C). La alteración argílica se distingue por la presencia de minerales de arcilla tales como caolinita y montmorillonita y Creasey notó que este tipo de alteración se habría formado a temperatura más baja. En una posición intermedia entre la potásica y la argílica (Fig. 1A) se identificó una asociación de cuarzo-sericita-pirita (alteración sericítica o filica), mientras que la alteración propilítica ocurre marginal a los sistemas porfíricos y se caracteriza por varias combinaciones de clorita, calcita, epidota y caolinita, siendo los principales agentes de alteración la hidratación y metasomatismo de CO₂.

Meyer y Hemley (1967) agregaron a la lista la alteración argílica avanzada producida por extrema lixiviación hidrolítica de bases (cationes). Esta asociación se caracteriza por dickita, caolinita y/o pirofilita, pudiendo incluir cuarzo, alunita, sericita, topacio y zunyita. Sin embargo, estudios posteriores de pórfidos cupríferos de los Estados Unidos (cf. Lowell y Gilbert, 1970) sorprendentemente no reconocieron la importancia de la alteración argílica avanzada hipógena, quizás porque en los pórfidos estudiados por los autores en referencia la mayor parte de las rocas afectadas por este tipo de alteración ya habían sido erosionadas ya que este tipo de alteración se forma a poca profundidad.

Jerome (1966) notó la zonación de alteración y de minerales sulfurados en depósitos porfíricos y usó esas relaciones para sugerir guías de exploración. Rose (1970) estudió Santa Rita y otros pórfidos del suroeste de Estados Unidos y fue el primero en

destacar la importancia de la etapa temprana de alteración potásica. Al mismo tiempo Lowell y Gilbert (1970) usaron su estudio del sistema San Manuel-Kalamazoo en Arizona, el que está separado por una falla, para destacar la zonación vertical y horizontal. Basados en este conocimiento, estos autores compilaron datos de otros 27 pórfidos cupríferos de distintas partes del mundo para establecer un modelo de zonación de alteración (Fig. 1A), el cual fue usado por más de dos décadas.

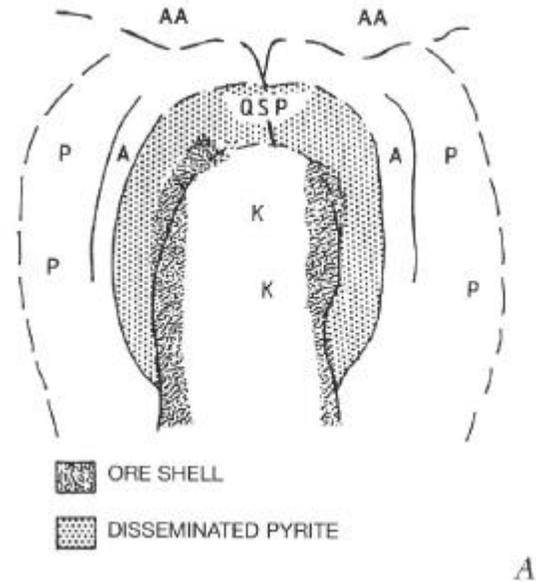


Fig. 1A. Zonación de alteración hidrotermal en un pórfido cuprífero típico, como la sintetizara Lowell y Gilbert (1970); la compilación estuvo basada principalmente en ejemplos del suroeste de Estados Unidos. Ligeramente modificada de Lowell y Gilbert (1970) agregando una zona poco profunda de alteración argílica avanzada (AA). Otras abreviaturas: K = potásica; A = argílica; QSP = cuarzo-sericita-pirita; P = propilítica.

Este trabajo constituyó un hito para la industria minera ya que condujo a un modelo predictivo para exploración que fue, en parte, responsable para el éxito en el descubrimiento de pórfidos a partir de los setentas. Además, al establecerse las relaciones directas existentes entre ciertas respuestas geofísicas distintivas y partes del sistema zonado contribuyó a la aplicación exitosa de este modelo de depósito a la exploración (Ej. anomalías magnéticas causadas por magnetita en la zona potásica; Jerome, 1966; Sillitoe, 1993). También fue de crítica importancia el establecer una firme comprensión de los procesos supérgenos (Anderson, 1982 y referencias contenidas), en conjunto con observaciones empíricas (Ransome, 1919; Locke, 1926). Esta comprensión permitió que

los productos de la meteorización de cuerpos lixiviados de pórfidos (“leached capping”) pudieran correlacionarse con la mineralización de sulfuros original (Anderson, 1982).

Al mismo tiempo Noble (1970) sugirió que las provincias metalogénicas estaban controladas por una hipotética zonación vertical en el manto. Este autor planteó que la intrusión constituía simplemente un control estructural, más que la fuente de fluidos mineralizadores y para apoyar este punto destacó la pobre correlación que existía entre el tamaño de las intrusiones huésped y el volumen de mineral y el hecho que existían intrusiones estériles (cf. Emmons, 1927). Sin embargo, este planteamiento ignoró la idea que, aunque mucha de la mena de un pórfido es hospedada por intrusivos epizonales en yacimientos de tipo pórfido, los metales probablemente no fueron derivados en forma exclusiva de las intrusiones expuestas en el cuerpo de mena, sino probablemente destilados de masas plutónicas mayores subyacentes (Ej. Dilles y Proffett, 1995), ya que lo que mineraliza no es la intrusión apical en sí, sino que la fase fluida derivada del magma en cristalización a mayor profundidad.

Sillitoe (1973) también hizo un aporte importante al analizar las partes más altas y más bajas (techo y base) de los pórfidos cupríferos, basando en observaciones de sistemas porfíricos relativamente bien preservados en Los Andes. El planteó que los depósitos de tipo pórfido se forman típicamente en un ambiente subvolcánico con un estratovolcán sobre ellos, mientras que el magmatismo post-mineral podría formar domos y maares (Sillitoe, 1993). La ocurrencia de un estratovolcán sobre los pórfidos cupríferos fue cuestionada por vulcanólogos ya que la composición félsica de los magmas asociados a estos depósitos sería más compatible con el desarrollo de complejos de domos o volcanismo explosivo, pero independientemente de la naturaleza del edificio volcánico, considerando el tamaño de la intrusión fuente (Cline y Bondnar, 1991; Dilles y Proffett, 1995) y la cantidad de fluido hidrotermal requerido para formar un depósito (Hedenquist et al., 1998) parece obvio que debe haber tanto una expresión volcánica como hidrotermal en la superficie sobre un pórfido cuprífero en formación.

Sillitoe (1983), en base a una asociación geológica común, postuló una relación íntima entre cuerpos de sulfuros masivos con enargita y pórfidos cupríferos. Esos cuerpos con enargita son reconocidos actualmente como depósitos epitermales de alta sulfuración. Poco después este autor revisó una variedad de tipos de brechas presentes en

yacimientos de tipo pórfido (Sillitoe, 1985), muchas de ellas relacionadas a múltiples fases de intrusión durante la alteración hidrotermal y mineralización. Esta multiplicidad típicamente produce una serie muy compleja de eventos y en la mayoría de los casos la historia intrusiva se ha determinado solo por el mapeo de relaciones de corte de conjuntos de venillas como lo enfatizó Kirkham (1971). Además, Sillitoe (1975, 1991, 1993) reconoció la presencia de un “*lithocap*” o cubierta con alteración argílica avanzada (Sillitoe, 1995) en muchos pórfidos cupríferos de las regiones sureste y suroeste del Pacífico (Fig. 1B). Esta alteración actualmente se considera como un atributo esencial de sistemas de pórfido cuprífero, porque se forma a poca profundidad por la absorción por parte de aguas subterráneas de vapor que se separa de un líquido hipersalino asociado con la alteración potásica en profundidad (Hedenquist et al., 1998). La alteración argílica avanzada puede superponerse a las asociaciones de minerales de alteración más profundos, tal vez en respuesta al colapso de un sector de un edificio volcánico (Sillitoe, 1994).

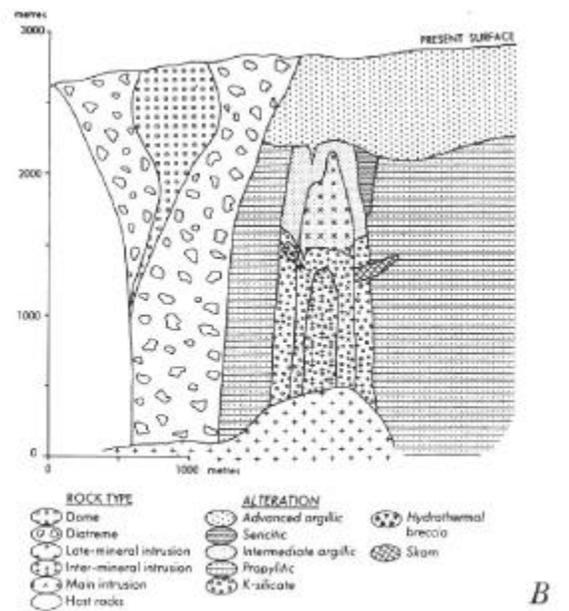


Fig. 1B. Zonación de alteración en pórfidos cupríferos mostrando la relación con domos post-minerales o complejos de diatremas, incorporando observaciones de Sudamérica, el Pacífico suroeste y de otras partes (de Sillitoe, 1993). El “*lithocap*” de alteración argílica avanzada es típico sobre pórfidos cupríferos (Sillitoe, 1995), porque su formación está ligada a la alteración potásica (véase el texto); sin embargo, la mayor parte o toda esta zona de alteración somera está comúnmente erosionada.

Uno de los estudios más detallados de un pórfido cuprífero fue llevado a cabo en El Salvador,

Chile (Gustafson y Hunt, 1975). En éste depósito existen múltiples intrusiones de stocks tempranos y tardíos respecto a la mineralización, similarmente a lo reconocido en otros distritos (Kirkham, 1971), estas inyecciones magmáticas crearon una compleja serie de eventos que se comprendió solo después de una cuidadosa documentación de relaciones de corte. Cerca de tres cuartos de la mena cuprífera de El Salvador se depositó a partir de un fluido de derivación magmática como calcopirita y bornita asociadas a alteración potásica y en venillas tempranas de tipo A. Estas venillas están formadas en su mayor parte por cuarzo anhedral y son irregulares y discontinuas. La intrusión del Pórfido L modificó los patrones de alteración de mineralización y fue seguida por venillas planares de cuarzo con molibdenita de tipo B. Venillas tardías tipo D con sulfuros, cuarzo y anhidrita, con halos de sericita y clorita, cortan todas las pre-existentes. Estas venillas en El Salvador son radiales, cortan a intrusiones tardías y a las que contienen bornita, calcopirita y enargita. La venillas de tipo A se formaron en un ambiente en que las rocas, debido a su alta temperatura, tenían un comportamiento mecánico casi **dúctil**, mientras las de tipo B en condiciones transicional **frágil-dúctil** y la de tipo D en un régimen netamente **frágil**, lo que reflejaría un progresivo enfriamiento del sistema (el comportamiento mecánico de las rocas depende principalmente de la temperatura) acompañado de un cambio desde condiciones de presión litostática a hidrostática desde la etapa de alteración potásica a la filica. Consecuentemente los estudios de pórfidos comenzaron a dar luces sobre los procesos magmáticos y su ligazón con características de los sistemas hidrotermales (Fournier, 1991, 1999).

Estudios más recientes de Proffett y Dilles (1984), Dilles (1987), Dilles y Proffett (1995) en el bien expuesto distrito de Yerington, (Nevada) revelaron la naturaleza de las raíces magmáticas de los sistemas porfíricos. Fallas post-minerales y la rotación de bloques expusieron porciones del sistema por más de 6 km en sentido vertical. Aquí diques asociados con la mineralización de tipo pórfido pueden ser seguidos hasta un cuerpo granítico mayor (Granito Luhr Hill; $\sim 65 \text{ km}^3$) ubicado en una paleoprofundidad de 6 a 9 km y emplazado en el centro de un batolito mucho mayor, del cual a su vez el plutón de granito derivó por diferenciación magmática. El granito no alterado de Luhr Hill contiene solo $\sim 10 \text{ ppm Cu}$ con una razón $\text{Cu/Zn} \approx 0.25$, en contraste a $\sim 60 \text{ ppm Cu}$ y una razón $\text{Cu/Zn} \approx 1$ en el batolito más temprano. La formación del pórfido de Ann Mason fue por fluidos magmáticos exsueles relativamente tarde desde el granito Luhr

Hill y que ascendieron a lo largo de diques cogenéticos para concentrar metales a una paleoprofundidad de menos de 4 km. El bajo contenido de Cu del granito progenitor indica que mucho del Cu fue perdido durante la cristalización de esta intrusión. En contraste, no se conoce mineralización asociada a las partes más tempranas y con mayor contenido de Cu del batolito (Dilles y Proffett, 1995).

ESTUDIOS GEOQUÍMICOS

Estudios tempranos de fluidos hidrotermales magmáticos

Lindgren (1933) sintetizó el conocimiento hasta ese entonces respecto a la naturaleza e interrelaciones de varios fluidos corticales y la relación de diferentes menas con procesos magmáticos. Su posición magmatista estaba basada principalmente en observaciones geológicas y su integración con limitados datos experimentales. Por ejemplo este autor observó que la composición de las rocas ígneas solidificadas es distinta que la de los magmas originales, porque la composición de la roca no refleja los volátiles que se perdieron en la cristalización (p. 104). La importancia de la pérdida de volátiles fue ignorada por muchos autores posteriores, quienes incorrectamente dedujeron la composición de los fluidos magmáticos de los residuos fijados en minerales ígneos que con tienen hidroxilos (OH).

Muchos de los experimentos tempranos respecto a fluidos hidrotermales fueron influenciados por el concepto de "licor madre" con un origen plutónico. Bowen (1933) concluyó que los volátiles en un sistema ígneo se concentran en un fluido residual durante la cristalización y que este fluido es ácido cuando se descarga, pero que se transforma en alcalino durante su ascenso y reacción con las rocas de caja. Fenner (1933) realizó observaciones de terreno en las fuentes termales de Yellowstone y concluyó que las emanaciones gaseosas desde los magmas se mezclan con aguas meteóricas descendentes, transformándose en menos ácidas antes de alcanzar la superficie.

Graton y Bowditch (1936) notaron que la alteración argílica avanzada disminuye hacia abajo, llevándolos a concluir que las soluciones profundas son alcalinas y llegan a ser ácidas cerca de la superficie ($\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ reaccionando para formar $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$, como lo propuesto por Allen y Day, 1935). Sin embargo, Lindgren (1937) fue muy influenciado por Bowen y Fenner para concluir que una solución

mineralizadora magmática comienza como ácida y se transforma en alcalina. Lindgren creía que las reacciones con la roca de caja eran la causa de la depositación de menas y gangas, aunque también notó evidencias geológicas y mineralógicas de flujo poco profundo y reacciones con aguas meteóricas. Además, este autor planteó que el transporte coloidal de los metales, idea que ha recibido apoyo de estudios más recientes de vetas epitermales de oro de alta ley (Ej. Saunders, 1994).

Gilluly (1946) integró sus observaciones de estudios detallados del pórfido Ajo entre 1934 y 1936 con datos experimentales (Goranson, 1931, Gilluly, 1937) y comparaciones con emanaciones volcánicas (Fenner, 1933). Gilluly concluyó que después que la monzonita cuarcifera de Ajo intruyó y cristalizó, ésta fue fracturada por “soluciones de derivación magmática” (p. 73). Varios autores previos habían especulado que la paleosuperficie estaba de 100 a 300 m sobre las partes expuestas de los depósitos de tipo pórfido. Sin embargo, Gilluly usó restricciones experimentales para estimar una paleoprofundidad de 1000 a 3000 m (promedio de 2000 m o 0.5 kbar a presión litostática), consistente con temperaturas de solidus de ~900°C para granito conteniendo 4% en peso de agua (p. 78). Él se dio cuenta que el magma fuente contenía agua, azufre y halógenos y que los ligantes podían formar complejos con metales para producir un fluido acuoso con concentraciones mayores que aquellas en el plutón analizado. Gilluly también notó que otros volátiles disminuirían la solubilidad de agua en el magma y que la presión de vapor del fluido exsuelto podría “partir” (fracturar) la cúpula con forma de cuña de rocas de caja y magma solidificado (p. 79; de acuerdo a Goranson, 1938). Este autor concluyó destacando que la descarga de fluidos magmáticos era un proceso continuo y que conduciría a la acumulación de fluido en cúpulas y fracturamiento intermitente (cf. Burnham, 1967, 1979; Phillips, 1973). Consecuentemente, los resultados experimentales para sistemas reales estaban comenzando a tener un rol importante para restringir las interpretaciones geológicas.

Graton (1940) refutó la idea que existiera una transferencia gaseosa de metales desde el magma y planteó que la fase acuosa magmática era líquida (es decir era relativamente densa); él también planteó que el fluido es inicialmente alcalino (es decir en equilibrio con las rocas en profundidad). Sin embargo, actualmente se sabe que los vapores magmáticos de baja densidad pueden transportar metales (Ej. Lowenstern et al., 1991). Aunque Hedenquist (1995) encontró concentraciones muy bajas en análisis de vapores volcánicos de alta

temperatura, Heinrich et al. (1999) determinaron mediante el análisis de inclusiones fluidas que el Cu, As y Au se particionan en la fase vapor al producirse la separación de fases a partir de un fluido supercrítico liberado de un magma. Neumann (1948) planteó en base a observaciones experimentales que el fraccionamiento de agua y otros componentes entre cristales, magma residual y fase fluida exsuelta es función de las solubilidades relativas, con los metales de mena siendo fraccionados continuamente desde el magma hacia la fase fluida (cf. Whitney, 1975; Candela, 1989).

Hacia fines de la primera mitad del Siglo 20, Bateman (1950, Cap. 4) fue firme en señalar que los **“magmas son la fuente de esencialmente todos los ingredientes de los depósitos minerales”**. Este autor concluyó que los fluidos mineralizadores fueron exsueles en las etapas finales de la cristalización magmática como una solución acuosa residual.

Naturaleza del fluido mineralizador

Kennedy (1950) estableció las propiedades físicas del agua lo que permitió el cálculo de muchos parámetros de los fluidos magmático-hidrotermales. Luego Ingerson (1955) en el Volumen del Aniversario 50 del Economic Geology realizó una amplia compilación de los indicadores de paleotemperatura conocidos en ese tiempo, incluyendo asociaciones minerales y química mineral, inclusiones fluidas (construyendo sobre los resultados de Kennedy) y fraccionamiento isotópico. Por ejemplo, este autor resumió las temperaturas de exsolución de pares minerales, incluyendo bornita-calcopirita (300°-475°C) y esfalerita-calcopirita (400°-650°C). Los primeros estudios experimentales del sistema Cu-Fe-S (Roseboom y Kullerud, 1957) sugirieron que la calcopirita-pirita, que es una asociación común de minerales en depósitos de tipo pórfido, era estable a temperaturas de hasta 600° a 700°C. Sin embargo, Creasey (1966) hizo notar que esos valores parecían muy altos porque se traslapan con la temperatura mínima de fusión de granito hidratado.

Smith (1954), en base a estudios de inclusiones fluidas, concluyó que existían dos soluciones hidrotermales principales en pórfidos cupríferos: un líquido salino acuoso y un magma silicatado hidratado; determinó que el líquido acuoso tenía de 5 a 20 en peso de NaCl equivalente. Estudios posteriores de Roedder (1971) y varios otros autores (compilados por Roedder, 1984) determinaron que en la mayoría de los pórfidos cupríferos existía un período temprano de **líquido**

hipersalino (>500°-700°C y 40-60% NaCl equivalente) normalmente coexistiendo con un **vapor** de baja densidad. Mientras que en una etapa más tardía un líquido de menor temperatura (<350°C) y menor salinidad (5-10% en peso de NaCl equivalente) causó la superposición de alteración fílica común en la mayoría de los pórfidos cupríferos (Beane, 1983; Reynolds y Beane, 1985).

Estudios de actividad termal activa, inclusiones fluidas y relaciones de fase de minerales de alteración (incluidos los minerales de mena) proveyeron mucha de la información sobre la naturaleza de los fluidos mineralizadores de pórfidos cupríferos (Barton, 1959). Por ejemplo Holland (1956) planteó que los metales en fluidos hidrotermales eran transportados por complejos sulfurados y clorurados, destacando que las soluciones de las inclusiones fluidas son ricas en cloruros de Na y K. White (1957) concluyó que la cantidad de componentes magmáticos de fluidos hidrotermales que se descargan en fuentes termales es poca (<5%, basado en estudios isotópicos preliminares de Craig et al., 1956), pero que el carácter de las aguas termales está determinada por la naturaleza de los componentes volátiles magmáticos. Aunque la relación entre los pórfidos y las fuentes termales activas en superficie no fue discutida en aquellos tiempos, varios autores plantearon que las vetas epitermales de baja sulfuración se formaron en un ambiente geotermal debajo de fuentes termales (Lindgren, 1933; White, 1957). También se reconoció hace mucho tiempo el origen de las aguas ácidas que forman alteración epitermal de alta sulfuración como condensados de fumarolas volcánicas (solfataras) (Ransome, 1907).

Luego de un simposio en 1964 sobre fluidos mineralizadores, Roedder (1965) destacó que H. Helgelson favorecía los complejos clorurados para el transporte de metales en soluciones hidrotermales. Esta conclusión se basó en las soluciones pobres en azufre del sistema geotérmico de Salton Sea, aunque actualmente se piensa que el fluido en este sistema geotérmico no son de origen magmático (McKibben y Hardie, 1997). Por su parte, H. Barnes planteó que los complejos clorurados transportaban metales. Los estudios posteriores le dieron la razón tanto a Helgelson y a Barnes, pero bajo distintas circunstancias. El ligante dominante de los complejos iónicos que transportan metales en fluidos hidrotermales depende de muchos factores, incluyendo la salinidad y la concentración total de S, pH, estado de oxidación y del metal específico (Seward, 1981; Henley, 1990).

Propiedades de los fluidos y su relación con magmas

Las propiedades del sistema H₂O-NaCl fueron establecidas experimentalmente en un estudio clásico de Sourirajan y Kennedy (1962), lo que permitió una interpretación más acabada de los datos de inclusiones fluidas en términos termodinámicos y particularmente aquellos relativos a líquidos hipersalinos. Estos autores mostraron que la curva invariante de dos fases (líquido-vapor) del agua pura se transforma en bivalente al agregar NaCl y que el punto crítico invariante del H₂O define una curva invariante que se eleva a altas temperaturas y presiones con el aumento de la salinidad (Fig. 2). Estudios experimentales posteriores de Pitzer y Palaban (1986) en el rango de baja salinidad y Bodnar et al. (1985) en el rango de alta salinidad modificaron la posición de las isocoras y la topología de este sistema a bajas presiones (Fig. 2). La mayor confiabilidad de los resultados experimentales en el último trabajo citado fue posible gracias al uso de inclusiones fluidas sintéticas atrapadas bajo condiciones controladas de P-T-X (Bodnar y Sterner, 1987).

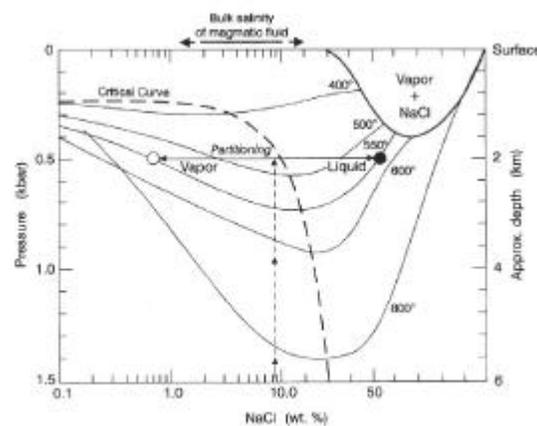


Fig. 2. Sistema H₂O-NaCl (de Sourirajan y Kennedy, 1962, modificado con datos de Bodnar et al., 1985 y Pitzer y Palaban, 1986). El ascenso de un líquido con una salinidad global de ~8,5% NaCl equivalente a temperatura de 800°C intersectará su solvus a los ~1,4 kbar. Si este fluido se enfría supongamos a 550°C antes de ascender a esta profundidad y presión, este puede ascender hasta una profundidad de 2 km y presión litostática de 0,5 kbar antes de separarse para originar una fase líquida hipersalina con ~55% NaCl y un vapor de ~0,7% NaCl (en una proporción de masa de 1:9 respectivamente). Note el cambio de escala lineal a logarítmica a los 10% en peso de NaCl.

El estudio de Roedder (1971) en Bingham fue el primer estudio detallado de inclusiones fluidas asociadas con mineralización de tipo pórfidos cuprífero. Sin embargo, a pesar que este autor estaba

familiarizado con los datos experimentales para el sistema $H_2O-NaCl$ (Sourirajan y Kennedy, 1962) y con las relaciones de inmiscibilidad entre líquido salino y vapor, Roedder concluyó que el líquido hipersalino que observó en Bingham pudo haberse originado directamente por exsolución del magma (cf. Cline y Vanko, 1995). Eastoe (1978) obtuvo datos similares del depósito de Panguna, Papua Nueva Guinea, donde la coexisten inclusiones ricas en vapor y en líquido hipersalino con altas temperaturas de homogenización asociadas con alteración potásica, mientras que inclusiones con temperaturas de homogenización más bajas ($<350^{\circ}C$) y con menor salinidad ($<5\%$ en peso de $NaCl$ equivalente) están asociadas con alteración filica posterior. Eastoe concluyó que este patrón era consistente con agua magmática temprana seguida de agua meteórica.

Henley y McNabb (1978) probablemente fueron los primeros en plantear que en la mayoría de los casos el líquido hipersalino observado coexistiendo con vapor en inclusiones fluidas de pórfidos cupríferos se originó como una emanación de un fluido magmático homogéneo de baja densidad y con salinidad moderada, el cual durante el ascenso y despresurización posterior se separó en una fase líquida hipersalina y en una fase vapor de baja salinidad, una vez que el fluido interceptó su solvus (Fig. 2).

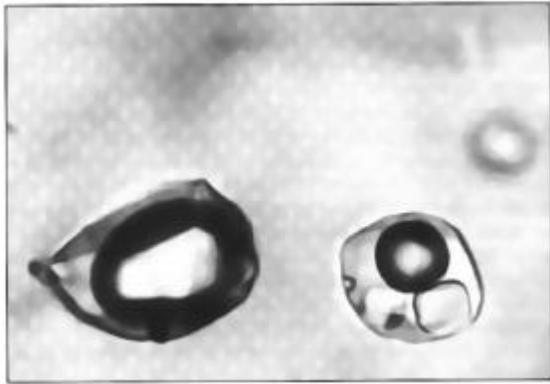


Fig. 3. Inclusiones fluidas ricas en líquido y en vapor del pórfido cuprífero Bingham (la inclusión rica en vapor es de $20\ \mu m$ de largo). La coexistencia de estas fases se forma cuando un fluido magmático a alta temperatura intersecta su solvus (Fig. 2). Al continuar el ascenso y despresurización más líquido hipersalino se condensa a partir del vapor, hasta que el vapor sea absorbido por aguas subterráneas (para formar aguas ácidas y alteración argílica avanzada) o descargado en fumarolas volcánicas de alta temperatura ($700^{\circ}-900^{\circ}C$); estas últimas conteniendo $0,01\%$ $NaCl$ (Hedenquist, 1995), como es esperable para la solubilidad del $NaCl$ en vapor a presión atmosférica y temperatura de $800^{\circ}C$.

Entonces, la muy frecuente coexistencia de inclusiones líquidas hipersalinas y de vapor de baja salinidad en pórfidos cupríferos (Fig. 3) se explica entonces en términos de desmezcla a partir de un fluido acuoso originalmente homogéneo (fluido supercrítico; Shinohara, 1994). Este fluido es exsuelto desde el magma con salinidades típicamente en el rango de 2 a 10% $NaCl$ equivalente (Burnham, 1979; Hedenquist, 1998) y a presiones de 1 a $1,5\ kbar$, equivalente a profundidades de 4 a 6 km en condiciones de presión litostática. Durante el ascenso desde su punto de exsolución desde el magma progenitor hacia la profundidad del emplazamiento de stocks porfíricos y formación de mena (típicamente una profundidad de 2-3 km y presión de $\sim 0,5\ kbar$), el fluido magmático intersecta su solvus originando una fase de líquido inmiscible y una fase vapor con alto contraste de densidades. Solo en raros casos los fluidos supercríticos originales con salinidades de $\sim 10\%$ $NaCl$ equivalente son atrapados en inclusiones fluidas cerca de la base de los depósitos mismos de tipo pórfido cuprífero (Bodnar, 1995). Como corolario debe tenerse en mente que al nivel de intrusión de los stocks de pórfidos donde se acumulan los minerales de mena para formar el cuerpo mineralizado hipógeno (sitio de precipitación de mena, 2-3 km de profundidad), lo hacen a partir del flujo de fluidos hidrotermales desde una cámara magmática en cristalización más profunda ($\sim 4-6\ km$) y que los pórfidos intrusivos genética y temporalmente asociados a la mineralización deben ya estar cristalizados para hospedar los sulfuros que constituyen las menas.

Estudios experimentales complementarios de Burnham y Jahns (1962) mostraron que la solubilidad del agua en magmas silicatados es lo suficientemente alta como para que grandes volúmenes de fluidos hidrotermales puedan ser exsueルト antes de la completa solidificación del magma. Posteriormente Burnham (1967, 1979) revisó las restricciones que proveen los estudios experimentales en los sistemas magma-agua. Por ejemplo, la solubilidad del agua en magmas es fuertemente dependiente de la presión y los coeficientes de partición indican que un líquido exsuelto tempranamente será más salino que uno liberado tardíamente (cf. Cline y Bodnar, 1991; Cline, 1995).

Estabilidades de minerales y alteración de las rocas de caja

Hemley (1959) y Hemley y Jones (1964) realizaron estudios experimentales de equilibrio mineral en el sistema $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, tomando en consideración las restricciones dadas por

las asociaciones de minerales de alteración de pórfidos reconocidas por Sales y Meyer (1948) en Butte. Hemley descubrió que es la razón catión/ H^+ lo que determina la estabilidad de los minerales y no exclusivamente el pH y este autor fue capaz de establecer las estabildades relativas de minerales como función de la temperatura y proporción de KCl o NaCl respecto a HCl (Fig. 4; esta es la base de geotermometría de álcalis en sistemas geotérmicos). Aunque se han refinado algunos detalles menores, la validez geológica de los estudios de Hemley y colaboradores ha resistido el escrutinio del tiempo, con escasos cambios fundamentales para su aplicabilidad (cf. Swerjensky et al., 1991).

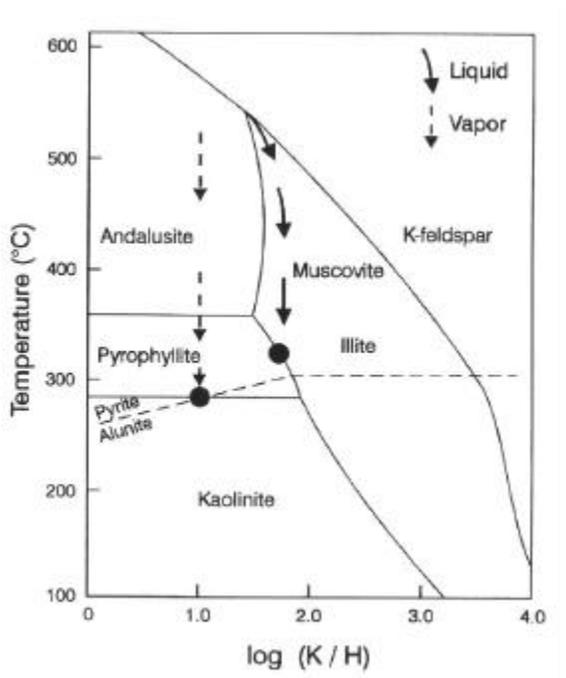


Fig. 4. Estabilidad de minerales de alteración típicos de depósitos de tipo pórfido cuprífero en función de la razón molar (K^+/H^+) y la temperatura (modificada de Hemley y Jones, 1964; Sverjensky et al., 1991); la curva de pirita-alunita se agregó de Giggenbach (1992a). La asociación de minerales de alteración argílica avanzada puede formarse por la absorción de vapor ácido por las aguas subterráneas (línea cortada) o por el enfriamiento de una fase líquida durante su ascenso (Hemley y Hunt, 1992).

Los resultados de Hemley en conjunto con diagramas de Eh-pH para representar las estabildades minerales (Garrels y Christ, 1965) permitieron interpretar las asociaciones minerales en términos del estado de oxidación (redox) y acidez. Esto a su vez permitió comprender mejor la variabilidad de las relaciones espaciales y temporales de los depósitos. Hemley y Jones (1964) establecieron los fundamentos y el marco para interpretar la alteración hidrolítica y esto fue aplicado a distintos sistemas específicos por

Hemley et al. (1969, 1980, 1992). Estos estudios proporcionaron datos para interpretar las asociaciones de alteración en la mayoría de los ambientes hidrotermales y consecuentemente permitieron identificar las asociaciones minerales que reflejan la reactividad del fluido (Meyer y Hemley, 1967).

Giggenbach (1984) usó un marco geotermal para destacar el hecho que el metasomatismo de Na-Ca y de K son en gran medida función del calentamiento y enfriamiento de soluciones hidrotermales respectivamente. Hasta cierto grado esto puede explicar la presencia común de alteración sódico-cálcica en los márgenes profundos de sistemas porfíricos (Ej. Dilles y Proffett, 1995), aunque también aguas salinas de una fuente no magmática pueden producirla. Por otra parte, la alteración potásica, fílica y argílica se forman en o encima del núcleo de esos sistemas, donde los fluidos ascendentes progresivamente se enfrían y se hacen más ácidos. El caso extremo de lixiviación y alteración argílica avanzada es causada principalmente por la transferencia directa de volátiles de derivación magmática hacia ambientes cercanos a la superficie de baja temperatura: la disociación de HCl y la desproporción del SO_2 para formar H_2SO_4 y H_2S genera soluciones acuosas altamente reactivas. Sin embargo, el simple enfriamiento también puede producir este estilo de alteración en una gradación hacia arriba desde alteración fílica (o argílica) (cf. Hemley y Hunt, 1992). Más recientemente esos estudios han sido unidos a la investigación de descargas volcánicas (Giggenbach, 1992a), lo que ha permitido un mejor conocimiento de la naturaleza del fluido magmático. El fluido clorurado que se exsuelve del magma está en equilibrio químico con su roca fuente (el magma en cristalización) y la alteración inicialmente está restringida al crecimiento subsolidus de minerales "magmáticos" tales como feldespato-K o biotita (alteración potásica). Sin embargo, al continuar el enfriamiento el fluido llega a ser reactivo produciendo reacciones de hidrólisis que producen la descomposición de los feldspatos y otros minerales silicatados para formar sericita (alteración fílica) o arcillas si las razones K/H son lo suficientemente bajas (alteración argílica) (Ej. Burnham y Ohmoto, 1980, Giggenbach, 1992a, 1997, Hemley y Hunt, 1992). Tales reacciones son muy dependientes del patrón de flujo ascendente (Ej. temperatura, presión, razón agua/roca, etc.). El descenso de la temperatura afecta la constante de disociación del HCl y otros componentes (Montoya y Hemley, 1975), pero no es la única causa del aumento de reactividad.

Volviendo al debate acerca la acidez de los fluidos magmático-hidrotermales, ¿se transforman en ácidos o alcalinos al enfriarse?, ahora puede asegurarse con seguridad que ¡las dos cosas! (Giggenbach, 1997, p. 789). Los fluidos se exsuelven neutros respecto a la reacción con el magma fuente, pero al enfriarse se acidifican, volviéndose más reactivos y, al mismo tiempo, la reacción con las rocas de caja neutraliza los ácidos basados en Cl^- y S^- . Debajo de los 300°C el CO_2 llega a ser reactivo y el ciclo de alteración comienza de nuevo. “El problema se reduce en gran medida en definir ‘acidez’ en una manera que tenga significado” (Giggenbach, 1997, p. 789). El problema se complica además cuando el H_2S se oxida en la zona vadosa para formar aguas ácidas sulfatadas calentadas por vapor cerca de o en la superficie.

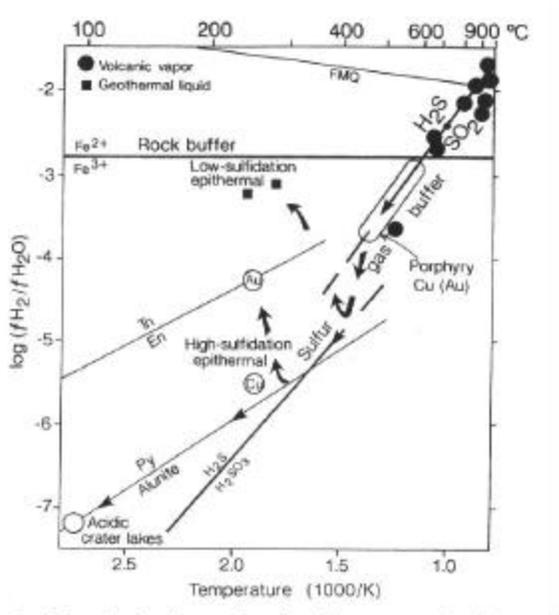


Fig. 5. Relaciones de oxidación-reducción en función de la temperatura, mostrando una variedad de buffers de asociaciones minerales de alteración e ígneos (Barton y Skinner, 1979), la curva del buffer de gas de azufre y el rango del buffer de roca ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; ambos de Giggenbach, 1992a), la composición de gases volcánicos a alta temperatura y lagos de cráter ácidos (Giggenbach, 1992a; Hedenquist, 1995) y el ambiente general de oxidación de pórfidos cupríferos asociados con intrusiones oxidadas de tipo I (Burnham y Ohmoto, 1980); compare con la Fig. 10. Abreviaturas: FMQ = fayalita-magnetita-cuarzo; Tn = tennatita; En = enargita; Py = pirita.

Se puede continuar discutiendo la reactividad del fluido con respecto a la roca huésped examinando el estado de oxidación (redox). Meyer y Hemley (1967) fueron de los primeros investigadores en interpretar la zonación de minerales sulfurados en términos de reacciones cuantificables entre el fluido

hidrotermal y las rocas de caja. Al mismo tiempo Barton y Skinner (1967, 1979) calcularon las estabildades relativas y estado de sulfuración de los minerales sulfurados a partir de la compilación de una gran variedad de datos termodinámicos y destacaron que existe un continuo entre distintos ambientes de mineralización. Posteriormente a estos estudios se adicionaron datos de sistemas hidrotermales activos para vincular el estado de oxidación de un fluido con un ambiente de mineralización específico (Fig. 5, Giggenbach, 1992a) y en realidad con el carácter fundamental del magma fuente (Burnham y Ohmoto, 1980). Burnham y Ohmoto (1980), Giggenbach (1992a, 1997) y otros autores plantearon que el miembro extremo del control del estado de oxidación (redox) en sistemas hidrotermales incluye el buffer de azufre gaseoso, el cual está oxidado respecto a las rocas de caja a temperaturas sub-magmáticas y el buffer de roca en el cual el contenido de hierro ferroso/férrico de la roca de caja mantiene un estado de oxidación relativamente reducido. Estos miembros extremos de control operan en sistemas dominados por fluidos o por rocas respectivamente.

Estudios de Isótopos Estables

Las fuentes de agua en sistemas hidrotermales ha sido materia de debate desde los Siglos 16 y 17. Agrícola planteó que las aguas meteóricas lixivian metales de las rocas y los transportan a los sitios de depositación, mientras que Descartes un Siglo después propuso que los vapores liberados del enfriamiento y cristalización del interior de la tierra son responsables de formar depósitos minerales. La controversia continúa, a pesar de nuestra capacidad actual de determinar la composición isotópica de minerales que contienen hidroxilos y determinar el valor isotópico del fluido hidrotermal responsable de formar una variedad de tipos de menas.

Giggenbach (1992b) resumió el rango de composiciones isotópicas de vapores magmáticos descargados en arcos volcánicos activos (Fig. 6). Estos datos junto con la síntesis de Taylor (1992) de la composición isotópica del agua disuelta en un magma silicatado antes de la exsolución del fluido (cf. Taylor et al., 1983; Dobson et al., 1989), nos permite estimar la composición isotópica del fluido magmático después de la exsolución del magma y de su componente hipersalino separado. Un simple balance de masas junto con el conocimiento del fraccionamiento del D/H (deuterio/hidrógeno) entre el líquido hipersalino y el vapor (Horita et al., 1995) explica porqué porque el vapor volcánico de baja

salinidad es cerca de 20‰ (per mil) más pesado que el agua disuelta en magmas silicatados.

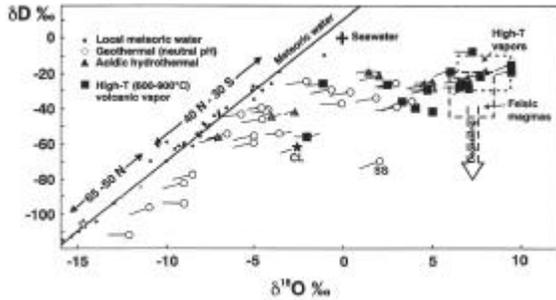


Fig. 6. Composición de isótopos de oxígeno e hidrógeno de agua disuelta en magmas félsicos (Taylor, 1992) y de una variedad de vapores volcánicos de alta temperatura (Giggenbach, 1992b), fuentes termales ácidas y de pH neutro y aguas meteóricas asociadas (también se muestra el rango composicional de aguas meteóricas de latitudes altas y bajas). Las fuentes termales ácidas deben su hiperacididad a la absorción de vapor volcánico por las aguas subterráneas, lo que es consistente con su composición isotópica intermedia entre la de los vapores volcánicos y de las aguas meteóricas locales. Estas aguas ácidas son las que causan cubiertas de alteración argílica avanzada sobre pórfidos cupríferos. La composición de varias aguas geotérmicas de pH neutro también se muestra, típicamente con un pequeño componente magmático. Las “colas” de los símbolos de los datos apuntan a las aguas meteóricas locales. Abreviaturas: CL = Comstock Lode, agua de vetas epitermales; SS = salmuera de Salton Sea (McKibben y Hardie, 1997).

En una primera instancia la composición δD del agua que se exsuelve desde un magma será en promedio cerca de 20‰ más pesada que el residuo de agua aún disuelta en el magma (Suzuoki y Epstein, 1976), aunque este aumentará a medida que el magma se deprime en agua y la proporción de agua en hidroxilos a agua molecular aumenta (Dobson et al., 1989). La salinidad total de este fluido exsuelto puede variar ampliamente, pero durante la historia de exsolución la salinidad varía de 2 a 10% en peso NaCl equivalente (Burnham, 1979, Hedenquist et al., 1998). Si este fluido interseca su solvus al ascender (Fig. 2; Bodnar et al., 1985), el vapor que se forma será cerca de 20‰ más pesado (δD) que el líquido hipersalino (Horita et al., 1995). A pesar que el líquido hipersalino comprende aproximadamente 10% de la masa total de fluido exsuelto, esta solución salina contendría el total de los metales en complejos clorurados. Las restricciones de balance de masas requieren por lo tanto que el vapor tenga una composición isotópica cercana al total de fluido exsuelto (Fig. 7, inserto y Fig. 8).

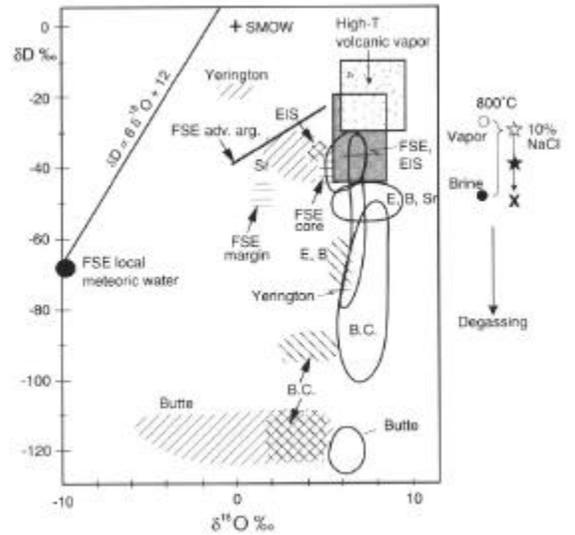


Fig. 7. Composición isotópica de H₂O de varios ambientes de la corteza y pórfidos cupríferos, incluyendo la composición de H₂O disuelta en magmas félsicos antes de la degasificación (rectángulo oscuro; Taylor, 1992). A la derecha se muestra el comportamiento de los isótopos de hidrógeno de H₂O disuelta en un fundido (estrella rellena), la composición global del fluido exsuelto (estrella no rellena) y el H₂O residual disuelta en el fundido (X) después de la exsolución del 50% del H₂O disuelta en el magma. La separación de un fluido magmático hacia una solución hipersalina (círculo relleno) y vapor (círculo sin relleno) también resulta en fraccionamiento isotópico, con el vapor siendo ~20 per mil más pesado (Horita et al., 1995). Debido a restricciones de balance de masas y los factores de fraccionamiento, el líquido hipersalino puede fortuitamente tener una composición isotópica de hidrógeno similar al H₂O remanente en el magma. Mucho del H₂O ensuelta del magma es descargado de los volcanes como vapor a alta temperatura (Giggenbach, 1992b), completando el balance y explicando en gran medida la composición deprimida en D (deuterio) de los plutones cristalizados (véase el texto). La composición del H₂O que origina la alteración potásica de una variedad de pórfidos cupríferos se muestra como campos encerrados por línea continua. En algunos casos (Yerington y depósitos de Columbia Británica [B.C.]), la degasificación magmática puede estar registrada por valores más bajos de δD (Taylor, 1988). La alteración sericitica más tardía se forma de aguas de menor salinidad (campos achurados) que tienen firmas isotópicas variables desde >90% magmática (Ej. núcleo de Far Southeast [FSE] y El Salvador [EIS] hasta mezclas de aguas de cerca de 3:1 magmático/meteórica (margen de FSE; Santa Rita [SR]; Ely [E]; Bingham [B]). Otros depósitos muestran evidencia para una componente mayor de agua meteórica en la alteración sericitica tardía (Ej. Yerington y Butte). La composición del agua que formó la alteración argílica avanzada (alunita) en el depósito FSE (mostrada por la línea gruesa) está entre el vapor volcánico y las aguas meteóricas locales. El miembro extremo de vapor es más pesado en D ~20 per mil comparado con la composición del agua que formó la

alteración potásica (y sericitica). Esto es consistente con el fraccionamiento entre vapor y solución salina líquida.

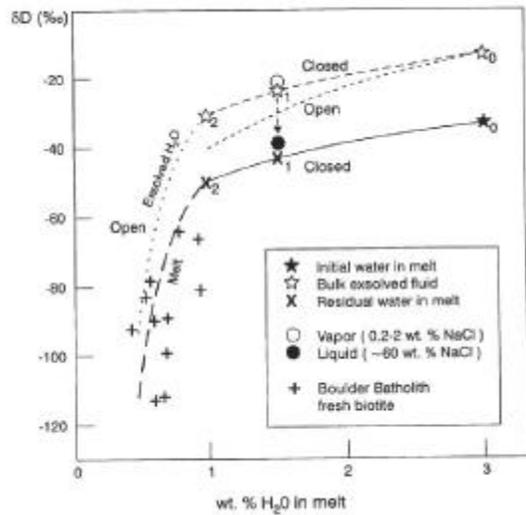


Fig. 8. Evolución de la composición isotópica de hidrógeno del agua que permanece disuelta en el magma y el fluido supercrítico exsuelto (Taylor, 1986; Dobson et al., 1989) y de las fases líquida y vapor después de la separación de fases (Horita et al., 1995). Los valores de δD de los fenocristales ígneos reflejan comúnmente la última etapa (sistema abierto) de degasificación de una intrusión (Dobson et al., 1989). Por ejemplo la distribución de los valores de δD de biotita fresca del Batolito Boulder (Montana; Sheppard y Taylor, 1974) cuando se plotea contra el contenido de agua de las rocas huésped, probablemente refleja degasificación y no la composición inicial del agua disuelta en el magma (Taylor, 1986).

Esas consideraciones ilustran el hecho que el agua enlazada mineralógicamente remanente en el plutón es más apropiadamente llamada “agua magmática residual”. Consecuentemente, tal como fue concluido en estudios previos, los fenocristales no proveen información directa de la composición de “agua magmática primaria” (Ej. Shepard et al., 1969, 1971; Taylor, 1974).

Los primeros estudios de la composición isotópica de O y H de alteración ligada a pórfidos (Sheppard et al., 1969, 1971; Sheppard y Taylor, 1974, Sheppard y Gustafson, 1976) claramente establecieron que: (1) la alteración potásica temprana está asociada en forma dominante por fluido magmático, mientras que (2) la superposición posterior de asociaciones de alteración de más baja temperatura usualmente involucra un componente de agua meteórica en circulación (Fig. 7).

Los rangos de composición isotópica de agua magmática responsable de la alteración potásica

en varios depósitos de pórfidos se resumen en la figura 7, con los valores calculados para el agua de los trabajos originales. El agua de El Salvador y otros depósitos en Chile (Sheppard y Gustafson, 1976; Kusakabe et al., 1990) más aquella que estuvo en equilibrio con biotitas de Far Southeast, Filipinas (Hedenquist et al., 1998) se plotean en un estrecho rango. Muestras de Ely, Bingham y Santa Rita (Sheppard et al., 1971) similarmente tienen un rango estrecho de composición, pero δD es cerca de 10‰ más bajo y el $\delta^{18}O$ es ligeramente más variable que en el primer grupo, probablemente reflejando un distinto marco tectónico y composición magmática diferente. El rango total de variación de δD de depósitos individuales en esas áreas es de <15‰. Un patrón distinto se muestra por las aguas asociadas a alteración potásica de Yerington (Dilles et al., 1992) y de los depósitos de British Columbia (Zaluski et al., 1994) donde el δD puede variar en un rango de 50‰ para un depósito individual, aunque los valores de $\delta^{18}O$ tienen un rango estrecho, típico de composición magmática (5-9‰; Taylor, 1974, 1979).

¿Cuál es la causa de los muy distintos valores para δD para la alteración potásica? de (1) distintos depósitos (Ej. El Salvador vs. Butte) y (2) dentro del mismo depósito (Ej. Yerington). Taylor (1988) destacó que tales variaciones en la composición isotópica de la alteración potásica provee información de la evolución (Ej. historia de cristalización) del magma fuente, debido al fraccionamiento entre el magma y el fluido acuoso. La alteración potásica puede estar asociada con la degasificación temprana de un plutón subyacente en la cual la intermitente exsolución de fluido (sistema cerrado) resulta solo en una pequeña variación de δD (Fig. 8), como se observa en los depósitos del Pacífico suroeste y del suroeste de los Estados Unidos (Fig. 7). En otros depósitos la alteración potásica se pudo haber formado durante una degasificación magmática en un sistema abierto, conduciendo a una gran variación de δD como se observa en Yerington y en los depósitos de British Columbia (cf. Taylor, 1988) y en El Teniente (Skewes et al., 2001). Finalmente si el fluido que forma una asociación mineral particular se ha exsuelto de un magma ya altamente degasificado (Ej. en una etapa tardía) entonces se observa una gran disminución de D, pero uniforme respecto a la alteración temprana (Ej. Butte). Por ejemplo la alteración potásica en Butte aparentemente es bastante deprimida ($\delta D = -120$ ‰). Biotitas ígneas de rocas frescas del Batolito Boulder preservan la evidencia de amplia degasificación en el distrito (Fig. 8; Sheppard y Taylor, 1974). Además de los de estudios de Taylor, investigaciones

posteriores (Bowman et al., 1987; Zaluski et al., 1994; Hedenquist et al., 1998) confirmaron que las aguas magmáticas son las responsables de la formación de biotita, mientras que la sericita tardía también se forma de un fluido que contiene al menos 75% de componente de agua magmática (Fig. 7). El agua meteórica es dominante solo en casos raros de alteración sericítica (Ej. Yerington, Dilles et al., 1992) y durante la alteración argílica tardía. A pesar que los datos implican el dominio de aguas de derivación magmática aun durante la alteración sericítica tardía, el componente menor de agua meteórica registrado por la sericita, junto con la estrecha asociación de esta alteración con mineralización de pirita y calcopirita en algunos depósitos (Beane, 1983) ha sido interpretado por algunos autores como indicativo que las aguas meteóricas son de alguna manera esenciales para la formación de pórfidos cupríferos.

Los resultados de los estudios isotópicos de los años 70 permitieron reconocer que el agua meteórica juega un rol importante en la evolución integral de depósitos de tipo pórfido. Taylor (1974, reiterado en 1997) destacó el dominio de aguas meteóricas en celdas convectivas que rodean a las intrusiones y que deben controlar de alguna manera la formación de los cuerpos mineralizados. Esto fue apoyado por los cálculos de Norton (1982) y otros autores que se enfocaron en las enormes celdas convectivas que se desarrollan en respuesta a la intrusión de magmas a poca profundidad. Beane (1983) y sus colaboradores (Bodnar y Beane, 1980, Reynolds y Beane, 1985) integraron datos de inclusiones fluidas y los de isótopos estables con sus observaciones que las menas de alta ley no están típicamente asociadas con los fluidos salinos iniciales (“magmáticos”), sino con soluciones más tardías menos salinas (entonces consideradas de origen “meteórico”). Henley y McNabb (1978) reconocieron que el líquido hipersalino y vapor en depósitos de tipo pórfido derivan de un mismo fluido magmático supercrítico. Sin embargo, aún ellos plantearon que la interacción entre el fluido magmático ascendente y las aguas meteóricas era la primera causa de mineralización cuprífera. En realidad el rol de las aguas meteóricas muy probablemente es extraer eficientemente calor del sistema mediante celdas convectivas, lo cual genera fuertes gradientes térmicos que redundan en enfriamiento de los fluidos hidrotermales y la abrupta disminución de la solubilidad de los complejos iónicos que transportan metales produciendo la precipitación de las menas.

Norton (1982) determinó, en base cálculos teóricos, que las intrusiones epizonales pueden hacer circular 20 veces más agua meteórica que la que puede exsolverse como fluido magmático; entonces la pregunta fundamental es si el componente proporcionalmente menor de agua de derivación magmática puede realmente introducir la mayor parte de los metales en el sistema hidrotermal. Hedenquist et al. (1998) estudiaron el pórfido de Far Southeast y el sistema epidermal de alta sulfuración asociado de Lepanto en Filipinas, donde se verificó un solo evento intrusivo y no existen complicaciones por sobreimposiciones que son tan comunes en otros sistemas porfíricos. En Far Southeast – Lepanto la alteración potásica y la argílica avanzada estuvieron genética y temporalmente relacionadas como lo indican edades radiométricas idénticas y los datos isotópicos (Arribas et al., 1995); la alteración potásica se produjo por la fase líquida hipersalina y la argílica avanzada por la fase vapor, ambas fases separadas de un fluido de derivación magmática. Los dos fluidos que produjeron alteración de biotita (potásica) y alunita (argílica avanzada) tienen valores similares de $\delta^{18}\text{O}$ (5-6 ‰), pero el fluido ácido es cerca 20 ‰ más alto en δD (Fig. 7). Esto es consistente con el fraccionamiento de los isótopos de hidrógeno de 20 ‰ esperable entre la fase líquida y la fase vapor (Horita et al., 1995), mientras que la diferencia de $\delta^{18}\text{O}$ es a lo más de 1 ‰.

Al igual que los depósitos revisados por Bodnar (1995) en Far Southeast se presenta poco Cu con la alteración potásica temprana, mientras la mayor parte acompaña a vetillas tardías de cuarzo euhedral con halos sericíticos (vetillas tipo D). La composición isotópica del agua que formó la sericita en el núcleo del depósito Far Southeast (FSE; Fig. 7) indica que este fluido de baja salinidad (~5% en peso de NaCl equivalente) era de origen predominantemente magmático. El agua meteórica estaba restringida a los márgenes del sistema y a la etapa más tardía de alteración argílica (Hedenquist et al., 1998). Como se destacó anteriormente la alteración sericítica en muchos otros pórfidos se forma de un fluido con una componente magmática de más de 75% (Fig. 7). Las interpretaciones más antiguas que consideraban un gran componente meteórico en las etapas tardías de la formación de pórfidos cupríferos pueden haber estado influenciadas por el dominio de agua meteórica en la argilización tardía sobreimpuesta en los márgenes de los sistemas y a la consideración que el agua meteórica local típicamente sufre un cambio a valores más pesados de isótopos de oxígeno (Sheppard et al., 1971).

Se consideraba que el agua tardía en los pórfidos era principalmente de origen meteórico debido a su baja salinidad, porque se asumía que un fluido magmático debía ser hipersalino. Sin embargo, Shinohara y Hedenquist (1997) consideraron este fluido tardío como importante para la mineralización del sistema y consecuentemente modelaron la evolución composicional de un fluido magmático durante la cristalización de una cámara magmática. Estos autores encontraron que un fluido magmático se exsolventará desde un magma convectivo (debajo de FSE a 6 km de paleoprofundidad, 1,5 kbar) y ascenderá en un flujo a alta temperatura durante los primeros 10 a 20% de cristalización del magma después de la saturación en volátiles (<3.000 años). El flujo ascendente inicial se separa en una fase líquida hipersalina y vapor (Fig. 9) generando alteración potásica y argílica avanzada respectivamente. Posteriormente la cámara magmática deja de tener convección y cristaliza dentro de 30.000 años durante los cuales el fluido magmático descarga con un flujo más reducido. Este flujo menor resulta en que el fluido en ascenso se enfría a temperaturas más bajas a lo largo del patrón de P-T y nunca intersecta su solvus (Fig. 9), consecuentemente mantiene la salinidad total más baja del fluido magmático original. Este modelo permite que exista un fluido de baja salinidad asociado a la alteración sericítica de derivación magmática, lo que es consistente con los datos isotópicos. Este fluido también producirá un fuerte metasomatismo de K al enfriarse, produciendo la alteración sericítica pervasiva presente en muchos depósitos de tipo pórfido y ya que se trata de un fluido magmático es probable también que transporte una cantidad significativa de metales. Consecuentemente, cuando se observa mineralización asociada con alteración sericítica (Beane, 1983) la fuente del fluido (y metales) debe ser todavía magmática (Hedenquist y Shinohara, 1997; Harris y Holding, 2002) tal como se ha planteado para otros sistemas magmático hidrotermales como los skarns (Ej. Meinert et al., 1997).

La participación de agua magmática en la alteración y mineralización de depósitos epitermales de alta sulfuración ha sido enfatizada en revisiones de Rye et al. (1992) y Arribas (1995). Las rocas lixiviadas que son típicas de depósitos epitermales de alta sulfuración comparten el mismo ambiente geoquímico que los *lithocaps* con alteración argílica avanzada de los pórfidos cupríferos. No es de sorprender que las características mineralógicas e isotópicas de la alteración en depósitos de alta sulfuración (con o sin un depósito de tipo pórfido asociado) y de los *lithocaps* sean similares. Por esta

razón Hedenquist et al. (1998) plantearon que la relación temporal y espacial entre el pórfido Far Southeast y el depósito epitermal de alta sulfuración de Lepanto refleja una asociación genética (cf. Sillitoe, 1983).

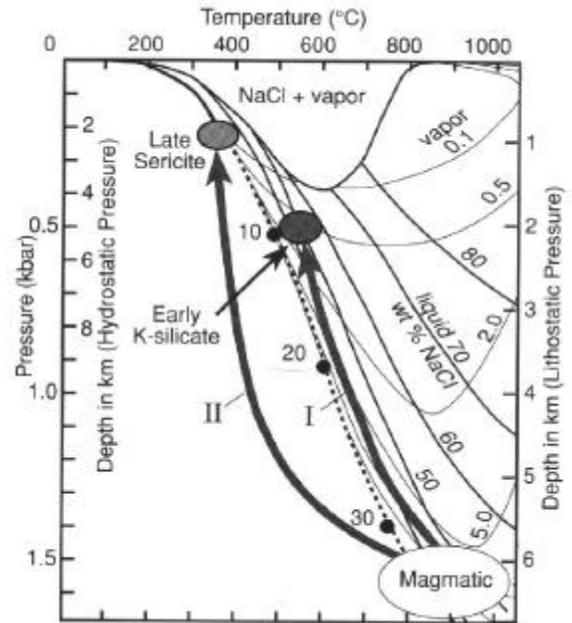


Fig. 9. Diagrama P-T-X para el sistema agua-NaCl (Modificado de Fournier, 1987), mostrando dos vías posibles de ascenso de fluido magmático. Pronto después de la saturación de un magma, el ascenso rápido de fluido a lo largo de la vía I resulta en la intersección del solvus y separación en un líquido hipersalino y un vapor de baja salinidad. Fluidos más tardíos pueden exsolverse a tasas más bajas, de modo que se enfrían más durante el ascenso y no intersectan al solvus, como se muestra en la vía II (Shinohara y Hedenquist, 1997). De este modo el agua responsable de la alteración sericítica puede tener una salinidad relativamente baja y seguir siendo de origen magmático (ella reflejaría la composición global del fluido exsuelto; Hedenquist et al., 1998).

Estudios de isótopos radiogénicos y otros: fuente de los componentes en solución

A pesar de la clara relación espacial entre la mineralización y las rocas intrusivas porfíricas y las evidencias presentadas anteriormente respecto a la participación de un componente de fluido magmático-hidrotermal en la depositación de menas, ha existido debate durante los años 70 y 80 en lo referente a la fuente de los metales en los depósitos de tipo pórfido (Tittley y Beane, 1981). Las opiniones se dividieron en dos escuelas opuestas, una que favorecía la derivación de los componentes de mena de los magmas mismos y la otra en que las intrusiones constituían solo la fuente de calor con fluidos

derivados del exterior circulando en convección y lixivando metales de las rocas de caja. Para analizar este asunto se realizaron estudios detallados de la composición isotópica de S, Pb, Sr, Nd y más recientemente Os para identificar la fuente de estos componente y por inferencia del Cu y otros metales.

Fuente del azufre

Los pórfidos cupríferos, antes que nada, son anomalías gigantes de S, por lo tanto la fuente de este azufre debe dar indicación del balance total de masas y del comportamiento del sistema. Los isótopos de azufre también tienen el potencial de dar información sobre el estado de oxidación del sistema, porque la transición desde los estados estables S⁶⁺ (sulfato) y S²⁻ (sulfuro) ocurre en condiciones comunes a muchos depósitos minerales hidrotermales.

Los primeros estudios de la composición isotópica del azufre de mena y ganga de los pórfidos cupríferos revelaron valores muy homogéneos cercanos a 0‰ para sulfuros (Ej. sulfuros de Bingham: δ³⁴S = -0,6 ± 1,5‰) y valores más altos para los sulfatos (Jensen, 1967). Se interpretó que estos datos reflejaban una fuente en el manto para el azufre y que este elemento fue depositado por un fluido magmático-hidrotermal bien homogenizado.

Sakai (1968), Ohmoto (1972, 1986) y Ohmoto y Rye (1979) proporcionaron una base teórica para la interpretación del fraccionamiento de isótopos de azufre bajo condiciones en que la temperatura, pH y estado de oxidación pueden ser variables. Debido a que existe un número relativamente alto de variables independientes que pueden afectar el fraccionamiento, un número equivalente de restricciones deben conocerse con anticipación antes de realizar interpretaciones únicas de los datos isotópicos de azufre.

Ohmoto y Rye (1979) demostraron que la composición isotópica de sulfuros primarios magmáticos de rocas ígneas derivadas del manto era de 0 ± 3‰ proveyendo una primera restricción útil. Sin embargo, la composición de las especies con azufre en un fluido hidrotermal separado del magma puede desviarse significativamente de dicho valor, dependiendo del estado de oxidación (razón SO₂/H₂S), temperatura y razón fluido/magma. Los fluidos que se separan de magmas basálticos tienden a ser ricos en H₂S, mientras que los fluidos separados de granitos pueden ser tanto ricos en H₂S, como en SO₂, dependiendo de su estado de oxidación (Fig. 10). La asociación general de los pórfidos cupríferos con granitoides relativamente oxidados de la serie

magnetita (tipo I) significa que los fluidos derivados tendrán a enriquecerse en ³⁴S conduciendo a valores de δ³⁴S de hasta 4‰ más altos que en el magma fuente (Ej. composiciones de hasta 7‰; Fig. 10). Nótese que este es el valor total del azufre en el fluido, debido a las condiciones relativamente oxidantes la mayor parte del azufre estará presente como sulfato, con una composición total cercana a dicho valor. En contraste, cualquier sulfuro depositado a partir de este fluido tendrá valores inferiores de δ³⁴S debido al fraccionamiento entre sulfuro y sulfato. Consecuentemente, Ohmoto y Rye (1979) dedujeron de las composiciones isotópicas de sulfuros (-3 a +1‰) y sulfatos (8-15‰) en pórfidos cupríferos norteamericanos que esos minerales se depositaron a partir de fluidos que transportaban S de origen predominantemente magmático con composiciones entre -3 y +9‰.

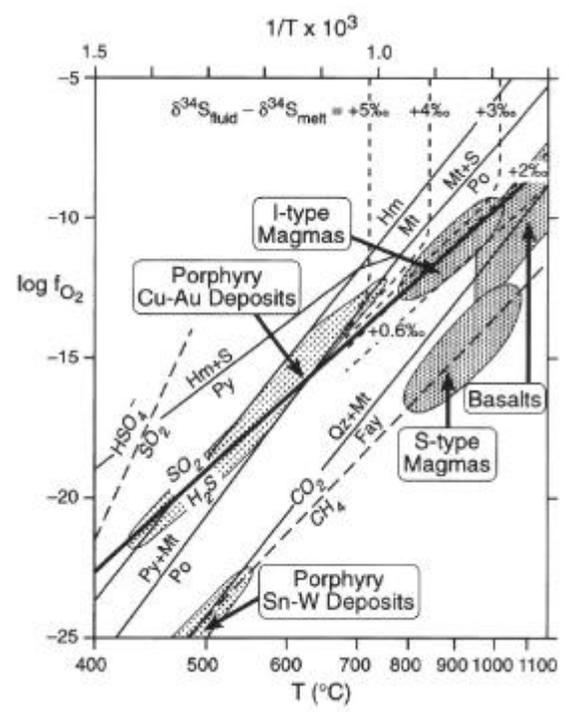


Fig. 10. Diagrama de temperatura versus log fO₂ mostrando la ubicación de varias fases sólidas (líneas continuas finas) y fase volátil (líneas discontinuas y sólidas) que hacen de buffer para reacciones en relación a los campos de formación de varios tipos de magmas y depósitos magmático-hidrotermales. También se muestra el contorno para el fraccionamiento del azufre entre el líquido magmático-hidrotermal y su magma fuente (líneas finas discontinuas). En sistemas oxidados cerca del solidus de granito hidratado, el total de azufre en la fase fluida puede ser enriquecido de 4 a 5 per mil relativo al magma. Modificado de Ohmoto y Rye (1979) y Ohmoto (1986). Abreviaturas: Fay = fayalita; Hm = hematita; Mt = magnetita; Po = pirrotina; Py = pirita; Qz = cuarzo.

Sasaki et al. (1984) e Ishihara y Sasaki (1989) reportaron composiciones isotópicas de azufre de sulfuros de pórfidos cupríferos y de roca-total de granitoides de la serie magnetita de Chile, Filipinas y del Batolito de Sierra Nevada las que apoyan las interpretaciones de Ohmoto y Rye (1979). Sasaki et al. (1984) esperaban que el azufre de roca total se aproximara al azufre magmático total. Basados en esta suposición ellos encontraron que el azufre magmático estaba consistentemente enriquecido en $\delta^{34}\text{S}$ (Chile $\delta^{34}\text{S} = 2,2-9,1\text{‰}$; Filipinas: $\delta^{34}\text{S} = 8,2-9,5\text{‰}$; Batolito de Sierra Nevada: $\delta^{34}\text{S} = 1,6-4,0\text{‰}$), mientras que las menas de sulfuros asociadas estaban deprimidas (Chile: $\delta^{34}\text{S} = -4,7$ a $-1,3\text{‰}$; Filipinas $\delta^{34}\text{S} = -3,7$ a $+5,0\text{‰}$). Además, Ishihara y Sasaki (1989) mostraron que el azufre magmático en magmas de la serie ilmenita que son reducidos (tipo S) estaban uniformemente deprimidos ($\delta^{34}\text{S} = -5,3$ a $-3,7\text{‰}$), sugiriendo un componente de sulfuros sedimentarios en la fuente de estos magmas.

En consecuencia, los magmas con magnetita asociados con pórfidos cupríferos tienen asociaciones minerales que indican condiciones de oxidación cercanas a aquellas del buffer de $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{S}$, mientras que en los depósitos de Sn-W y sus magmas con ilmenita son más reducidos (Fig. 10). El contraste entre magmas oxidados y reducidos, su interacción con rocas de la corteza, y las mineralizaciones notablemente distintas que ellos forman, constituye un tema fundamental en metalogénesis y magmatismo. Esto señala la necesidad de estudios integrados para determinar los procesos a escala cortical que pueden producir esta importante diferenciación metalogénica (cf. Barton, 1996).

La enorme cantidad de azufre contenido en los pórfidos cupríferos y la baja solubilidad de este elemento en magmas félsicos implican que éste debe derivarse de volúmenes magmáticos a escala de batolitos. Alternativamente, algunos autores han planteado que volúmenes más modestos de magmas máficos, pero con alto contenido de azufre podrían contribuir a la mineralización de los pórfidos cupríferos por mezcla de estos en cámaras magmáticas félsicas subvolcánicas (Ej. Lehman et al., 2000; Hattori y Keith, 2001). La erupción cataclísmica del Monte Pinatubo en Filipinas el año 1991 habría sido gatillada por la mezcla de un magma máfico en una cámara magmática félsica y liberación violenta de volátiles (Hattori y Keith, 2001); estos autores aplicaron el mismo modelo para el pórfido de Bingham donde el ascenso de un magma máfico habría suministrado azufre y elementos calcófilos a una cámara magmática félsica, la que habría cristalizado para formar el stock de Bingham y su

cámara magmática subyacente. La inyección de magma máfico en la cámara félsica habría causado la erupción periódica de magma félsico para formar un estratovolcán y la depositación de sulfuros en las rocas muy fracturadas en torno al stock. Cabe mencionar, que las inferencias respecto a la mezcla de magmas en Bingham no provienen del pórfido cuprífero mismo, sino que de rocas volcánicas no alteradas localizadas 2 a 10 km al sur y este del yacimiento, las que se asumieron como contemporáneas a la mineralización (Maugham et al., 2002). Sin embargo, dataciones precisas han mostrado que el stock de Bingham es en realidad más antiguo que las secuencias volcánicas en las que se ha inferido la mezcla de magmas (Parry et al., 2001).

La mezcla de magmas hipotéticamente puede ser un factor en la génesis de pórfidos cupríferos ya que el influjo de magma máfico en cámaras félsicas normalmente a menor temperatura podría resultar en la descarga de SO_2 , CO_2 , H_2O y Cl junto con los metales afines al Cl y H_2O . Estos volátiles pueden ser incorporados en la cámara magmática félsica e incluidos directa o indirectamente en una fase acuosa fluida inmisible en la cámara magmática. El fluido al ascender genera actividad magmático-hidrotermal para producir la mineralización de tipo pórfido cuprífero en las rocas intrusivas ya cristalizadas y su entorno. La inyección periódica de magma máfico en una cámara magmática félsica parcialmente solidificada produciría la desestabilización del magma félsico, formando la intrusión de diques y extrusión de magma mezclado.

Fuentes de Sr y Nd

Los isótopos radiogénicos han sido usados por muchas décadas para identificar la fuente de las rocas ígneas y estos trazadores pueden también emplearse a las intrusiones de pórfidos cupríferos para ver si estos magmas eran de alguna manera distintos en su composición. Kesler et al. (1975) y Titley y Beane (1981) estudiaron la composición isotópica inicial de Sr de pórfidos cupríferos de arcos de islas y de arcos continentales encontrando consistentemente que las rocas de los arcos de islas tenían razones más bajas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,705$), mientras que las rocas continentales variaban hasta 0,709. Kesler et al. (1975) interpretaron estos datos como indicativos de una fuente en un manto deprimido para los magmas de arcos de islas, con escasa participación de materiales de la corteza. Además, ellos plantearon que estos datos en general excluían una componente cortical esencial para el Cu en pórfidos cupríferos, ya que no se detectó una

componente cortical en los sistemas de arcos de islas. Sin embargo, muchos pórfidos continentales presentan evidencias de una significativa participación de materiales corticales en la génesis de sus magmas, por lo que algunos autores continuaron abogando por una fuente cortical para los metales (Ej. Titley, 1987; Anthony y Titley, 1988). Farmer y De Paolo (1984) investigaron las razones iniciales de isótopos de Sr y Nd de intrusiones metaluminosas del suroeste de los Estados Unidos y no encontraron diferencias entre los intrusivos estériles y los mineralizados, sugiriendo que la región fuente del magma no era un control en la formación de los depósitos minerales. La composición isotópica de las intrusiones estaba dominada por el basamento, pero una pequeña componente del manto también fue reconocida. Farmer y De Paolo (1984) sugirieron que el Cu en estos sistemas debía estar relacionado a ese componente predominantemente de manto, mientras que una fuente cortical para el Mo fue sugerida para los granitoides más félsicos que hospedan pórfidos molibdeníferos de tipo Climax. Barton (1996) y Lang y Titley (1998) reanalizaron la interrogante del origen de las intrusiones Larámicas formadoras de mena. Barton planteó que de hecho la mayor parte de las intrusiones Larámicas en Arizona están relacionadas a mineralización de tipo pórfido y que la profundidad de erosión es el principal factor que controla que se presenten como económicos o estériles. Lang y Titley, en base a los datos isotópicos de Sr y Nd, concluyeron que materiales Proterozoicos de la corteza inferior pueden haber constituido un importante reservorio para la génesis de magmas a través de asimilación y metasomatismo. Ellos encontraron escasa evidencia de un rol importante de materiales de la corteza superior, pero debido a la variabilidad y heterogeneidad de las rocas no pudieron descartar una contribución más primitiva presumiblemente del manto.

En pórfidos cupríferos chilenos como Chuquicamata, El Salvador y El Abra Makshev (1990) mostró que los isótopos de Sr y Nd son compatibles con una derivación de los magmas del manto y prácticamente se descarta la participación de materiales de la corteza superior. Sin embargo, es probable cierto grado de contaminación con materiales de la corteza inferior. La presencia de núcleos de zircones heredados en algunos pórfidos también es una evidencia de la asimilación de materiales corticales (Ej. Zentilli et al., 1994; Richards et al., 1999).

Fuentes de Pb

Los isótopos de plomo han sido usados desde hace mucho tiempo como trazadores en depósitos minerales debido a la gran similitud química del Pb con otros metales como Cu y Zn. El comportamiento del Pb en soluciones hidrotermales refleja el de los otros metales base, estando preferentemente disuelto como complejos clorurados en fluidos hidrotermales. Consecuentemente, la fuente del Pb, su transporte y su historia de depositación debe calzar con la de los otros metales a menos que los fluidos hayan atravesado rocas anormalmente ricas en Pb o rocas de las cuales el Pb pudiera lixiviarse fácilmente. Existen varios estudios de isótopos de Pb de pórfidos cupríferos, pero a pesar de la potencialidad de éste método isotópico, la interpretación de los resultados siempre es discutible. Varios estudios sugieren una contribución de sedimentos pelágicos subductados (Ej. McNutt et al., 1979; Sillitoe y Hart, 1984; Mukasa et al., 1990), pero la composición isotópica de Pb de los pórfidos es en general más restringida y sugiere una mezcla de fuentes incluyendo MORB subductado y corteza inferior (Ej. Doe y Zartman, 1979), con las proporciones de las mezclas variando ampliamente con la ubicación geográfica. Sin embargo, los estudios de isótopos de plomo son unánimes en cuanto a su conclusión en: (1) que la contribución de los materiales de la corteza superior a la formación de los pórfidos cupríferos es escasa o nula y (2) que la composición isotópica del Pb de las menas es idéntica a la de las intrusiones huéspedes (véase también Hollister, 1975). Si el Pb puede ser usado como un análogo del comportamiento del Cu entonces estas conclusiones ponen la fuente del Cu en la corteza inferior o más abajo en el manto y descartarían completamente su derivación de fluidos hidrotermales externos circulando en la corteza superior.

Una notable característica de la composición isotópica de Pb de los pórfidos cupríferos es su notable uniformidad en un distrito particular, una característica que comparten muchas rocas batolíticas. Makshev (1990) planteó que la notablemente uniforme composición isotópica de Pb de los pórfidos cupríferos chilenos de distintas edades y localizados en distintas ubicaciones geográficas de Los Andes es indicativa ya sea de una fuente subcortical muy uniforme (Ej. sedimentos terrígenos subductados) o de un eficiente mecanismo de homogenización durante la génesis de los magmas porfíricos (Ej. MASH; Hildreth y Moobart, 1988).

Fuente de Os

Avances recientes en la aplicación del sistema radiogénico Re-Os (Stein et al., 1998) han permitido su uso como trazador de metales en sistemas formadores de menas. Freyder et al. (1997) aplicaron esta técnica a los pórfidos Andacollo y El Teniente en Chile y encontraron que las composiciones iniciales de Os eran homogéneas dentro de los depósitos y eran relativamente no radiogénicas. El Re y Os se fraccionan en forma similar al Rb y Sr durante el magmatismo, con un enriquecimiento en Re y Rb en magmas diferenciados. Consecuentemente los materiales corticales de cierta edad tienden a mostrar una composición isotópica de Os más radiogénica que el manto y relativamente heterogénea. Los datos de los pórfidos se interpretaron como indicativos de: (1) el Os (y por analogía el Cu) derivaron de las intrusiones huéspedes y no de las rocas de caja locales y (2) esas intrusiones derivaron en gran medida del manto (de magmatismo ligado a subducción). Posteriormente Mathur et al. (2001) mostraron que en los pórfidos cupríferos chilenos existe una correlación entre el tonelaje total de Cu y las razones iniciales $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Todas las razones isotópicas son más radiogénicas que las esperables para magmas derivados exclusivamente del manto. Sin embargo, los depósitos mayores (Chuquicamata, El Teniente) tienen los valores menos radiogénicos, indicando menor cantidad de interacción con materiales de la corteza. Las conclusiones derivadas de datos isotópicos de Os coinciden con aquellas obtenidas de los isótopos de Sr, Nd y Pb mencionadas anteriormente.

Estudios geocronológicos: datación de la formación de menas

Los avances en la comprensión de la formación de pórfidos cupríferos han estado a la par con la disponibilidad de métodos geocronológicos cada vez más precisos. Cuestiones claves como la amplia relación temporal entre las menas porfíricas y las intrusiones huéspedes y las relaciones entre magmatismo porfírico y procesos regionales de tectónica de placas. Por ejemplo Quirt et al. (1971) y Sillitoe (1977, 1981) usaron dataciones K-Ar para revelar que en Los Andes existen varias fajas paralelas a la fosa con magmatismo y mineralización de tipo pórfido contemporáneas. Esas observaciones fueron combinadas con una progresiva comprensión de la evolución de tectónica de placas de Sudamérica para formular un modelo metalogénico que habitualmente se usa como base para la exploración en esta región pródiga en pórfidos cupríferos (Sillitoe,

1988, 1992). En forma similar McDougall y colaboradores dataron sistemáticamente muchos pórfidos de la región del Pacífico suroeste y demostraron que aunque se puede determinar una larga historia de actividad intrusiva en algunos de ellos de hasta 4 Ma (Ej. Frieda River en Papua, Nueva Guinea), la alteración hidrotermal generalmente ocurrió dentro de 0,3 Ma de la fase intrusiva asociada (Page y McDougall, 1972a, b; Chivas y McDougall, 1978; Whallen et al., 1982). En forma similar Silberman (1983) estableció que muchos de los sistemas formadores de menas en pórfidos cupríferos tienen una vida de <1 Ma. Independientemente de lo corto parece el período de tiempo relativo a la edad de la actividad ígnea de un arco magmático, la formación de menas requerirá de múltiples intrusiones o de eventos de recarga de la cámara magmática, porque una intrusión individual epizonal típicamente cristalizará y enfriará en <0,3 Ma, puesto que modelos numéricos teóricos indican que la duración de los pulsos hidrotermales formadores de menas es a escalas de decenas a cientos de miles de años (Ej. entre 10.000 a 200.000 años; Stein y Cathles, 1997). En efecto, la simulación numérica computacional del flujo calórico derivado del enfriamiento de cuerpos intrusivos provee límites a la longevidad potencial de sistemas hidrotermales relacionados a pórfidos y enfatiza la importancia crítica del papel de múltiples fases intrusivas en sistemas hidrotermales de larga vida. Trabajos de Norton, Cathles y colaboradores (Ej. Norton y Knight, 1977; Norton y Cathles, 1979; Cathles, 1981; Norton, 1982; Cathles, 1997; Cathles et al., 1997) han enfocado el problema de la duración de sistemas hidrotermales desde el punto de vista del flujo calórico y han modelado el enfriamiento de cuerpos intrusivos epizonales, comparables a los asociados a pórfidos cupríferos, tanto por pérdida de calor por conducción, como por la convección de fluidos. Por ejemplo, (Cathles, 1997) calculó que tomaría unos 100.000 años para que el contraste de temperatura entre un cuerpo intrusivo de 2 km de ancho y sus rocas de caja disminuya en un 25% por conducción de calor, mientras que lo mismo ocurriría solo en unos 25.000 años si el enfriamiento fuera exclusivamente por convección. Aunque las celdas de convección de fluidos son inherentes a los sistemas de tipo pórfido cuprífero (celdas de circulación hidrotermal), los modelos físicos basados en enfriamiento por conducción son geológicamente más razonables que los de convección, porque dos tercios del calor liberado durante el enfriamiento de una intrusión se libera entre la temperatura de emplazamiento (~800-700°C) y alrededor de 400°C; en ese rango de temperaturas existen altas presiones y no existirían fracturas abiertas por períodos

extendidos de tiempo, excepto inmediatamente después de pulsos intrusivos, explosiones hidrotermales o eventos sísmicos (Keith y Shanks, 1998).

Los métodos K-Ar y $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ son particularmente adecuados para estudios geocronológicos de pórfidos cupríferos porque es común la presencia de minerales ígneos primarios ricos en K (feldespato-K, biotita y hornblenda) y la alta movilidad del K durante la formación de menas (manifestada por las alteraciones potásica, filica y argílica avanzada). Consecuentemente el mismo método se ha usado para datar tanto los eventos intrusivos como los hidrotermales. Sin embargo, existe un problema debido a la alta susceptibilidad del sistema K-Ar a abrirse durante eventos hidrotermales sobreimpuestos, lo que resulta en el rejuvenecimiento de las edades. Estudios más recientes usando el método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ o el U-Pb han demostrado que muchas de las primeras edades K-Ar requieren revisión debido a la posible pérdida o exceso de ^{40}Ar no determinado por el método K-Ar convencional (Ej. Makshev et al., 1988). Estos métodos también ofrecen el potencial de resolver en fino detalle las edades de los eventos intrusivos individuales u hidrotermales y han existido varios ejemplos donde esto se ha intentado (Ej. Arribas et al., 1995; Cornejo et al., 1997; Marsh et al., 1997; Clark et al., 1988). Sin embargo, esto se complica porque los pórfidos cupríferos son sistemas evolutivos a gran escala, donde la circulación de fluidos y la sobreimpresión química e isotópica son características inherentes, las que operan durante un tiempo significativo como resultado de múltiples fases intrusivas sobreimpuestas.

El depósito de Far Southeast (FSE) en Luzon, Filipinas que es el segundo pórfido de Cu-Au en cuanto a alta ley a nivel mundial, de edad muy joven (hospedado por rocas con una edad de 2 Ma) y aparentemente con una historia intrusiva simple. Consecuentemente, el estudio de Arribas et al. (1995) mostró un desarrollo cronológico simple de la alteración en este depósito de tipo pórfido. La cuidadosa datación K-Ar de separados de minerales puros (biotita, alunita, illita) y debido a lo joven de las rocas resultó en errores analíticos de 2σ de ± 40.000 a 60.000 años (biotita, illita) y 60.000 a 100.000 años (alunita). Tanto la alteración potásica y la argílica avanzada se formaron en forma contemporánea a $1,41 \pm 0,05$ Ma (biotita; $n = 6$) y $1,42 \pm 0,08$ Ma (alunita; $n = 5$). Los halos de alteración sericítica en torno a venillas tardías de sulfuros asociadas con la mineralización fueron datadas en $1,30 \pm 0,07$ Ma (illita; $n = 10$). La

composición de isótopos estables de la alteración sericítica (Fig. 7) indica que esta se formó por un fluido de derivación magmática el que potencialmente se derivó de la misma intrusión desde la que se formaron la alteración potásica y la alteración argílica avanzada. Estos resultados indican que el lapso de tiempo entre la alteración potásica y la alteración sericítica fue del orden de 0,1 Ma, lo que es consistente con el tiempo requerido para cristalizar una intrusión progenitora de 100 km^3 (Shinohara y Hedenquist, 1997). Este volumen es comparable con el mínimo volumen de magma necesario para aportar el total del cobre contenido en el depósito (Dilles y Proffett, 1995; Cline, 1995).

Los sistemas isotópicos K-Ar y Pb-U se aplican respectivamente a minerales con potasio producidos por alteración hidrotermal (biotita, illita, sericita, alunita) o a minerales con uranio que resisten la alteración hidrotermal (circón), pero no pueden datar directamente minerales de mena. Sin embargo, avances recientes en la espectrometría han permitido que se pueda utilizar el método Re-Os para la datación de molibdenita, mineral de mena al que se asocia geoquímicamente el Re o bien realizar isócronas Re-Os usando distintos sulfuros, de modo de obtener edades radiométricas de minerales de mena. McCandless y Ruiz (1993) demostraron la efectividad del método Re-Os para la datación de molibdenita de pórfidos del suroeste de los Estados Unidos y Mathur et al. (2001) lo hicieron para varios pórfidos cupríferos chilenos y del sur de Perú. Freyder et al. (1997) usaron el método de isócrona Re-Os para obtener una estimación de la edad del pórfido cuprífero Andacollo en Chile. Munizaga et al. (2002) mediante dataciones Re-Os en molibdenita mostró que en El Teniente se verificaron al menos cuatro eventos de depositación de molibdenita, y por inferencia de cobre, a los 6,3; 5,6; 4,8 y 4,4 Ma. Estos resultados muestran la robustez del método Re-Os en molibdenita para datación de la mineralización en sistemas porfíricos caracterizados por eventos sobreimpuestos, ya que las molibdenitas más antiguas preservaron su composición isotópica.

En el yacimiento El Teniente, que constituye el pórfido de Cu-Mo más grande del mundo, se ha realizado un estudio geocronológico integral que involucró el uso de los métodos U-Pb, Re-Os, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ y trazas de fisión (Makshev et al., 2002; Munizaga et al., 2002). La edad de los intrusivos félsicos se ha determinado mediante dataciones $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ en circones mediante SHRIMP cuyos resultados fueron: (1) cuatro cuerpos intrusivos tonalíticos orientales (“Diorita Sewell”, “Pórfido A”, “Diorita Central” y “Diorita Norte”) produjeron

dataciones bimodales de $6,46 \pm 0,11$ ($\pm 2\sigma$) a $6,11 \pm 0,13$ Ma (poblaciones dominantes) y de $5,67 \pm 0,19$ a $5,48 \pm 0,19$ Ma (poblaciones subordinadas). Estas implican dos eventos registrados en las intrusiones tonalíticas del sector oriental de El Teniente: el más antiguo corresponde a la edad de cristalización de los stocks y el más joven a una sobreimposición que produjo la pérdida parcial de Pb de los circones por lixiviación hidrotermal. (2) una datación de $5,28 \pm 0,10$ Ma que corresponde a la edad de cristalización del Pórfido Dacítico Teniente en la parte norte del depósito y (3) una datación de $4,82 \pm 0,09$ Ma que corresponde al emplazamiento de diques dacíticos anulares (conocidos como latitas en la mina) en la zona central del yacimiento. Además, algunos cuerpos de dacitas (“latitas”) produjeron dataciones $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en sericita de $4,56 \pm 12$ a $4,46 \pm 0,10$ Ma, las que podrían ser las últimas intrusiones félsicas en El Teniente. Los datos U-Pb en circón revelan que los stocks orientales tempranos de El Teniente representan intrusiones casi contemporáneas y con la misma historia compleja de enfriamiento, lo cual sugiere una fuente magmática común. En contraste, las distribuciones unimodales de las dataciones U-Pb obtenidas para las intrusiones subsecuentes revelan una historia simple de enfriamiento para el Pórfido Dacítico Teniente y los diques dacíticos (“latitas”). El emplazamiento de un magma con sobrepresión y la inyección asociada de diques cónicos (diques anulares de dacita) resultó en una explosión cataclísmica que originó la chimenea de brecha de diatrema Braden en la parte central del depósito entre los $4,82 \pm 0,09$ Ma (datación U-Pb de un dique anular de dacita) y los $4,75 \pm 0,12$ Ma (datación $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ plateau en sericita de un clasto sericitizado de la brecha). Esta brecha fue un evento individual sin mineralización que produjo la repentina descompresión del sistema porfírico y que debe haber tenido efecto en la depositación de mena e indudablemente controló la circulación posterior de fluidos hidrotermales principalmente en sus márgenes fracturados. Un dique andesítico rico en hornblenda post-mineral (“lamprófito”) dio una datación $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en hornblenda de $3,85 \pm 0,18$ Ma, el que representa la última actividad ígnea dentro del yacimiento; el cuerpo de mena mismo parece haberse enfriado por debajo de los 100°C a los $4,2 \pm 2,8$ Ma de acuerdo a una edad de trazas de fisión en apatita del Pórfido Dacítico El Teniente. Dataciones Re-Os en molibdenita revelan que existieron al menos cuatro episodios de depositación de menas a los $6,31 \pm 0,03$, $5,60 \pm 0,02$, $4,87 \pm 0,03$ a $4,78 \pm 0,03$ y $4,42 \pm 0,02$ Ma. La excelente correlación entre las dataciones U-Pb de los intrusivos félsicos y las dataciones Re-Os en molibdenita revelan que cada intrusión fue acompañada de un ciclo de mineralización de origen

hidrotermal. Dataciones sistemáticas $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de biotitas, sericitas y rocas totales alteradas de distintas secciones del cuerpo mineralizado de El Teniente produjeron 37 dataciones plateau que caen dentro del estrecho rango desde $4,81 \pm 0,10$ a $4,37 \pm 0,10$ Ma. Estas dataciones de micas hidrotermales revelan un período de al menos $0,44 \pm 0,10$ Ma ($\pm 2\sigma$), el cual corresponde exclusivamente a la duración de la última actividad hidrotermal en El Teniente, la que está relacionada cronológicamente a intrusiones de dacita. Sin embargo durante el mismo lapso de tiempo se identificaron dos episodios de mineralización por dataciones Re-Os en molibdenita (a los $\sim 4,8$ y $4,4$ Ma), por lo que se concluye que los pulsos hidrotermales individuales duraron menos de $0,44 \pm 0,10$ Ma; mientras que la extraordinaria concentración de dataciones $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de micas hidrotermales dentro del rango $4,81$ a $4,37$ Ma refleja la circulación masiva de fluidos calientes dentro de los 9 km^2 de rocas del depósito. Esta actividad hidrotermal tardía casi ha obliterado el registro $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de al menos dos eventos de alteración/mineralización previos identificados por dataciones U-Pb y Re-Os. De acuerdo a los nuevos datos geocronológicos de Maksaeve, Munizaga y colaboradores el depósito gigante de Cu-Mo El Teniente es el resultado de la superposición de probablemente cinco episodios individuales de mineralización hidrotermal de afiliación magmática (a los $\sim 6,3$, $5,6$, $5,3$, $4,8$ y $4,4$ Ma) dentro de un lapso total de tiempo de 2 Ma. Cada evento individual habría durado unas pocas centenas de miles de años y está espacial y cronológicamente relacionado a sucesivas inyecciones de magmas félsicos a nivel subvolcánico.

La sobreimposición hidrotermal y eventos mineralizadores traslapados también han sido detectados por estudios geocronológicos en el enorme depósito de Chuquicamata (Ballard et al., 2001; Reynolds et al., 1998; Ossandon et al., 2001), en Río Blanco-Los Bronces (Serrano et al., 1996) y La Escondida (Padilla et al., 2001), y por relaciones de corte entre diques y venillas en Bingham (Redmond et al., 2002). Consecuentemente, eventos mineralizadores sobreimpuestos dentro de un mismo cuerpo de mena constituyen una característica de los depósitos gigantes de tipo pórfido cuprífero. En efecto, la sobreimposición parece ser el control principal en el tamaño de los depósitos, más que posibles fluidos hidrotermales más ricos en Cu (Ej. Clark, 1993). Los controles tectónicos a gran escala y el control estructural local son indudablemente importantes para focalizar la inyección de magma y el flujo hidrotermal, pero la repetición de eventos de

mineralización asociada a magmas félsicos a nivel epizonal parece producir depósitos gigantes.

MODELAJE FISICO Y QUIMICO

Aguas magmáticas versus meteóricas y fuentes de los metales

Cathles (1977) modeló numéricamente la convección alrededor de una intrusión esencialmente “seca”, es decir que no contribuyó con fluidos hidrotermales al sistema. Esta restricción de su modelo reflejó la creencia en ese tiempo del rol dominante de las aguas meteóricas respecto a la mineralización en el ambiente de pórfido. Cathles notó que la convección tomaría 5.000 años para establecerse en torno a una intrusión de tamaño moderado (~1 km de espesor) y continuaría por ~50.000 años. Este modelo teórico implica que el enfriamiento de una intrusión del tamaño y permeabilidad típica de un sistema de pórfido ocurre en un tiempo muy breve una vez que se establece la convección de aguas meteóricas en torno al sistema. Sin embargo, el modelo de Cathles aparte de despreciar la contribución de fluidos magmáticos, no considera que en la etapa inicial de la intrusión la mayor parte del calor se pierda por conducción debido al dominio de altas presiones y elevadas temperaturas que hacen que las rocas posean un comportamiento dúctil (Ej. Fournier, 1999), de modo que un modelo más real probablemente implica que una intrusión individual de pórfido se enfriará en ~200.000 a 300.000 años (Maksaev y Munizaga, 2000).

La frecuente existencia de datos de isótopos estables que indican la circulación de gran cantidad de agua meteórica en sistemas de tipo pórfido es el resultado del colapso del sistema magmático hidrotermal. Por ejemplo al considerar la historia térmica de un plutón saturado Norton (1982) demostró que durante la vida de un sistema hidrotermal típico centrado en una intrusión el agua circulante consistirá en un 95% de origen meteórico (y/o de agua de formación) mientras que <5% será agua de derivación magmática. El agua magmática se exsuelve durante las etapas tempranas de la actividad hidrotermal, antes de la completa cristalización del magma fuente (Ej. de un magma de monzonita cuarcifera con un 4% de agua). En contraste, el agua meteórica continúa circulando en torno a la anomalía termal y resulta en la sobreimpresión de las firmas isotópicas y mineralógicas.

Burnham (1967, 1979) concluyó que una vez que una intrusión de magma a poca profundidad alcanza su saturación por cristalización, los fluidos exsueles generarán suficiente presión para causar fracturamiento. En forma similar Fournier (1991, 1999) destacó que las rocas a más de 400°C son casi dúctiles y se fracturarán solo a altas tasas de deformación (Ej. durante la exsolución de fluido, cuando se pueden formar venillas tipo A sinuosas y discontinuas atrapando líquido hipersalino mas vapor). Las fracturas no permanecerán abiertas para permitir la incursión de aguas meteóricas en esta etapa inicial de alta temperatura durante la cual se produce la alteración potásica.

Bodnar (1995) sintetizó en un elegante trabajo corto las evidencias de inclusiones fluidas para una fuente magmática de los metales en depósitos de tipo pórfido. El destacó evidencias de altas concentraciones de metales en líquidos hipersalinos asociados con zonas de alteración potásica estériles, concluyendo que la alta solubilidad de los metales en esos fluidos no fue conducente a la precipitación de menas. No obstante dejó la interrogante de adonde se va este líquido hipersalino y que pasa con su contenido de metales. Por otra parte, datos de fluorescencia de rayos X en sincrotrón indicaron que fluidos menos salinos y de menor temperatura asociados con alteración sericitica y depositación de calcopirita. Bodnar concluyó que las concentraciones salinas eran bajas debido a que el metal transportado había precipitado durante la mezcla con el líquido salino con metales y aguas meteóricas para formar este fluido híbrido de baja salinidad y con bajo contenido metálico. Es lógico que el fluido residual después de la precipitación de menas tenga un contenido bajo de metales. Sin embargo, el proceso de depositación metálica por mezcla de fluidos todavía está en discusión. Hedenquist et al. (1998) plantearon que el líquido tardío de baja salinidad refleja la composición total del fluido exsuelto del magma y que no es producto de disolución. Si esto es así, deben invocarse otros procesos para explicar la mineralización (Ej. ebullición).

Nuevas técnicas microanalíticas (PIXE y análisis XRF en sincrotrón) han mostrado recientemente que existen importantes concentraciones de metales, incluyendo Cu, en inclusiones fluidas ricas en vapor que acompañan a las inclusiones líquidas hipersalinas de los depósitos de tipo pórfido. Heinrich et al. (1992, 1999) encontró altas concentraciones de Cu en inclusiones ricas en vapor de granitos con Sn-W de Australia y del pórfido Bajo La Alumbrera en Argentina y Bodnar

(1996) reportó datos preliminares indicando inclusiones similares en otros pórfidos cupríferos. Estos resultados requieren re-analizar nuestros supuestos respecto a los complejos de Cu en el ambiente de pórfido; es obvio que el Cu puede ser transportado por vapor de alta presión y baja salinidad. Esto es consistente con concentraciones de 50 mg/kg o más en vapor asociado a erupciones tranquilas de volcanes (Hedenquist, 1995), vapor que contiene a lo más unas pocas décimas de porcentaje de NaCl; esto indica que posiblemente el Cu es transportado como complejos HS en la fase vapor (Heinrich et al., 1999). El transporte de metales no solo puede ser importante para la mineralización en sistemas porfíricos, sino que también podría explicar la variabilidad del contenido de Au en los depósitos porfíricos, ya que resultados experimentales muestran que el Au puede ser extraído en cantidad considerable por vapores a alta temperatura (600°-700°C) de los pórfidos cupríferos y podría determinar las razones Cu/Au de los depósitos (Ej. Kesler et al., 2002).

Restricciones experimentales

Cline y Bodnar (1991), Shinohara (1994) y Cline (1995) desarrollaron los estudios de Burnham (1967, 1979) y colaboradores en lo referente a la saturación de magmas en volátiles, la naturaleza del fluido exsuelto y sus efectos en las propiedades físicas del sistema. Lowenstern (1995) resumió los datos de magmas y composiciones de fluidos en magmas saturados en agua y mostró que los fundidos contienen 5% o más de agua en su punto de saturación, consistente con la conclusión de Burnham (1979) que los magmas silíceos tienen hasta 5% de agua. La salinidad del fluido exsuelto puede variar ampliamente dentro del rango 2 a 10% en peso de NaCl equivalente dependiendo de una variedad de factores, particularmente la presión (Hedenquist et al., 1998). Aunque son posibles tanto las altas como bajas salinidades la estimación de Burnham de 6% en peso de NaCl equivalente parece típica, si es que es posible tipificar un ambiente complejo como este.

Los primeros trabajos en la partición en sistemas magmáticos (Whitney, 1975) han sido desarrollados ampliamente por Candela (1989) y colaboradores. Por ejemplo William et al. (1995) proporcionaron datos experimentales en la partición de metales de un fundido silicatado a una solución salina y vapor, en un sistema que probablemente se aproxima al real de al menos parte de la evolución de un depósito de tipo pórfido. Estos autores mostraron que el fraccionamiento de metales del magma hacia la fase fluida es fuertemente dependiente de la presión, con la partición siendo 20 veces más favorable a 1

kbar que a 0,5 kbar. También la presión puede ser importante en el sentido contrario en determinar la solubilidad en fluidos acuosos a altas temperaturas: por ejemplo solubilidades de metales controladas por el buffer de rocas tienden a aumentar con el descenso de la temperatura (Hemley et al., 1992).

Los resultados experimentales concernientes al fraccionamiento magma-fluido y solución salina-vapor están apoyadas por observaciones de descargas volcánicas de alta y baja presión (Hedenquist, 1995). Muestras de vapor volcánico de baja presión están muy deprimidas en NaCl y metales en comparación con los fluidos liberados a alta presión de un magma (Fig. 2) indicando que a medida que la presión decrece el NaCl y los metales son secuestrados en soluciones salinas condensadas debajo de volcanes activos y típicamente no alcanzan a la superficie.

Como se destacó anteriormente el estado de oxidación de los sistemas hidrotermales inferido para pórfidos de Cu-Au (Burnham y Ohmoto, 1980; Fig. 5 y 20) corresponde al del buffer de gas SO₂-H₂S relativamente oxidado y el mismo buffer controla el estado de oxidación de los vapores volcánicos a alta temperatura y lagos ácidos de cráteres. Por lo que parece haber un continuo geoquímico en la composición de los fluidos controlados por este buffer, aunque en algunos casos escalonado, desde emanaciones magmáticas en profundidad hasta descargas superficiales con la generación de depósitos de tipo pórfido (y algunos epitermales) durante el ascenso (Fig. 5).

Síntesis

No todos los pórfidos cupríferos son iguales, de modo que no es aplicable un modelo único que tipifique estos depósitos o de un magma asociado con mena. Los depósitos de tipo pórfido del suroeste de Estados Unidos, Canadá, Sudamérica, Pacífico suroeste, Europa oriental y Asia central registran variaciones en su marco tectónico y estructural, química del magma, profundidad de intrusión y tiempo de saturación del magma, marco hidrológico, etc. Sin embargo, el efecto de todas esas variaciones en la naturaleza en los depósitos de tipo pórfido es sutil y hasta las variaciones en la proporción de metales (Ej. Cu/Au) que son tan importantes para la economía mineral, no constituyen más que fluctuaciones dentro de un rango geoquímico. Consecuentemente, existen aspectos que notablemente se repiten en este espectro de depósitos minerales asociados a intrusiones.

El momento cuando se produce la depositación mineral con respecto a la evolución hidrotermal de los pórfidos cupríferos es variable. Por ejemplo, es temprana en Bingham, Yerington y El Teniente, asociada a alteración potásica de alta temperatura y venillas tipo A; intermedia en El Salvador y en gran medida tardía en Santa Rita, Morenci y Far Southeast, asociada a alteración fílica y venillas de tipo D con halos sericíticos. Esta variación en el momento de la mineralización principal puede depender de procesos que ocurren dentro del ambiente hidrotermal (Bodnar, 1995) y/o puede ser función de la composición del magma y el tiempo de la exsolución de metales, esto último también dependiente de la profundidad de emplazamiento del magma y la presión (Cline, 1995). El agua meteórica es la mayor fuente de fluido integrado durante la vida del sistema hidrotermal e interactúa en grado variable durante la etapa tardía de alteración fílica con el fluido magmático en los márgenes de la zona de ascenso de los fluidos derivados del magma. El agua meteórica se sobrepone posteriormente al sistema y contribuye a la alteración argílica; esto una vez que colapsa el flujo ascendente de líquido de derivación magmática. También puede generarse alteración argílica avanzada tardía por aguas calentadas por vapor en la zona vadosa, la que difiere de la alteración argílica avanzada hipógena que comienza a formarse al mismo tiempo que la alteración potásica. Consecuentemente, la celda de convección de agua meteórica está íntimamente asociada al comportamiento del sistema magmático-hidrotermal, pero nuestra actual comprensión sugiere que el agua meteórica juega un rol principalmente pasivo más que activo.

REFERENCIAS

- Allen, E.T., and Day, A.L., 1935, Hot springs of the Yellowstone National Park. Carnegie Institute, Washington D.C., 525 p.
- Anderson, J.A., 1982, Characteristics of leached capping and techniques of appraisal. In Titley, S.R., ed., *Advances in geology of porphyry copper deposits of southwestern North America*, University of Arizona Press, Tucson, p. 275-295.
- Antony, E.Y., and Titley, S.R., 1988, Progressive mixing of isotopic reservoirs during magma genesis at the Sierrita porphyry copper deposit, Arizona: Inverse solutions. *Geochemica et Geochemica Acta*, v. 52, p. 235-2249.
- Arribas, A., 1995. Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits and their relation to magmatic fluid. In Thompson, J.F.H., editor, *Magmas, fluids, and ore deposits: Mineralogical Association of Canada Short Course*, v. 23, p. 419-454.
- Arribas, A., Jr., Hedenquist, J.W., Itaya, T., Okada, T., Concepción, R.A., and Garcia, J.S., Jr., 1995, Contemporaneous formation of adjacent porphyry and epithermal Cu-Au deposits over 300 ka in northern Luzon, Philippines: *Geology*, v. 23, p. 337-340.
- Barnes, H.L., ed., 1967, *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, Holt, Rinehart and Winston, 670 p.
- Ballard, J.R., Michael-Palin, J., Williams, I.S., Campbell, I.H., and Faunes, A., 2001. Two ages of porphyry intrusion resolved for the super-giant Chuquibambilla copper deposit of northern Chile by ELA-ICP-MS and SHRIMP: *Geology*, v. 29, no. 5, p. 383-386.
- Barton, M.D., 1996, Granitic magmatism and metallogeny of southwestern North America: *Geological Society of America, Special Paper 315*, p. 261-280.
- Barton, P.B., Jr., 1959, The chemical environment of ore deposition and the problem of low-temperature ore transport, in Abelson, P.H., ed., *Researches in geochemistry*: New York, Wiley, p. 279-300.
- Barton, P.B., Jr., and Skinner, B J., 1967, Sulfide mineral stabilities, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, Holt, Rinehart and Winston, p. 236-333.
- Barton, P.B., 1979, Sulfide mineral stabilities, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edition: New York, John Wiley, p. 278-403.
- Bateman, A.M., 1950, *Economic mineral deposits*: New York, John Wiley, 916 p.
- Beane, R.E., 1983, *The magmatic-meteoric transition: Geothermal Resources Council, Special Report 13*, p. 245-253.
- Beane, R.E., and Titley, S.R., 1981, *Porphyry copper deposits. Part II. Hydrothermal alteration and mineralization: Economic Geology, 75th Anniversary Volume*, p. 235-263.
- Bodnar, R.J., 1995, Fluid-inclusion evidence for a magmatic source of metals in porphyry copper deposit, in Thompson, J.F.H., ed., *Magmas, fluids, and ore deposits: Mineralogical Association of Canada Short Course*, v. 23, p. 139-152.
- _____, 1996, Fluid inclusion evidence for the source of metals in porphyry deposits and epithermal precious metal systems [abs.]: *Geological Society of America, Abstracts with Programs*, v. 28, A-402.
- Bodnar, R.J., and Beane, R.E., 1980, Temporal and spatial variations in hydrothermal fluid characteristics during vein filling in pre-ore cover overlying deeply buried porphyry copper-type mineralization at Red Mountain, Arizona: *Economic Geology*, v. 75, p. 876-893.
- Bodnar, R.J., and Sterner, S.M., 1987, Synthetic fluid inclusions, in Ulmer, G.C., and Barnes, H.L., eds., *Hydrothermal experimental techniques*: New York, Wiley Interscience, p. 423-457.
- Bodnar, R.J., Burnham, C.W., and Sterner, S.M., 1985, Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H₂O-NaCl to 1000°C and 1500 bars:

- Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 49, p. 1861-1873.
- Bowen, N.L., 1933, The broader story of magmatic differentiation, briefly told, in *Ore deposits of the Western States* (Lindgren volume): American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, p. 106-128.
- Bowman, J.R., Parry, W.T., Kropp, W.P., and Kruer, S.A., 1987, Chemical and isotopic evolution of hydrothermal solutions at Bingham, Utah: *Economic Geology*, v. 82, p. 395-428.
- Brimhall, G. H., Jr., 1980, Deep hypogene oxidation of porphyry copper potassium-silicate protore at Butte, Montana, a theoretical evaluation of the copper remobilization hypothesis: *Economic Geology*, v. 75, p. 384-409.
- Burnham, C.W., 1967, Hydrothermal fluids at the magmatic stage, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, Holt, Rinehart and Winston, p. 34-76.
- _____, 1979, Magmas and hydrothermal fluids, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edition: New York, John Wiley, p. 71-136.
- Burnham, C.W., and Jahns, R.H., 1962, A method for determining the solubility of water in silicate melts: *American Journal of Science*, v. 260, p. 721-745.
- Burnham, C.W., and Ohmoto, H., 1980, Late-stage processes in felsic magmatism: *Mining Geology Special Issue*, No. 8, p. 1-11.
- Candela, P.A., 1989, Magmatic ore-forming fluids: thermodynamic and mass transfer calculations of metal concentrations: *Reviews in Economic Geology*, v. 4, p. 223-233.
- Carten, R.B., White, W.H., and Stein, H J., 1993, High-grade granite related molybdenum systems: *Geological Association of Canada, Special Paper 40*, p. 521-554.
- Cathles, L.M., II, 1977, An analysis of the cooling of intrusives by groundwater convection that includes boiling: *Economic Geology*, v. 72, p. 804-826.
- Cathles, L.M., 1981. Fluid flow and genesis of hydrothermal ore deposits. *Economic Geology 75th Anniversary Volume*, p. 424-457.
- Cathles, L.M., 1997. Thermal Aspects of Ore Formation. In: Barnes, H.L. (Editor) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Third Edition, John Wiley & Sons, p. 191-223.
- Cathles, L.M.; Erendi, A.H.J.; Thayer, J.B., and Barrie, T., 1997. How long can a hydrothermal system be sustained by a single intrusion event?. *Economic Geology*, V. 92, N° 7/8, pp. 766-771
- Chivas, A.R., and McDougall, I., 1978, Geochronology of the Koloula porphyry copper prospect, Guadalcanal, Solomon Islands: *Economic Geology*, v. 73, p. 678-679.
- Clark, A.H., 1993. Are outsize porphyry copper deposits either anatomically or environmentally distinctive?: *Society of Economic Geologists Special Publication*, no. 2, p. 213-283.
- Clark, A.H., Archibald, D.A , Lee, A.W., Farrar, E., and Hodgson, C.J., 1998, Laser-probe ⁴⁰Ar-³⁹Ar ages of early- and late-stage alteration assemblages, Rosario porphyry copper-molybdenum deposit, Collahuasi District, I Region, Chile: *Economic Geology*, v. 93, p. 326-337.
- Cline, J.S., 1995, Genesis of porphyry copper deposits: the behavior of water, chloride, and copper in crystallizing melts, in Pierce, E.W., and Bolm, J.G., eds., *Porphyry copper deposits of the American Cordillera: Arizona Geological Society Digest*, v. 20, p. 69-82.
- Cline, J.S., and Bodnar, R J., 1991, Can economic porphyry copper mineralization be generated by a typical calc-alkaline melt?: *Journal of Geophysical Research*, v. 96, p. 8113-8126.
- Cline, J.S., and Vanko, D.A., 1995, Magmatically generated saline brines related to molybdenum at Questa, New Mexico, in Thompson, J.E.H., ed., *Magmas, fluids, and ore deposits: Mineralogical Association of Canada Short Course*, v. 23, p. 153-174.
- Cornejo, P., Tosdal, R.M., Mpodozis, G., Tomlinson, A.J., Rivera, O., and Fanning, C.M., 1997, El Salvador, Chile porphyry copper deposit revisited: geologic and geochronologic framework: *International Geology Review*, v. 39, p. 22-54.
- Craig, H., Boato, G., and White, D.E., 1956, The isotopic geochemistry of thermal waters: *National Research Council Nuclear Sciences Series, Report 19*, p. 29-44.
- Creasey, S.C., 1966, Hydrothermal alteration, in Tittley, S.R., and Hicks, C.L., eds., *Geology of the porphyry copper deposits-southwestern North America: Tucson, University of Arizona Press*, p. 51-74.
- Dilles, J.H., 1987, Petrology of the Yerington batholith, Nevada: Evidence for evolution of porphyry copper ore fluids: *Economic Geology*, v. 82, p. 1750-1789.
- Dilles, J.H., and Proffett, J.M, 1995, Metallogenesis of the Yerington batholith, Nevada, in Pierce, E.W., and Bolm, J.G., eds., *Porphyry copper deposits of the American Cordillera: Arizona Geological Society Digest*, v. 20, p. 306-315.
- Dilles, J.H., Solomon, G.C., Taylor, H.P., Jr., and Einaudi, M.T, 1992, Oxygen and hydrogen isotope characteristics of hydrothermal alteration at the Ann-Mason porphyry copper deposit, Yerington, Nevada: *Economic Geology*, v. 87, p. 44-63.
- Dobson, P.F., Epstein, S. and Stolper, E.M., 1989, Hydrogen isotope fractionation between coexisting vapor and silicate glasses and melts at low pressure: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 53, p. 2723-2730.
- Doe, B.R., and Zartman, R.E., 1979, Plumbotectonics, the Phanerozoic, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edition: New York, John Wiley, p. 22-70.
- Eastoe, C.J., 1978, A fluid inclusion study of the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea: *Economic Geology*, v. 73, p. 721-748.
- Einaudi, M.T, 1982, Description of skarns associated with porphyry copper plutons-southwestern North America, in Tittley, S.R., ed., *Advances in geology of the porphyry copper deposits-southwestern North*

- America: Tucson, University of Arizona Press, p. 139-184.
- Emmons, W.H., 1927, Relations of disseminated copper ores in porphyry to igneous intrusions: American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Transactions, v. 75, p. 797-809.
- Eugster, H.P., 1985, Granites and hydrothermal ore deposits: A geochemical framework: Mineralogical Magazine, v. 49, p. 7-23.
- Farmer, G.L., and DePaolo, D.J., 1984, Origin of Mesozoic and Tertiary granite in the western United States and implications for pre-Mesozoic crustal structure, 2. Nd and Sr isotopic studies of unmineralized and Cu- and Mo-mineralized granite in the Precambrian craton: Journal of Geophysical Research, v. 89, p. 10141-10160.
- Fenner, C.N., 1933, Pneumatolytic processes in the formation of minerals and ores: Ore deposits of the Western States (Lindgren volume): American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, p. 58-106.
- Fournier, R.O., 1983, Active hydrothermal systems as analogues of fossil systems: Geothermal Resources Council, Special Report 13, p. 263-284.
- Fournier, R.O., 1987, Conceptual models of brine evolution in magmatic-hydrothermal systems, in Decker, R.W., Wright, T.L., and Stauffer, P.H., eds., Volcanism in Hawaii: U.S. Geological Survey Professional Paper 1350, p. 1487-1506.
- Fournier, R.O., 1991, Transition from hydrostatic to greater than hydrostatic fluid pressure in presently active hydrothermal systems in crystalline rock: Geophysical Research Letters, v. 18, p. 955-958.
- Fournier, R.O., 1999, Hydrothermal Processes Related to Movement of Fluid From Plastic into Brittle Rock in the Magmatic-Epithermal Environment. Economic Geology, v. 94, pp. 1193-1212.
- Freydier, C., Ruiz, J., Chesley, J., McCandless, T., and Munizaga, F., 1997, Re-Os isotope systematics of sulfides from felsic igneous rocks: Application to base metal porphyry mineralization in Chile: Geology, v. 25, p. 775-778.
- Garrels, R.M., and Christ, C.L., 1965, Solutions, minerals and equilibria: New York, Harper and Row, 450 p.
- Giggenbach, W.E., 1984, Mass transfer in hydrothermal alteration systems: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 48, p. 2693-2711.
- Giggenbach, W.E., 1992a, Magma degassing and mineral deposition in hydrothermal systems along convergent plate boundaries: Economic Geology, v. 87, p. 1927-1944.
- Giggenbach, W.E., 1992b, Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin: Earth and Planetary Science Letters, v. 113, p. 495-510.
- Giggenbach, W.E., 1997, The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems, in Barnes, H.L., ed., Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 3rd edition: New York, John Wiley, p. 737-796.
- Gilluly, J., 1937, The water content of magmas: American Journal of Science, v. 33, p. 430-441.
- 1946, The Ajo mining district: U.S. Geological Survey Professional Paper 209, 112 p.
- Goranson, R.W., 1931, The solubility of water in granite magmas: American Journal of Science, v. 22, p. 481-502.
- Goranson, R.W., 1938, Silicate-water systems: phase equilibria in the NaAlSi₃O₈-H₂O and KAlSi₃O₈-H₂O systems at high temperatures and pressures: American Journal of Science, v. 35-A, p. 71-91.
- Graton, L.C., 1940, Nature of the ore-forming fluid: Economic Geology, v. 35, supplement to no. 2, p. 197-358.
- Graton, L.C., and Bowditch, S.I., 1936, Alkaline and acid solutions in hypogene zoning at Cerro de Pasco, Peru: Economic Geology, v. 31, p. 651-698.
- Gustafson, L.B., 1978, Some major factors of porphyry copper genesis: Economic Geology, v. 73, p. 600-607.
- Gustafson, L.B., and Hunt, J.P., 1975, The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile: Economic Geology, v. 70, p. 857-912.
- Gustafson, L.B., and Titley, S.R., 1978, Porphyry copper deposits of the southwestern Pacific islands and Australia: Preface: Economic Geology, v. 73, p. 597-599.
- Harris, A.C., and Golding, S.D., 2002, New evidence of magmatic-fluid-related phyllic alteration: Implications for the genesis of porphyry Cu deposits, Geology, v. 30, p. 335-338.
- Hedenquist, J.W., 1995, The ascent of magmatic fluid: discharge versus mineralization, in Thompson, J.F.H., ed., Magmas, fluids, and ore deposits: Mineralogical Association of Canada Short Course, v. 23, p. 263-289.
- Hedenquist J.W., and Shinohara, H., 1997, K-silicate to sericite-stage transition in porphyry Cu deposits: Collapse of magmatic plume, or overprint by meteoric water? [abs.]: Geological Society of America, Abstracts with Programs, v. 29, A-359.
- Hedenquist, J.W., Arribas, A., Jr., and Reynolds, J.R., 1998, Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines: Economic Geology, v. 93, p. 373-404.
- Heinrich, C.A., 1990, The chemistry of tin (-tungsten) ore deposition: Economic Geology, v. 85, p. 457-481.
- Heinrich, C.A., Ryan, G.G., Mernagh, TP, and Eadington, P.J., 1992, Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor-A fluid inclusion study using PIXE microanalysis: Economic Geology, v. 87, p. 1566-1583.
- Heinrich, C.A., Günther, D., Audétat, A., Ulrich, T., and Frischknecht, R., Metal Fractionation between magmatic brine and vapor determined by microanalysis of fluid inclusions, Geology, v. 27, p. 755-758.
- Hemley, J.J., 1959, Some mineralogical equilibria in the system K₂OAl₂O₃-SiO₂-H₂O: American Journal of Science, v. 257, p. 241-270.
- Hemley, J.J., and Hunt, J.P., 1992, Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-

- buffered systems: II. Some general geologic applications: *Economic Geology*, v. 87, p. 23-43.
- Hemley, J.J., and Jones, W.R., 1964, Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism: *Economic Geology*, v. 59, p. 538-569.
- Hemley, J.J., Hostetler, P.B., Gude, A.J., and Mountjoy, W.T., 1969, Some stability relations of alunite: *Economic Geology*, v. 64, p. 599-612.
- Hemley, J.J., Montoya, J.W., Marinenko, J.W., and Luce, R.W., 1980, Equilibria in the system Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O and some general implications for alteration-mineralization processes: *Economic Geology*, v. 75, p. 210-218.
- Hemley, J.J., Cygan, G.L., Fein, J.B., Robinson, G.R., and D'Angelo, W.M., 1992, Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems: I. Iron-copper-zinc-lead sulfide solubility relations: *Economic Geology*, v. 87, p. 1-22.
- Henley, R.W., 1990, Ore transport and deposition in epithermal ore environments, in Herbert, H.R., and Ho, S.E., eds., *Stable isotopes and fluid processes in mineralization: Perth*, University of Western Australia, Geology Department Publication 23, p. 51-69.
- Henley, R.W., and McNabb, A., 1978, Magmatic vapor plumes and ground-water interaction in porphyry copper emplacement: *Economic Geology*, v. 73, p. 1-20.
- Hattori, K.H., and Keith, J.D., 2001, Contribution of mafic melt to porphyry copper mineralization: evidence from Mount Pinatubo, Philippines, and Bingham Canyon, Utha, USA. *Mineralium Deposita*, v. 36, p. 799-806.
- Holland, H.D., 1956, The chemical composition of vein minerals and the nature of ore forming fluids: *Economic Geology*, v. 51, p. 781-797.
- Hollister, V.F., 1975, An appraisal of the nature and source of porphyry copper deposits: *Minerals Science and Engineering*, v. 7, p. 225-233.
- Horita, J., Cole, D.R., and Weslowski, D J., 1995, The activity-composition relationship of oxygen and hydrogen isotopes in aqueous salt solutions: III. Vapor-liquid water equilibration of NaCl solutions to 350°C: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, p. 1139-1151.
- Hunt, J.P., 1991, Porphyry copper deposits: *Economic Geology Monograph* 8, p. 192-206.
- Ingerson, E., 1955, Methods and problems of geologic thermometry: *Economic Geology 50th Anniversary Volume*, part I, p. 341-410.
- Ishihara, S., 1981, The granitoid series and mineralization: *Economic Geology 75th Anniversary Volume*, p. 458-484.
- Ishihara, S., and Sasaki, A., 1989, Sulfur isotopic ratios of the magnetite-series and ilmenite-series granitoids of the Sierra Nevada batholith reconnaissance study: *Geology*, v. 17, p. 788-791.
- Ishikawa, T., and Nakamura, E., 1994, Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes: *Nature*, v. 370, p. 205-208.
- Jensen, M.L., 1967, Sulfur isotopes and mineral genesis, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, Holt, Rinehart and Winston, p. 143-165.
- Jerome, S.E., 1966, Some features pertinent in exploration of porphyry copper deposits, in Titley, S.R., and Hicks, C.L., eds., *Geology of the porphyry copper deposits, southwestern North America*: Tucson, University of Arizona Press, p. 75-86.
- Keith, J.D. and Shanks, W.C., III, 1988. Chemical evolution and volatile fugacities of the Pine Grove porphyry molybdenum and ash-flow tuff system, southwestern Utah: *Canadian Institution of Mining and Metallurgy Special Volume* 39, p. 3401-3426.
- Kennedy, G.C., 1950, Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures: *American Journal of Science*, v. 248, p. 540-564.
- Kesler, S.E., 1973, Copper, molybdenum and gold abundances in porphyry copper deposits: *Economic Geology*, v. 68, p. 1041-1042.
- Kesler, S.E., Jones, L.M., and Walker, R.L., 1975, Intrusive rocks associated with porphyry copper mineralization in island arc areas: *Economic Geology*, v. 70, p. 515-526.
- Kesler, S.E., Chryssoulis, S.L. and Simon, G., 2002. Gold in porphyry copper deposits: its abundance and fate. *Ore Geology Reviews*, V. 21, p. 103-124.
- Kirkham, R.V., 1971, Intermineral intrusions and their bearing on the origin of porphyry copper and molybdenum deposits: *Economic Geology*, v. 66, p. 1244-1249.
- Kirkham, R.V. and Sinclair, W.D., 1996, Porphyry copper, gold, molybdenum, tungsten, tin, silver, in Eckstrand, O.R., Sinclair, W.D., and Thorpe, R.I., eds., *Geology of Canadian mineral deposits: Geological Survey of Canada, Geology of Canada*, no. 8, p. 421-446.
- Kusakabe, M., Hori, M., and Matsuhisa, Y., 1990, Primary mineralization of the El Teniente and Rio Blanco porphyry copper deposits, Chile: Stable isotopes, fluid inclusions, and $Mg^{2+}/Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ratios of hydrothermal biotite, in Herbert, H.K., and Ho, S.E., eds., *Stable isotopes and fluid processes in mineralization: Perth*, University of Western Australia, Geology Department Publication 23, p. 24-259.
- Lang, J.R. and Titley, S.R., 1998, Isotopic and geochemical characteristics of Laramide magmatic systems in Arizona and implications for the genesis of porphyry copper deposits: *Economic Geology*, v. 93, p. 138-170.
- Lehmann, B., Dietrich, A., and Wallianos, A., 2000. From rocks to ore, *International Journal Earth Sciences*, v. 89, p. 284-294.
- Lindgren, W., 1905, The copper deposits of the Clifton-Morenci district, Arizona: U.S. Geological Survey Professional Paper 43, 375 p.
- Lindgren, W., 1933, *Mineral deposits*, 4th edition: New York, McGraw-Hill, 930 p.
- Lindgren, W., 1937, Succession of minerals and temperatures of formation in ore deposits of magmatic affiliation: *American Institute of Mining*

- and Metallurgical Engineers, Transactions, v. 126, p. 356-376.
- Locke, A., 1926, Leached outcrops as guides to copper ore: Baltimore, Williams, Wilkins Co., 175 p.
- Lowell, J.D., and Guilbert, J.M., 1970, Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry copper ore deposits: *Economic Geology*, v. 65, p. 373-408.
- Lowenstern, J.B., 1995, Applications of silicate-melt inclusions to the study of magmatic volatiles, in Thompson, J.F.H., ed., *Magmas, fluids, and ore deposits: Mineralogical Association of Canada Short Course*, v. 23, p. 71-99.
- Maksaev, V., 1990, Metallogeny, geological evolution, and thermochronology of the Chilean Andes between latitudes 21° and 26° South, and the origin of major porphyry copper deposits. Ph.D. Thesis, Dalhousie University, Department of Geology, Halifax, Nova Scotia, Canada, 554 p.
- Maksaev, V., Munizaga, F., McWilliams, M., Fanning, M., Mathur, R., Ruiz, J., and Thiele, K., 2002: El Teniente porphyry copper deposit in the Chilean Andes: New geochronological timeframe and duration of hydrothermal activity: *Geological Society of America Abstracts with Programs*, v. 34, no. 6, p. 336.
- Maksaev, V., Zentilli, M., and Reynolds, P.H., 1988, *Geocronología 40Ar/39Ar de depósitos de tipo pórfido cuprífero del Norte Grande de Chile: V Congreso Geológico Chileno, Santiago, 8-12 Agosto 1988*, v. I, p. 109-133.
- Marsh, T.M., Einaudi, M.T. and McWilliams, M., 1997, 40Ar/39Ar geochronology of Cu-Au and Au-Ag mineralization in the Potrerillos district, Chile: *Economic Geology*, v. 92, p. 784-806.
- Mathur, R., Ruiz, J.R. and Munizaga, F., 2001. Insights into Andean Metallogeny from the Perspective of Re-Os Analyses of Sulfides. . III South American Symposium on Isotope Geology, Extended Abstract Volume (CD), Sociedad Geológica de Chile, Santiago, Chile, pp. 500-503.
- Maughan, D.T., Keith, J.D., Christiansen, E.H., Pulsipher, T., Hattori, K., and Evans, N., 2002, Contributions from mafic alkaline magmas to the Bingham porphyry Cu-Au-Mo deposit, Utah, USA. *Mineralium Deposita*, v. 37, p. 14-37.
- McCandless, T.E., and Ruiz, J., 1993, Rhenium-osmium evidence for regional mineralization in southwestern North America: *Science*, v. 261, p. 1282-1286.
- McCulloch, M.T., and Woodhead, J.D., 1993, Lead isotopic evidence for deep crustal-scale fluid transport during granite petrogenesis: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 57, p. 659-674.
- McKibben, M.A., and Hardie, L.A., 1997, Ore-forming brines in active continental rifts, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 3rd edition: New York, John Wiley, p. 877-935.
- McNutt, R.H., Clark, A.H., and Zentilli, M., 1979, Lead isotopic compositions of Andean igneous rocks, Latitudes 26° to 29° S: Petrologic and metallogenic implications: *Economic Geology*, v. 74, p. 827-837.
- Meinert, L.D., Hefton, K.K., Mayes, D., and Tasiran, I., 1997, Geology, zonation, and fluid evolution of the Big Gossan Cu-Au skarn deposit, Ertsberg district, Irian Jaya: *Economic Geology*, v. 92, p. 509-534.
- Meyer, C., and Hemley, J.J., 1967, Wall rock alteration, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits: New York, Holt, Rinehart, and Winston*, p. 166-232.
- Montoya, J.W., and Hemley, J.J., 1975, Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions: *Economic Geology*, v. 70, p. 577-594.
- Munizaga, F., Maksaev, V., Mathur, R., Ruiz, J., McWilliams, M., and Thiele, K., 2002. Understanding molybdenite Re-Os ages from the El Teniente porphyry copper deposit, Chile: *Geological Society of America Abstracts with Programs*, v. 34, no. 6, p. 336.
- Mukasa, S.B., Vidal, C.E., and Injoke-Espinoza, J., 1990, Pb isotope bearing on the metallogeny of sulfide ore deposits in central and southern Peru: *Economic Geology*, v. 85, p. 1438-1446.
- Neumann, H., 1948, On hydrothermal differentiation: *Economic Geology*, v. 43, p. 77-83.
- Nielson, R.L., 1976, Recent developments in the study of porphyry copper geology-a review: *Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Special Volume 15*, p. 487-500.
- Noble, J.A., 1970, Metal provinces of the western United States: *Geological Society of America, Bulletin*, v. 81, p. 1607-1624.
- Noll, P.D., Jr., Newsom, H.E., Leeman, W.P., and Ryan, J.G., 1996, The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: Evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 587-611.
- Norton, D.L., 1982, Fluid and heat transport phenomena typical of copper-bearing pluton environments, in Titley, S.R., ed., *Advances in geology of porphyry copper deposits of southwestern North America: Tucson, University of Arizona Press*, p. 59-72.
- Norton, D. and Knight, J., 1977. Transport phenomena in hydrothermal systems: Cooling plutons. *American Journal of Science*, V. 277, p. 937-981.
- Norton, D. and Cathles, L.M., 1979. Thermal aspects of ore deposition. In: Barnes, H.L., (Editor) *Geochemistry of ore deposits*, 2nd edition. New York, John Wiley, p. 611-631.
- Ohmoto, H., 1972, Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits: *Economic Geology*, v. 67, p. 551-578. - 1986, Stable isotope geochemistry of ore deposits, in Valley, J.W.,
- Ohmoto, H., and Rye, R.O., 1979, Isotopes of sulfur and carbon, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edition: New York, John Wiley, p. 509-567.
- Ossandon, G., Fréaut, R., Gustafson, L.B., Lindsay, D.D. and Zentilli, M., 2001. Geology of the Chuquicamata Mine: A Progress Report: *Economic Geology*, v. 96, p. 249-270.
- Padilla, R., Titley, S.R. and Pimentel, F., 2001. Geology of the Escondida Porphyry Copper Deposit, Antofagasta Region, Chile: *Economic Geology*, v. 96, p. 307-324.

- Page, R.W., and McDougall, I., 1972a, Ages of mineralization of gold and porphyry copper deposits in the New Guinea Highlands: *Economic Geology*, v. 67, p. 1034-1048.
- Page, R.W., and McDougall, I., 1972b, Geochronology of the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville Island, New Guinea: *Economic Geology*, v. 67, p. 1065-1074.
- Park, C.F., Jr., 1955, Zonal theory of ore deposits: *Economic Geology*, 50th Anniversary Volume, part I, p. 226-248.
- Parry, W.T., Wilson, P.N., Moser, D., and Heizler, M.T., 2001, U-Pb dating of Zircon and $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ dating of Biotite at Bingham, Utah. *Economic Geology*, v. 96, p. 1671-1684.
- Pierce, F.W., and Bolm, J.G., eds., 1995, Porphyry copper deposits of the American Cordillera: *Arizona Geological Society Digest*, v. 20, 656 p.
- Pitzer, K.S., and Pabalan, R.T., 1986, Thermodynamics of NaCl in steam: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 50, p. 1445-1454.
- Plank, T., and Langmuir, C.H., 1993, Tracing trace elements from sediment input to volcanic output at subduction zones: *Nature*, v. 362, p. 739-743.
- Proffett, J.M., Jr., and Dilles, J.H., 1984, Geologic map of the Yerington district, Nevada: Nevada Bureau of Mines and Geology, Map 77, scale, 1:24,000.
- Quirt, S., Clark, A.H., Farrar, E., and Sillitoe, R.H., 1971, Potassium-argon ages of porphyry copper deposits in northern and central Chile [abs.]: *Geological Society of America Abstracts with Programs*, v. 3, p. 676-677.
- Ransome, F.L., 1904, Geology and ore deposits of the Bisbee Quadrangle Arizona: U.S. Geological Survey Professional Paper 21, 168 p.
- Ransome, F.L., 1907, The association of alunite with gold in the Goldfield district, Nevada: *Economic Geology*, v. 2, p. 667-692.
- Ransome, F.L., 1914, Copper deposits near Superior, Arizona: U.S. Geological Survey, Bulletin 540, p.139-158.
- Ransome, F.L., 1919, The copper deposits of Ray and Miami, Arizona: U.S. Geological Survey Professional Paper 115, 192 p.
- Redmond, P.B., Einaudi, M.T., and Landtwing, M.R., 2002, Cyclical P-T-X evolution of magmatic-hydrothermal fluids in the Bingham porphyry Cu-Au-Mo deposit, Utah: *Geological Society of America Abstracts with Programs*, v. 34, no. 6, p.187.
- Reynolds, P., Ravenhurst, C., Zentilli, M., and Lindsay, D., 1998, High-precision $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ dating of two consecutive hydrothermal events in the Chuquicamata porphyry copper system, Chile: *Chemical Geology*, v. 148, p. 45-60.
- Reynolds, T.J., and Beane, R.E., 1985, Evolution of hydrothermal fluid characteristics at the Santa Rita, New Mexico, porphyry copper deposit: *Economic Geology*, v. 80, p. 1328-1347.
- Richards, J.P., Noble, S.R. and Pringle, M., 1999. A Revised late Eocene Age for Porphyry Cu Magmatism in the Escondida Area, Northern Chile. *Economic Geology*, V. 94, pp. 1231-1248.
- Ridge, J.D., 1967, Changes and developments in the concepts of ore genesis-1933-1967, in Ridge, J.D., ed., *Ore deposits of the United States, 1933-1967, The Graton-Sales volume*: New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, v. II, p. 1713-1834.
- Roedder, E., 1965, Report on S.E.G. Symposium on the chemistry of ore-forming fluids: *Economic Geology*, v. 60, p. 1380-1403.
- Roedder, E., 1971, Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado: *Economic Geology*, v. 66, p. 98-120.
- Roedder, E., 1984, Fluid inclusions: *Reviews in Mineralogy*, v. 12, 644 p.
- Rose, A.W., 1970, Zonal relations of wallrock alteration and sulfide distribution at porphyry copper deposits: *Economic Geology*, v. 65, p. 920-936.
- Roseboom, E.H., Jr., and Kullerud, G., 1957, The solidus in the system Cu-Fe-S between 400° and 800°C: Washington, D.C., Carnegie Institute, Geophysical Laboratory Annual Report of the Director, 1957-1958, p. 222-227.
- Rye, R.O., Bethke, P.M., and Wasserman, M.D., 1992, The stable isotope geochemistry of acid-sulfate alteration: *Economic Geology*, v. 87, p. 225-262.
- Sakai, H., 1968, Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes: *Geochemical Journal*, v. 2, p. 29-49.
- Sales, R.H., 1913, Ore deposits of Butte, Montana: American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, Transactions, v. 46, p. 1-109.
- Sales, R.H., and Meyer, C., 1948, Wall rock alteration, Butte, Montana: American Institute of Mining Engineers, Transactions, v. 178, p. 9-35. - 1949, Results from preliminary studies of vein formation at Butte, Montana: *Economic Geology*, v. 44, p. 465-484.
- Sasaki, A., Ulriksen, C.E., Sato, K., and Ishihara, S., 1984, Sulfur isotope reconnaissance of porphyry copper and manto-type deposits in Chile and the Philippines: *Geological Survey of Japan, Bulletin*, v. 35, p. 615-622.
- Saunders, J.A., 1994, Silica and gold textures in bonanza ores of the Sleeper deposit, Humboldt County, Nevada: Evidence for colloids and implications for epithermal ore-forming processes: *Economic Geology*, v. 89, p. 628-638.
- Schroeter, T.G., ed., 1995, Porphyry deposits of the northwestern Cordillera of North America: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum, Special Volume 46, 888 p.
- Schwartz, G.M., 1947, Hydrothermal alteration in the "porphyry copper" deposits: *Economic Geology*, v. 42, p. 319-352.
- Serrano, L., Vargas, R., Stambuk, V., Aguilar, C., Galeb, M., Holgrem, C., Contreras, A., Godoy, S., Vela, I., Skewes, A., and Stern, C.R., 1996: Society of Economic Geologists, Special Publication, no. 5, p. 119-130.
- Seward, T.M., 1981, Metal complex formation in aqueous solutions at elevated temperatures and pressures, in

- Wickman, E, and Rickard, D., eds., Physics and chemistry of the Earth: v. 13-14, p. 113-129.
- Sheppard, S.M.E, and Gustafson, L.B., 1976, Oxygen and hydrogen isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile: *Economic Geology*, v. 71, p. 1549-1559.
- Sheppard, S.M.F., and Taylor, H.P., Jr., 1974, Hydrogen and oxygen isotope evidence for the origins of water in the Boulder batholith and the Butte ore deposits: *Economic Geology*, v. 69, p. 92fr946.
- Sheppard, S.M.F., Nielsen, R.L., and Taylor, H.P., Jr., 1969, Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits: *Economic Geology*, v. 64, p. 755-777.
- Sheppard, S.M.F., Nielsen, R.L., and Taylor, H.P., Jr., 1971, Hydrogen and oxygen isotope ratios in minerals from porphyry copper deposits: *Economic Geology*, v. 66, p. 515-542.
- Shinohara, H., 1994, Exsolution of immiscible vapor and liquid phases from a crystallizing silicate melt: Implications for chlorine and metal transport: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, p. 5215-5221.
- Shinohara, H., 1998, Acceptance speech for the 1997 Lindgren award: *Economic Geology*, v. 93, p. 121-122.
- Shinohara, H., and Hedenquist, J.W., 1997, Constraints on magma degassing beneath the Far Southeast porphyry Cu-Au deposit, Philippines: *Journal of Petrology*, v. 38, p. 1741-1752.
- Silberman, M.L., 1983, Geochronology of hydrothermal alteration and mineralization: *Geothermal Resources Council, Special Report 13*, p. 287-303.
- Sillitoe, R.H., 1973, The tops and bottoms of porphyry copper deposits: *Economic Geology*, v. 68, p. 799-815.
- Sillitoe, R.H., 1975, Lead-silver, manganese, and native sulfur mineralization within a stratovolcano, El Queva, northwest Argentina: *Economic Geology*, v. 70, p. 1190-1201.
- Sillitoe, R.H., 1977, Permo-Carboniferous, Upper Cretaceous, and Miocene porphyry copper-type mineralization in the Argentinian Andes: *Economic Geology*, v. 72, p. 99-109.
- Sillitoe, R.H., 1981, Regional aspects of the Andean porphyry copper belt in Chile and Argentina: *Institution of Mining and Metallurgy, Transactions*, section B, v. 90, B15-B36.
- Sillitoe, R.H., 1983, Enargite-bearing massive sulfide deposits high in porphyry copper systems: *Economic Geology*, v. 78, p. 348-352.
- Sillitoe, R.H., 1985, Ore-related breccias in volcano-plutonic arcs: *Economic Geology*, v. 80, p. 1467-1514.
- Sillitoe, R.H., 1988, Epochs of intrusion-related copper mineralization in the Andes: *Journal of South American Earth Sciences*, v. 1, p. 89-108. - 1991, Gold metallogeny of Chile-an introduction: *Economic Geology*, v. 86, p. 1187-1205.
- Sillitoe, R.H., 1992, Gold and copper metallogeny of the central Andes-Past, present, and future exploration objectives: *Economic Geology*, v. 87, p. 2205-2216.
- Sillitoe, R.H., 1993, Gold-rich porphyry copper deposits: Geological model and exploration implications, in Kirkham, R.V., Sinclair, W.D., Thorpe, R.I., and Duke, J.M., eds., *Mineral deposit modeling: Geological Association of Canada, Special Paper 40*, p. 465-478.
- Sillitoe, R.H., 1994, Erosion and collapse of volcanoes: Causes of telescoping in intrusion-centered ore deposits: *Geology*, v. 22, p. 945-948.
- Sillitoe, R.H., 1995, Exploration of porphyry copper lithocaps, in Mauk, J.L., and St. George, J.D., eds., *Proceedings Pan American Conference on Research on Fluid Inclusions Congress 1995: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Publication Series No. 9/95*, p. 527-532.
- Sillitoe, R.H., 1996, Granites and metal deposits: Episodes, v. 19, p. 126-133.
- Sillitoe, R.H., and Gappe, I.M. Jr., 1984, Philippine porphyry copper deposits: Geologic setting and characteristics: Bangkok, United Nations ESCAP, CCOP Technical Publication 14, 89 p.
- Sillitoe, R.H., and Hart, S.R., 1984, Lead-isotope signatures of porphyry copper deposits in oceanic and continental settings, Colombian Andes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 2135-2142.
- Skewes, M.A., Arévalo, A., Holgrem, C., and Stern, C.R., 2001. Stable isotope evidence for formation from magmatic fluids of the mineralized breccias in the Los Bronces and El Teniente copper deposits, central Chile: III South American Symposium on Isotope Geology, Extended Abstract Volume (CD), Sociedad Geológica de Chile, Santiago, Chile, pp. 531-534.
- Smith, F.G., 1954, Composition of vein-forming fluids from inclusion data: *Economic Geology*, v. 49, p. 20, 5-210.
- Sourirajan, S., and Kennedy, G.C., 1962, The system H₂O-NaCl at elevated temperatures and pressures: *American Journal of Science*, v. 260, p. 115-141.
- Stein, H J., Morgan, J.W., Markey, R J., and Hannah, J.L., 1998, An introduction to Re-Os: what's in it for the mineral industry?: *Society of Economic Geologists Newsletter*, No. 32, p. 1, 8-15.
- Stein, H.J., and Cathles, L.M., 1997. PREFACE: The Timing and Duration of Hydrothermal Events. *Economic Geology*, V. 92, N° 7/8, pp. 763-765.
- Stolper, E., and Newman, S., 1994, The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 121, p. 293-325.
- Sutherland Brown, A., ed., 1976, *Porphyry deposits of the Canadian Cordillera: Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Special Volume 15*, 510 p.
- Suzuoki, T., and Epstein, S., 1976, Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, p. 1229-1240.
- Sverjensky, D.A., Hemley, J.J., and D'Angelo, W.M., 1991, Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, p. 989-1004.
- Taylor, B.E., 1986, Magmatic volatiles: Isotopic variation of C, H, and S: *Reviews in Mineralogy*, v. 16, p. 185-226.

- Taylor, B.E., 1988, Degassing of rhyolitic magmas: hydrogen isotope evidence and implications for magmatic-hydrothermal ore deposits, in Taylor, R.P., and Strong, D.F., eds., Recent advances in the geology of granite-related mineral deposits: Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Special Volume 39, p. 33-49.
- Taylor, B.E., 1992, Degassing of H₂O from rhyolite magma during eruption and shallow intrusion, and the isotopic composition of magmatic water in hydrothermal systems, in Hedenquist, J.W., ed., Magmatic contributions to hydrothermal systems: Geological Survey of Japan, Report 279, p. 190-194.
- Taylor, B.E., Eichelberger, J.C., and Westrich, H.R., 1983, Hydrogen isotopic evidence of rhyolitic magma degassing during shallow intrusion and eruption: *Nature*, v. 306, p. 541-545.
- Taylor, H.P., and O'Neil, J.R., eds., Stable isotopes in high temperature geological processes: Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, v. 16, p. 491-599.
- Taylor, H.P., Jr., 1974, The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition: *Economic Geology*, v. 69, p. 843-883.
- Taylor, H.P., Jr., 1979, Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edition: New York, John Wiley, p. 236-277.
- Taylor, H.P., Jr., 1997, Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 3rd edition: New York, John Wiley, p. 229-302.
- Thompson, J.F.H., 1995, Exploration and research related to porphyry deposits, in Schroeter, T.G., ed., *Porphyry deposits of the northwestern Cordillera of North America*: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Special Volume 46, p. 857-870.
- Titley, S.R., ed., 1982, *Advances in geology of the porphyry copper deposits, southwestern North America*: Tucson, University of Arizona Press, 560 p.
- Titley, S.R., 1987, The crustal heritage of silver and gold ratios in Arizona ores: *Geological Society of America, Bulletin*, v. 99, p. 814-826.
- Titley, S.R., 1994, Evolutionary habits of hydrothermal and supergene alteration in intrusion-centered ore systems, southwestern North America, in Lentz, D.R., ed., *Alteration and alteration processes associated with ore-forming systems*: Geological Association of Canada, Short Course Notes, v. 11, p. 237-260.
- Titley, S.R., and Beane, R.E., 1981, Porphyry copper deposits, Part 1. Geologic settings, petrology, and tectogenesis: *Economic Geology*, 75th Anniversary Volume, p. 214-235.
- Titley, S.R., and Hicks, C.L., eds., 1966, *Geology of the porphyry copper deposits, southwestern North America*: Tucson, University of Arizona Press, 287 p.
- Westra, G., and Keith, S.B., 1981, Classification and genesis of stockwork molybdenum deposits: *Economic Geology*, v. 76, p. 844-873.
- Whalen, J.B., Britten, R.M., and McDougall, I., 1982, Geochronology and geochemistry of the Frieda River prospect area, Papua New Guinea: *Economic Geology*, v. 77, p. 592-616.
- White, D.E., 1957, Thermal waters of volcanic origin: *Geological Society of America, Bulletin*, v. 68, p. 1637-1657.
- Whitney, J.A., 1975, Vapor generation in a quartz monzonite magma, a synthetic model with application to porphyry ore deposits: *Economic Geology*, v. 70, p. 346-358.
- Williams, T.J., Candela, P.A., and Piccoli, P.M., 1995, The partitioning of copper between silicate melts and two-phase aqueous fluids: An experimental investigation at 1 kbar, 800°C and 0.5 kbar, 850°C: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 121, p. 388-399.
- Woitsekhowskaya, M.B., and Hemley, J.J., 1995, Modeling metal transport and deposition in Butte-type hydrothermal systems: *Economic Geology*, v. 90, p. 1329-1337.
- Zaluski, G., Nesbitt, B.E., and Muehlenbachs, K., 1994, Hydrothermal alteration and stable isotope systematics of the Babine porphyry Cu deposits, British Columbia: Implications for fluid evolution of porphyry systems: *Economic Geology*, v. 89, p. 1518-1541.
- Zentilli, M., Krogh, T., Maksaev, V., Alpers, Ch., 1994, Uranium-Lead Dating of Zircons from the Chuquicamata and La Escondida Porphyry Copper Deposits, Chile: Inherited Zircon Cores of Paleozoic Age with Tertiary Overgrowths. *Comunicaciones*, N° 45, p. 101-110.