

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS  
Departamento de Cristalografía y Mineralogía



**TESIS DOCTORAL**

**Caracterización y modelización metalogenética del yacimiento  
de Zn-Pb-Ag de Patricia (Proyecto Paguanta, NE Chile)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Darío Chinchilla Benavides**

Directores

**Lorena Ortega Menor  
Rubén Piña García  
Rosario Lunar Hernández**

**Madrid, 2018**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS  
Departamento de Cristalografía y Mineralogía



**TESIS DOCTORAL**

**Caracterización y modelización metalogénica del  
yacimiento de Zn-Pb-Ag de Patricia  
(Proyecto Paguanta, NE Chile)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Darío Chinchilla Benavides**

Directores

Lorena Ortega Menor  
Rubén Piña García  
Rosario Lunar Hernández

**Madrid, 2017**





*Caracterización y modelización metalogénica  
del yacimiento de Pb-Zn-Ag de Patricia  
(Proyecto Paguanta, NE Chile)*

*Darío Chinchilla Benavides*

*Tesis Doctoral*

*Madrid - 2017*





## **TESIS DOCTORAL**

*Darío Chinchilla Benavides*

*Para obtener el grado de DOCTOR EN GEOLOGÍA E INGENIERÍA GEOLÓGICA  
(RD 1393) por la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID*

*Caracterización y modelización metalogénica del yacimiento de  
Zn-Pb-Ag de Patricia (Proyecto Paguanta, NE Chile)*

*Lorena Ortega Menor*

*Rubén Piña García*

*Rosario Lunar Hernández*

*LORENA ORTEGA MENOR (Directora), Profesora Titular  
RUBÉN PIÑA GARCÍA (Director), Contratado Doctor  
ROSARIO LUNAR HERNÁNDEZ (Directora), Catedrática  
Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de CC. Geológicas, UCM*



*Esta tesis ha sido financiada a través de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI) con referencia BES-2011-043652, asociada al proyecto del Ministerio de Economía y Competitividad con referencia CGL2010-17668 (Procesos de alteración-mineralización en sistemas epitermales: la mineralización de Zn-Pb-Ag de Patricia, Chile) y que actualmente lleva a cabo el Grupo de Investigación de la UCM 910197 (Procesos Metalogénicos en Sistemas Magmáticos e Hidrotermales), dirigido por la Profesora Rosario Lunar Hernández, en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de CC. Geológicas. También ha sido financiada parcialmente por la empresa Herencia Resources, en concreto, los desplazamientos y la estancia a la zona de estudio en Chile, así como de los gastos asociados por los miembros del grupo de investigación y el envío de las muestras a España.*

*La Tesis Doctoral se ha realizado en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de CC. Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. Se ha realizado una estancia breve de 4 meses en EE.UU financiada por el Subprograma de Formación de Personal Investigador (FPI) del Ministerio de Economía y Competitividad. Todos los autores han dado su consentimiento y su aprobación para la presentación de los datos mostrados en el presente manuscrito.*

***Imagen de portada:*** Vista panorámica de la cadena activa de volcanes cerca del Cerro Lirima y el Alto Toroni en la Cordillera de los Andes (Chile).

***Imagen interior:*** Vista panorámica del área del Proyecto Paguanta y la Quebrada de Tarapacá desde la zona alta del yacimiento de Patricia.

***Imagen de contraportada:*** Vista panorámica del yacimiento de Patricia (3800m).





## ***Agradecimientos – Acknowledgements***

*Después de todos estos años de trabajo y aprendizaje, no me queda más que agradecer a todas las personas que me han ayudado, en mayor o menor medida, en la realización de esta Tesis Doctoral. Las líneas que aquí dedico van dirigidas a todas esas personas, así como a todas aquellas que de manera indirecta también han podido ayudar. ¡Muchas gracias a todos!*

*En primer lugar, me gustaría dar las gracias a la directora principal, la Dra. Rosario Lunar Hernández, por haberme dado la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación y por haber confiado en mí para la realización de esta Tesis Doctoral. Por supuesto, también quiero agradecer a mis codirectores, Lorena Ortega Menor y Rubén Piña García, por su inestimable ayuda e infinita paciencia que han tenido conmigo a lo largo de todos estos años. A todos ellos, gracias por estar ahí siempre que lo he necesitado, por vuestras ideas, por los consejos y por todo el conocimiento que me habéis trasmitido.*

*En segundo lugar, quiero agradecer muy especialmente a algunas personas la ayuda e implicación que han tenido y que ha sido fundamental para la realización de esta tesis. A Cecilio Quesada por todo su apoyo, conocimiento y sabiduría en la realización de las campañas de campo así como en la interpretación de la geología estructural del yacimiento. A Raúl Merinero Palomares por su conocimiento y ayuda en el tratamiento de los datos, además de por su completa disponibilidad para participar en el proyecto y ayudarme en todo momento. A Rosa Tejero por su cercanía y ayuda en relación a los aspectos estructurales del yacimiento.*

*Quiero dar las gracias también a todos los miembros de la que ha sido mi segunda casa durante todos estos años, el Departamento de Cristalografía y Mineralogía, por la amabilidad y el cariño que he sentido, así como por haber podido participar en algunas de las actividades que allí se han realizado. Quiero hacer una mención especial a Conchi, por el cariño con que nos trata a los doctorandos y por las innumerables veces que me ha ayudado.*

*Como no puede ser menos, quiero agradecer enormemente a mis queridos compañeros de despacho, a Juan, Eva, Carlos e Iris, por todas las vivencias, las risas y las horas compartidas alrededor de nuestra mesa para comer, (siempre y cuando la dejaba libre de “piedras”), y por todas aquellas conversaciones que he disfrutado con vosotros. Muchas gracias chicos, habéis sido sin duda mi familia en Madrid, y eso significa mucho, especialmente para aquellos que la tenemos tan lejos.*

*Agradecer a la empresa Herencia Resources el acceso al Proyecto Minero de Paguanta tanto en relación a los desplazamientos como a las facilidades en el muestreo de sondeos y envío de*

*las muestras utilizadas en esta Tesis. Quiero dar mi más sincero agradecimiento a Antonio Valverde, geólogo jefe del Proyecto y que desgraciadamente falleció el año pasado. Antonio fue sin duda clave para esta Tesis, ya que fue su faceta investigadora la que impulso este proyecto haciéndonos partícipes de sus ideas y conocimientos sobre el área de estudio. Además, él colaboró con nosotros también en la asistencia a congresos y en la revisión de artículos sobre el yacimiento. Quiero agradecer también al personal de Herencia Resources con el que coincidimos en las campañas de campo por su constante asistencia e interés en ayudar en lo que necesitáramos.*

*Como parte de mi proceso de aprendizaje, he podido también participar y trabajar tanto en laboratorios externos como internos que han contribuido en gran medida a mi formación investigadora. I really want to thank to Profesor Robert Bodnar for introduced me to his research group, Daniel, Yury, Hector, Adam, Denise, etc, and for the warm welcome during my stay at the Virginia Tech University (Blacksburg, VA, EEUU). I really appreciated the lessons and help of Profesor Bodnar in the understanding of fluid inclusions. I also thank to Luca Fedele for his assistance with the laser ablation technique. Special mention to Daniel Moncada for his help with my fluid inclusions samples and for the good moments during my stay in Blacksburg. Finally, I am also very grateful to Robert Bodnar and Daniel Moncada for their implication in the revisión of a scientific paper derived from this thesis.*

*Muchas gracias a los técnicos de los laboratorios de la UCM: un agradecimiento especial a José Luis del Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, por su estupenda labor en la realización de las láminas delgadas y a Belén por su asistencia con la difracción de rayos X; a Carmen del Dpto. de Petrología y Geoquímica, por su ayuda en la preparación de los separados de minerales. También, quiero agradecer al personal del CAI de Técnicas Geológicas, a Sol López y especialmente a Xabier Arroyo por su ayuda en la separación de arcillas y la preparación de agregados orientados para difracción de rayos X y SEM, así como por la facilidad para usar las instalaciones en todo momento. Gracias al CAI de geocronología y geoquímica Isotópica, a su directora Carmen Galindo y a los técnicos, Chema y José Antonio, por su estupendo trato, explicación y ayuda en relación a los análisis allí realizados. Muchas gracias a Alfredo Fdez. Larios del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, por su implicación, consejo y asistencia en los incontables días de microsonda, así como también a Xavier Llovet, de la Universidad de Barcelona, por su asistencia con la microsonda durante la breve visita que realicé. Agradecer a Dr. Pablo Valverde del IGME, el acceso al laboratorio así como toda su labor en relación a la separación y datación mediante la técnica ID-TIMS; al Dr. Clemente Recio de la Universidad de Salamanca por su labor y asistencia en las mediciones de isótopos de azufre y oxígeno; y a Joaquín Perona de la Universidad de Barcelona, su asistencia en relación a las mediciones de isótopos de oxígeno e hidrógeno.*

*Agradecer también a los estudiantes de Master, Andrea Rodríguez y Julio Roel, por su magnífico trabajo sobre Patricia y Doris respectivamente, y que forman parte de toda la investigación que ha sido llevada a cabo en el área de Paguanta.*

*Por último y no menos importante, quiero agradecer a toda mi familia en general, especialmente a mis padres y a mi hermana, a mis amigos geólogos, a mis amigos de toda la vida, por todas sus palabras de apoyo y comprensión, por animarme a seguir siempre y creer en mí. Especialmente, quiero agradecer a la persona con la que comparto mi vida y que ha vivido los mejores y peores momentos de mi Tesis, por su apoyo incondicional y su comprensión.*

*A todos, muchas gracias*

*Darío*



# ÍNDICE

<b>Abstract</b> .....	<b>1</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>5</b>
<b>Capítulo 1: Introducción y objetivos</b> .....	<b>9</b>
1.1 <i>Objetivos y tareas a desarrollar</i> .....	12
1.2 <i>Antecedentes mineros en el área de Patricia</i> .....	14
1.3 <i>Geología económica: producción y aplicaciones de Ag, Zn y Pb</i> .....	15
1.3.1 <i>Plata (Ag)</i> .....	15
1.3.2 <i>Zinc (Zn)</i> .....	16
1.3.3 <i>Plomo (Pb)</i> .....	18
<b>Capítulo 2: Contexto geológico y metalogénico regional</b> .....	<b>21</b>
2.1 <i>Formación y evolución de la cordillera de los Andes</i> .....	23
2.2 <i>Magmatismo y metalogenia en zonas de subducción</i> .....	24
2.3 <i>Metalogenia de los Andes Centrales</i> .....	27
2.3.1 <i>Cinturón de mineralizaciones de pórfidos de Cu (Mo-Au)</i> .....	27
2.3.2 <i>Cinturón de mineralizaciones polimetálicas (Cu-Pb-Zn-Ag)</i> .....	32
2.3.3 <i>Cinturón de mineralizaciones de Sn (W-Ag-Bi-Sb)</i> .....	34
2.4 <i>Otros yacimientos polimetálicos ubicados en el margen de subducción Pacífico</i> .....	36
<b>Capítulo 3: Metodología</b> .....	<b>39</b>
3.1 <i>Trabajo de campo y selección de muestras</i> .....	41
3.2 <i>Trabajo de laboratorio y técnicas analíticas</i> .....	42
3.2.1 <i>Microscopía óptica</i> .....	42
3.2.2 <i>Geoquímica de roca total</i> .....	43
3.2.3 <i>Difracción de Rayos X</i> .....	45
3.2.4 <i>Microscopía electrónica</i> .....	46
3.2.4.1 <i>EPMA(microsonda electrónica)</i> .....	46
3.2.4.2 <i>SEM (microscopía electrónica de barrido)</i> .....	47
3.2.5 <i>Inclusiones fluidas: Microtermometría, Raman y LA-ICPMS</i> .....	47
3.2.6 <i>Separación mineral</i> .....	49
3.2.7 <i>Análisis isotópicos</i> .....	50
3.2.7.1 <i>Isotopos de S en sulfuros</i> .....	50
3.2.7.2 <i>Isotopos de Pb en galena</i> .....	51

3.2.7.3	<i>Isotopos de O en cuarzo</i> .....	52
3.2.7.4	<i>Isótopos de O/H en clorita</i> .....	52
3.2.8	<i>Geocronología de U/Pb</i> .....	53
3.3	<i>Tratamiento de datos (Software geológico)</i> .....	55
3.4	<i>Técnicas no aplicables en el yacimiento de Patricia</i> .....	56
3.5	<i>Presentación de resultados</i> .....	56
<b>Capítulo 4:</b>	<b><i>El Proyecto Minero Paguanta</i></b> .....	<b>59</b>
4.1	<i>Geología regional</i> .....	63
4.2	<i>Geología del área de Paguanta</i> .....	64
4.3	<i>Geoquímica de roca total</i> .....	68
4.4	<i>Geocronología U/Pb</i> .....	72
4.4.1	<i>Unidad Volcano-sedimentaria</i> .....	72
4.4.2	<i>Unidad Ignimbrítica 1</i> .....	76
4.5	<i>Estructura del área de Paguanta</i> .....	77
4.6	<i>Prospectos mineros</i> .....	79
4.6.1	<i>Patricia: yacimiento de Zn -Pb- Ag</i> .....	79
4.6.2	<i>Doris: prospecto de Cu – Ag</i> .....	79
4.6.3	<i>La Rosa</i> .....	80
<b>Capítulo 5:</b>	<b><i>El yacimiento de Zn-Pb-Ag de Patricia</i></b> .....	<b>83</b>
5.1	<i>Estructura del yacimiento</i> .....	85
5.2	<i>Roca encajante y alteración hidrotermal</i> .....	96
5.3	<i>Mineralogía del yacimiento</i> .....	102
5.3.1	<i>Secuencia paragenética</i> .....	105
5.3.1.1	<i>Estadio 1</i> .....	105
5.3.1.2	<i>Estadio 2</i> .....	110
5.3.1.3	<i>Estadio 3</i> .....	121
5.3.2	<i>Mineralogía de los minerales de Ag y de las sulfosales de Pb-Sb</i> .....	125
5.3.3	<i>Geoquímica de roca total de las vetas mineralizadas</i> .....	133
5.4	<i>Inclusiones fluidas</i> .....	136
5.4.1	<i>Estudio petrográfico y microtermométrico</i> .....	137
5.4.1.1	<i>Estadio 1</i> .....	137
5.4.1.2	<i>Estadio 2</i> .....	139
5.4.1.3	<i>Estadio 3</i> .....	142
5.4.2	<i>Análisis mediante LA-ICPMS</i> .....	147
5.4.3	<i>Espectroscopía Raman</i> .....	152

5.5	<i>Geotermómetros minerales</i> .....	153
5.5.1	<i>Geotermometría de la clorita</i> .....	153
5.5.2	<i>Geotermometría de la freibergita</i> .....	156
5.6	<i>Composiciones isotópicas</i> .....	157
5.6.1	<i>Isotopos de S en sulfuros</i> .....	157
5.6.2	<i>Isotopos de Pb en galena</i> .....	158
5.6.3	<i>Isótopos de O en cuarzo</i> .....	158
5.6.4	<i>Isótopos de O y H en clorita</i> .....	159
<b>Capítulo 6: Discusión</b> .....		<b>161</b>
6.1	<i>Control estructural y edad relativa de las vetas mineralizadas</i> .....	163
6.2	<i>Estadios de mineralización-alteración y características geoquímicas</i> .....	167
6.3	<i>Características fisicoquímicas de los fluidos</i> .....	173
6.3.1	<i>Datos de inclusiones fluidas</i> .....	174
6.3.2	<i>Datos de geotermometría mineral</i> .....	175
6.4	<i>Origen y evolución de los fluidos y mecanismos de precipitación mineral</i> .....	179
6.5	<i>Profundidad de la mineralización</i> .....	183
6.6	<i>Actividad de azufre y estado de sulfuración de la mineralización</i> .....	185
6.7	<i>Origen del azufre y transporte de los metales</i> .....	188
6.8	<i>Modelo metalogénico del yacimiento de Patricia</i> .....	190
6.9	<i>Situación de Patricia en el contexto tectónico y metalogénico regional</i> .....	197
6.10	<i>Sugerencias para la exploración</i> .....	200
<b>Conclusiones</b> .....		<b>205</b>
<b>Conclusions</b> .....		<b>211</b>
<b>Referencias</b> .....		<b>217</b>
<b>Anexos: material electrónico complementario</b> .....		<b>239</b>
	<i>Anexo 1. Sulfuros - Estadio 1(EPMA)</i> .....	239
	<i>Anexo 2. Sulfuros - Estadio 2 (EPMA)</i> .....	239
	<i>Anexo 3. Clorita - Estadio 2 (EPMA)</i> .....	239
	<i>Anexo 4. Sulfuros - Estadio 3 (EPMA)</i> .....	239
	<i>Anexo 5. Fases de Ag – Estadio 2-3 (EPMA)</i> .....	239
	<i>Anexo 6. Medida de campo (Estaciones)</i> .....	239
<b>Índice de figuras</b> .....		<b>241</b>
<b>Índice de tablas</b> .....		<b>253</b>



***Characterization and metallogenic modeling of the Patricia  
Zn-Pb-Ag deposit (Proyecto Paguanta, NE Chile)***

**ABSTRACT**

The Patricia deposit is a Zn-Pb-Ag polymetallic mineralization located in northeastern Chile, on the border between the Precordillera and the Western Cordillera of the Andes. The deposit forms part of the Paguanta Mining Project which includes two other prospects called Doris and La Rosa. This PhD Thesis represent the first scientific study of this deposit and its objective is to characterize, from a mineralogical, geochemical and structural point of view, the mineralization of Patricia, to establish a metallogenic model that explains its formation within the regional geodynamic context.

In order to achieve the objectives, two field campaigns of one month length each were developed, carrying out an exhaustive lithologic and structural study of the area. This study allowed the elaboration of a geological map, both of the Paguanta Mining Project (1:500), and the mineralization of the Patricia area (1:100). In addition, it was conducted a representative sampling of the different types of mineralization and lithological units located in the Project area. The techniques used for the samples study were: optical microscopy of transmitted and reflected light, whole-rock geochemistry, X-ray diffraction, SEM, EPMA, fluid inclusions microthermometry, Raman spectroscopy, LA-ICP-MS, stable isotopic analysis of S, Pb, O y H, and U/Pb geochronology.

The Patricia mineralization shows a strong structural control, occurring in the form of a system of subvertical veins with E-W orientations and embedded in a volcano-sedimentary unit which is mainly consisting by breccias and andesitic tuffs with an age of  $75 \pm 2$  Ma (Campanian). Based on structural criteria such as vein orientation, presence of sinistral strike-slip faults and sigmoidal structures, it has been concluded that the mineralized veins of Patricia are the result of the progressive deformation of a block formed between two sinistral strike-slip faults with WNW-ESE orientations. This block probably could be part of a pull-apart structure on a larger scale and it could be genetically related to the Domeyko fault system.

The mineralization is divided into two blocks, eastern and western, by a set of reverse faults with NNW-SSE orientations (that previously played as sinistral faults), which have lifted the eastern block

by exhuming deeper and more intensely mineralized parts of the deposit. On the contrary, the western block exposes a shallower part of the mineralized system with the presence of siliceous and jasperoid formations on surface. Unconformably over the mineralization, it is located the ignimbritic unit 1, which has been dated in  $11.15 \pm 0.05$  Ma (Tortonian). In absence of radiometric dating of the mineralized veins and considering that the deformation age of the UVS occurs during the middle Eocene, it had been estimated that the mineralization was formed between the middle Eocene and Miocene (between 42 and 11 Ma).

At a smaller scale, the veins are developed as a stockwork of fine veins showing three major fractures orientations: E-W, NE-SW and SE-NW. The paragenesis sequence has been divided into three main stages, being the second stage, the most important since it precipitates larger volume of sulfides, mainly sphalerite, galena and a great variety of silver sulfosalts (freibergite, pyrargirite, polybasite, stephanite, freieslebenite). The first and third stages are mainly characterized by the precipitation of pyrite, arsenopyrite and quartz but in lower amounts than second stage. In addition, the third stage exhibits a brecciation process both in veins and in the host rock. Associated with the circulation of the mineralizing fluids, it occurs a sericitic alteration which overlaps to the regional propylitic alteration.

From the microthermometric study of fluid inclusions in quartz and sphalerite, the evolution of hydrothermal fluids has been established in the three stages of mineral formation. The stage 1 shows a dilution process between brines (up to 20% eq. NaCl) and fluids with a meteoric origin. During the stage 2, the fluids show an overall progressive cooling, between 280 and 170° C, with slightly acidic pH values and moderate-low salinity (1-10 % eq NaCl). During stage 3 occurs a new pulse of fluids of higher temperature (245° C) followed by a progressive cooling until values below 200° C and low salinities (2-8% eq. NaCl). The temperature evolution is consistent with the temperatures obtained by the chlorite geothermometry and silver sulfosalts. The evidence of temperature, salinity and the absence of boiling, indicate to the progressive cooling of the fluids as the most likely process of mineral precipitation.

The  $\delta^{34}\text{S}$  values in sulfides close to 0‰ indicate a magmatic source of sulfur, while the Pb isotopic ratios in galena show that Pb is the result of the Pb mixture from the mantle and from the lower and upper crust within an orogenic framework. The quartz  $\delta^{18}\text{O}$  and the chlorite  $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$  isotopic data indicate both magmatic and deep meteoric components in the ore-forming fluids, with a larger contribution of meteoric fluids with time. The formation of the main sulfide mineralization was a consequence of the progressive cooling of a moderate-low salinity fluid (1-10% eq NaCl), with an important meteoric component and being the metals mainly transported as sulfide complexes. The study of fluid inclusions has also allowed estimating the minimum depth of mineral precipitation in 355m although it could occur at depths >1Km.

The sulfide mineralogy and the type of hydrothermal alteration observed in Patricia suggest that the Patricia mineralization is a polymetallic epithermal deposit developed under intermediate sulfidation conditions, although the first and third stages were close to the limit with the low sulfidation field.

From an exploration point of view, this research has revealed that the western block has a high potential to find at depth extensive mineralized bodies of sphalerite and galena, similar to those that appear in the eastern block. In addition, open the possibility of existing mineralized areas both towards the south, as well as to deeper levels of the eastern block. Furthermore, the location of Patricia's mineralization in an area within Chile traditionally known to host porphyry Cu deposits and its genetic relationship with the Domeyko fault system highlight the singularity of the Patricia deposit. Finally, their mineralogical and structure similarity with some polymetallic deposit in Peru and Bolivia, suggest the existence of a transition area between the typically Chilean metallogeny to the Bolivarian and/or Peruvian type.

# *Caracterización y modelización metalogénica del yacimiento de Zn-Pb-Ag de Patricia (Proyecto Paguanta, NE Chile)*

## **RESUMEN**

El yacimiento de Patricia es una mineralización polimetálica de sulfuros de Zn-Pb-Ag, localizada en el noreste de Chile, en el límite entre la Precordillera y la Cordillera Occidental de los Andes. El yacimiento forma parte del Proyecto Minero Paguanta, constituido por otros dos prospectos llamados Doris y La Rosa. La presente Tesis Doctoral representa el primer trabajo científico realizado en este yacimiento y tiene como objetivo caracterizar desde un punto de vista mineralógico, geoquímico y estructural la mineralización de Patricia para establecer un modelo metalogénico que explique su formación dentro del contexto geodinámico regional.

Para la consecución de los objetivos, se desarrollaron dos campañas de campo de un mes de duración cada una, llevándose a cabo un exhaustivo estudio litológico y estructural del área de estudio que permitió la elaboración de un mapa geológico, tanto del área del Proyecto Minero Paguanta (1:500), como de la propia mineralización de Patricia (1:100). Además se realizó un muestreo representativo de los diferentes tipos de mineralización y de las unidades litológicas presentes en el Proyecto. Las técnicas empleadas para su estudio han sido: microscopía óptica de luz transmitida y reflejada, geoquímica de roca total, difracción de rayos X, SEM, EPMA, microtermometría de inclusiones fluidas, espectroscopía Raman, LA-ICP-MS, análisis isotópicos de S, Pb, O y H, y geocronología U/Pb.

La mineralización de Patricia presenta un fuerte control estructural, apareciendo en forma de un sistema de vetas subverticales de orientación E-O encajadas en una unidad volcano-sedimentaria constituida fundamentalmente por brechas y tobas andesíticas de edad  $75 \pm 2$  Ma (Campaniense). A partir de criterios estructurales como la orientación de las vetas, presencia de fallas de desgarre sinestrales, estructuras sigmoidales, etc, se ha concluido que la estructura que muestran las vetas mineralizadas de Patricia es el resultado de la deformación progresiva de un bloque formado entre dos fallas de desgarre sinestrales de orientación ONO-ESE. A su vez, este bloque pudiera ser parte de una estructura de pull-apart a mayor escala y estar en relación genética con el sistema de fallas de Domeyko.

La mineralización está dividida en dos bloques, oriental y occidental, mediante un conjunto de fallas inversas de orientación NNO-SSE (que actuaron previamente como fallas sinestras), las cuales han levantado el bloque oriental exhumando partes más profundas y más intensamente mineralizadas del yacimiento. Por el contrario, el bloque occidental expone una parte más somera del sistema mineralizado con presencia en superficie de formaciones silíceas y jasperoideas. Sellando la mineralización se encuentra la unidad ignimbrítica 1, con una edad estimada mediante datación U/Pb, de  $11.15 \pm 0.05$  Ma (Tortonense). En ausencia de datación radiométrica de las propias vetas mineralizadas y teniendo en cuenta que la edad de deformación de la UVS se sitúa hacia el Eoceno medio, se estima que la mineralización tuvo que haberse formado entre el Eoceno medio y el Mioceno (entre 42 y 11 Ma).

A menor escala, las vetas están constituidas como un stockwork de finas vetas desarrolladas en tres orientaciones de fractura principales: E-O, NE-SO y SE-NO. La asociación mineral se formó en tres estadios principales, de los cuales, el estadio 2 es el más importante, con la precipitación del mayor volumen de sulfuros, principalmente esfalerita, galena y una gran variedad de sulfosales de Ag (freibergita, pirargirita, polibasita, estefanita y freieslebenita). Los estadios anterior (1) y posterior (3) al estadio principal se caracterizan por la precipitación de pirita, arsenopirita y cuarzo pero en cantidades muy inferiores al estadio 2. Además, el estadio 3 produce una brechificación tanto en las vetas previas como en la roca encajante. Asociada a la circulación de los fluidos mineralizadores, hay una alteración de tipo sericítico, que se superpone a la alteración propilítica regional.

A partir del estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas en cuarzo y esfalerita, se ha establecido la evolución de los fluidos hidrotermales durante los tres estadios de formación mineral. Durante el estadio 1 se observa un proceso de dilución entre una salmuera (hasta un 20 % eq. NaCl) y fluidos posiblemente de origen meteórico. Durante el estadio 2, los fluidos muestran un enfriamiento progresivo general, entre 280 y 170° C, con valores de pH ligeramente ácidos y salinidad moderada a baja (1-10 % eq. NaCl). Durante el estadio 3, se observa un nuevo pulso de fluidos de mayor temperatura (245° C) seguido de un enfriamiento progresivo hasta valores inferiores a 200° C, y con valores de salinidad bajos (2-8% eq. NaCl). La evolución de las temperaturas es coherente con las temperaturas obtenidas mediante la geotermometría de la clorita y de las sulfosales de Ag. Las evidencias de temperatura, salinidad y ausencia de ebullición indican el enfriamiento progresivo de los fluidos como causa más probable de la precipitación mineral.

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  en los sulfuros cercanos a 0‰ indican un origen fundamentalmente magmático del azufre, mientras que las relaciones isotópicas del Pb en la galena indican que el Pb es producto de la mezcla de Pb procedente del manto y de las cortezas inferior y superior en un contexto orogénico. Los datos de  $\delta^{18}\text{O}$  en cuarzo y de  $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$  en clorita indican que los fluidos mineralizadores tuvieron una

componente principalmente magmática en origen, con una contribución progresivamente mayor de fluidos meteóricos profundos con el tiempo. La formación de la mineralización principal de sulfuros fue consecuencia del enfriamiento progresivo de un fluido de salinidad moderada-baja (1-10 % eq. NaCl), con una componente meteórica importante y que transportaba los metales mayoritariamente como complejos sulfurados. El estudio de inclusiones fluidas ha permitido también, estimar la profundidad mínima de precipitación mineral en 355m, aunque pudo ocurrir a profundidades de >1km.

La mineralogía de sulfuros y el tipo de alteración hidrotermal observado en Patricia sugieren que el yacimiento de Patricia es una mineralización polimetálica epitermal desarrollada en condiciones de sulfuración intermedia, aunque los estadios 1 y 3 estuvieron cerca de límite con el campo de baja sulfuración.

Desde un punto de vista de la exploración, este trabajo de investigación pone de manifiesto que el bloque occidental presenta un alto potencial para albergar en profundidad extensos cuerpos mineralizados de esfalerita y galena similares a los que aparecen en el bloque oriental. Además, abre la posibilidad a la existencia zonas mineralizadas tanto hacia al sur, como a niveles más profundos del bloque oriental. Por otra parte, la ubicación de la mineralización de Patricia en un área dentro de Chile tradicionalmente conocido por albergar depósitos de pórfidos de Cu y su relación genética con el sistema de fallas de Domeyko hace de Patricia un depósito singular en la región. Finalmente, su similitud mineralógica y estructural con algunos yacimientos polimetálicos de Perú y Bolivia, indica que puede ser un área de transición entre la metalogenia típicamente chilena a la tipo bolivariana y/o peruana.

# **CAPÍTULO 1**

## *Introducción y objetivos*

## **Capítulo 1: Introducción y objetivos**

La cordillera de los Andes se caracteriza por albergar multitud de yacimientos minerales de clase mundial, principalmente mineralizaciones de pórfidos de Cu y epitermales, constituyéndose como una de las provincias metalogénicas más importantes del mundo (Camus & Dilles, 2001; Sillitoe et al., 2004; Sillitoe & Perelló, 2005; Sillitoe, 2010). Esta provincia metalogénica se divide en varias subprovincias que se caracterizan, generalmente, por la presencia dominante de un metal o conjunto de metales. Estas subprovincias se distribuyen paralelamente a la cordillera de los Andes y al margen continental, y están compuestas, de oeste a este (desde el margen Pacífico hasta el frente oriental de los Andes) por mineralizaciones de Fe, Cu, Pb-Zn-Ag y Sn, respectivamente (Oyarzún, 2000). De todas estas subprovincias, destacan en importancia la de Cu y la de Pb-Zn-Ag ya que incluyen algunos de los yacimientos más importantes de la Cordillera de los Andes. La mayor parte de estos yacimientos metálicos son de edad terciaria y están principalmente concentrados en las posiciones más centrales de la cordillera (Andes Centrales) correspondientes a la meseta de alta montaña de Perú, norte de Chile, oeste de Bolivia y noroeste de Argentina (aproximadamente entre los paralelos 10° y ~35° S). Más al norte, en Colombia, y más al sur, en Chile, no se han identificado grandes yacimientos, a excepción de algunas mineralizaciones de tipo placer y/o pequeñas vetas relacionadas con mineralizaciones de tipo pórfido (Sillitoe et al., 2004).

Específicamente en el norte de Chile la distribución de yacimientos de pórfidos de Cu y epitermales define varios cinturones longitudinales paralelos al margen continental cada uno representando un periodo metalogénico concreto (Camus & Dilles, 2001; Sillitoe et al., 2004). Los yacimientos más comunes a lo largo de estos cinturones metalogénicos son los pórfidos de Cu y los epitermales de alta y baja sulfuración, los cuales aparecen más restringidos y en menor número. El desarrollo y la posición de los diferentes cinturones refleja la estrecha relación existente entre la mineralización y la subducción de la placa oceánica, y como la actividad magmática fue desplazándose hacia el E a medida que fue progresando la convergencia de las placas (Camus & Dilles, 2001; Richards, 2011; Wilkinson, 2013).

Geográficamente, el yacimiento de Zn-Pb-Ag de Patricia está situado en la región de Tarapacá (1° Región) en el NE de Chile, cerca de la frontera con Bolivia. Desde un punto de vista geológico, se localiza en el extremo norte del cinturón metalogénico Eoceno - Oligoceno que alberga los yacimientos más grandes de pórfidos de Cu a nivel mundial (p.ej. Chuquicamata y El Salvador). Las mineralizaciones de tipo polimetálico son muy escasas en Chile y es por eso que el reciente

descubrimiento de la mineralización de Zn-Pb-Ag de Patricia representa un caso bastante excepcional en el catálogo de yacimientos chilenos. Aunque existen algunos yacimientos de tipo epitermal en Chile que incluyen minerales de metales de base como esfalerita y galena, y minerales de Ag (Faride, Camus & Skewes, 1991; El Peñón, Arancibia et al., 2006; Warren et al., 2008; El Bronce, Camus et al., 1991), éstos no albergan la suficiente concentración de Pb-Zn como para ser considerados, desde un punto de vista económico, como depósitos polimetálicos.

Desde un punto de vista metalogenético, el interés por conocer cómo se ha formado el yacimiento de Patricia en esta región es doble. En primer lugar, la naturaleza polimetálica de la mineralización de Patricia, similar a la de los yacimientos andinos en Perú y Bolivia, podría estar sugiriendo la presencia de una zona de transición entre las mineralizaciones de tipo pórfido de Cu y las de tipo polimetálico en esta área de la cordillera de los Andes. Por otro lado, la conocida relación genética y espacial entre los pórfidos de Cu y las mineralizaciones epitermales, pone de manifiesto el potencial de este área para albergar yacimientos similares ocultos en este sector final del cinturón metalogénico Eoceno - Oligoceno, aparentemente bastante escasos de ellos.

El yacimiento de Patricia forma parte del denominado Proyecto Minero Paguanta, propiedad de la compañía minera Herencia Resources ([www.herenciaresources.com](http://www.herenciaresources.com)), que también incluye otras dos zonas de interés denominadas La Rosa y Doris. La Rosa consiste en un área de 3 km<sup>2</sup> con una intensa alteración argílica que, según la compañía minera, presenta potencial para albergar un posible pórfido de Cu en profundidad. Por su parte, Doris es una pequeña zona con mineralización exótica de óxidos de Cu, fundamentalmente malaquita y crisocola. De las tres zonas que constituyen el Proyecto Minero Paguanta, Patricia es claramente la más interesante desde un punto de visto económico y minero, y donde a raíz del hallazgo, se han centrado los trabajos de exploración y evaluación de los recursos mineros.

### ***1.1 Objetivos y tareas a desarrollar***

La presente Tesis Doctoral representa el primer estudio científico realizado en la mineralización de Zn-Pb-Ag de Patricia. El objetivo principal es caracterizar desde un punto de vista mineralógico, geoquímico y estructural la mineralización, con el fin último de establecer un modelo metalogenético que explique la formación de la mineralización en su contexto geodinámico regional y local, y que incluya específicamente información referente a:

- 1) La evolución de los diferentes estadios de formación mineral.
- 2) Los mecanismos y condiciones de formación de la mineralización.

- 3) Los factores estructurales que controlaron el emplazamiento y distribución de las vetas mineralizadas.
- 4) Las características, naturaleza y condiciones físico-químicas de los fluidos mineralizadores.
- 5) La relación con la metalogenia andina.

Para la consecución de estos objetivos se han llevado a cabo las siguientes tareas:

- 1) Caracterización petrográfica, mineralógica y geoquímica de las rocas volcánicas encajantes con el fin de identificar la naturaleza de las rocas previa a la circulación de los fluidos hidrotermales.
- 2) Estudio de los factores estructurales (p. ej. fallas y pliegues) que controlaron el emplazamiento de la mineralización y su relación con la metalogenia andina.
- 3) Caracterización de las alteraciones hidrotermales de las rocas volcánicas encajantes mediante el estudio de la mineralogía de alteración para determinar los cambios producidos por la circulación de los fluidos hidrotermales.
- 4) Estudio textural, mineralógico y composicional de la asociación de sulfuros y sulfosales de Ag presentes en las vetas mineralizadas de Patricia
- 5) Estudio de inclusiones fluidas en cuarzo y esfalerita de las vetas mineralizadas mediante microtermometría, espectroscopía Raman y ablación laser (LA-ICP-MS), para determinar la naturaleza y evolución de los fluidos mineralizadores e inferir los mecanismos de precipitación mineral.
- 6) Análisis de la concentración y distribución de los metales (Zn, Pb, Ag, Cu, Cd, As, Au, Sb, Ge y W) y elementos asociados (Be, Bi, Co, In, Li, Mo, Ni, Re, S, Se, Te y Tl) en las vetas mineralizadas.
- 7) Estudio isotópico de azufre en los sulfuros (pirita, esfalerita, galena y arsenopirita), de plomo en la galena, y oxígeno/hidrogeno en cuarzo y clorita para establecer la fuente del azufre y el plomo, así como el origen de las aguas en los fluidos mineralizadores, respectivamente.
- 8) Datación geocronológica U/Pb mediante TIMS de circones primarios pertenecientes a la secuencia volcano-sedimentaria encajante de la mineralización y a la unidad ignimbrita 1 situada por encima de manera discordante.

## 1.2 Antecedentes mineros en el área de Patricia

Las primeras labores mineras para extraer Cu y Ag en el área de Patricia datan de 1880. En aquella época, se realizaron más de 1800 m de galerías subterráneas (algunas de ellas de hasta 400 m de longitud) que intersectaron a las principales vetas mineralizadas del yacimiento. Hoy en día es aún visible el antiguo túnel de la entrada principal (Fig. 1.1a-b), así como multitud de galerías secundarias de acceso a los distintos niveles del yacimiento, realizados durante los trabajos de explotación en el s. XIX (Fig. 1.1c-d). La actividad minera no se prolongó mucho en el tiempo, ya que los trabajos mineros en Patricia se abandonaron a finales del s. XIX y la zona no se volvió a evaluar hasta la llegada de la compañía minera *Herencia Resources*.



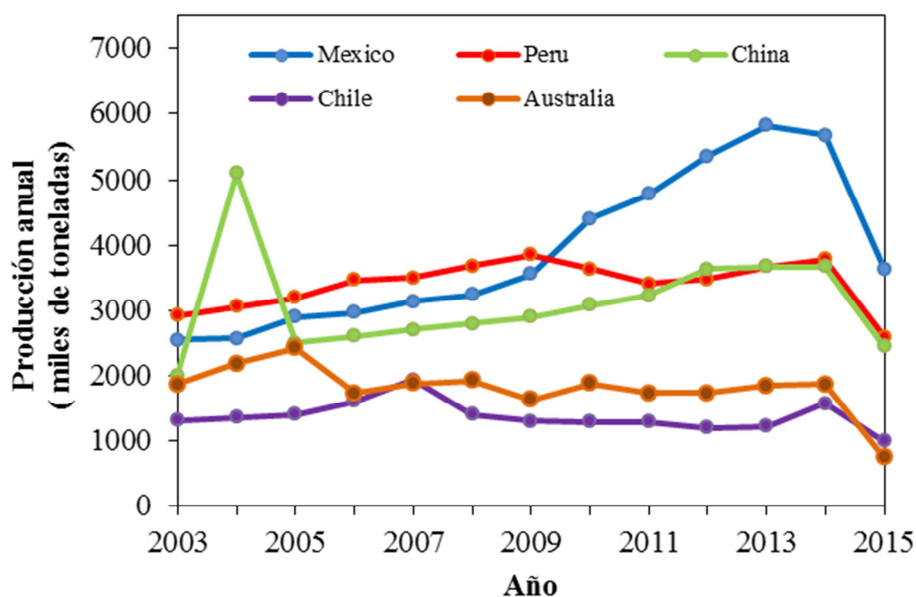
**Fig. 1.1:** (a) Galería principal que intersecta las principales vetas mineralizadas, (b) Detalle actual de la antigua galería, ahora inundada, (c) Salida de una galería secundaria en la zona de la veta Catedral, (d) Salida de una galería secundaria en la zona de la veta Central.

### 1.3 Geología económica: producción y aplicaciones de Ag, Zn y Pb

Siendo el yacimiento de Patricia una mineralización económica de Zn-Pb-Ag se considera relevante poner la atención en la producción y aplicaciones actuales de estos metales en el mercado económico global.

#### 1.3.1 Plata (Ag)

El mayor productor de Ag del mundo con una producción anual de 169.7 Moz (millones de onzas; 1 Moz equivale a ~ 28 toneladas) es México, seguido de Perú con una producción anual de 118.1 Moz (su principal yacimiento es Pallacanta, Gamarra-Urrunaga et al., 2013), China con 118 Moz, Australia con 59.2 Moz (p. ej. yacimiento de Broken Hill, Plimer, 1985), Rusia con 45.5 Moz (p. ej. yacimiento de Norilsk), Bolivia con 41.2 Moz (p. ej. Mina Potosí), Chile con 39.2 Moz, Polonia con 37.6 Moz, EEUU con 35 Moz, y Argentina con 24.7 Moz ([www.businessreviewamericalatina.com](http://www.businessreviewamericalatina.com); [www.oroymas.com](http://www.oroymas.com)) (Fig. 1.2). Sin embargo, las reservas estimadas de plata por países en toneladas, a fecha de 2014 son: Perú (98.900 Moz), Polonia y Australia (85.000 Moz), Chile (77.000 Moz), China (43.000 Moz), México (37.000 Moz), EEUU y Bolivia (> 30.000 Moz) (<http://minerals.usgs.gov>). A fecha de Febrero de 2017, el precio de la Ag se sitúa en ~ 17.7 \$/oz (~ 547 €/Kg), y se encuentra en retroceso desde que alcanzó su máximo valor a principios del año 2011 cuando llegó a estar a ~50 \$/oz (~1571 €/Kg) (Fig.1.3) (<http://www.cochilco.cl>).



**Fig. 1.2:** Evolución de la producción (en miles de toneladas) de los 5 principales países productores de plata (México, Perú, China, Chile y Australia) desde el año 2003 al 2015.

La Ag es un metal con unas propiedades maleables y dúctiles muy elevadas (puede ser aplastada y estirada de cualquier forma), un brillo blanco metálico susceptible al pulido y posee la más alta conductividad eléctrica y térmica de todos los metales. Actualmente, la Ag se utiliza en la industria eléctrica y electrónica (42%), en numismática y medallas (35%), en fotografía (13%), joyería (7%) y para otros usos menores (3%) (<http://minerals.usgs.gov>). Algunos usos comunes de la plata son: paneles solares, contactos eléctricos, baterías eléctricas de plata-zinc, catalizadores en reacciones de oxidación, desinfectantes, espejos de gran reflectividad, generadores eléctricos de locomotoras diésel-eléctricas, armas (espadas, lanzas, etc.), lluvia artificial (yoduro de plata) y en ordenadores, por sus propiedades conductoras de calor.



**Fig. 1.3:** Evolución diaria del precio de la plata entre los años 2007 y 2016. (<http://www.cochilco.cl>).

### 1.3.2 Zinc (Zn)

El mayor productor de Zn es China con una producción anual superior a las 4900 millones de toneladas (Mt), seguida de Australia con 1500 Mt, Perú con 1400 Mt, EEUU e India con 850 Mt y Bolivia, Canadá, México, Kazakstán e Irlanda con menos de 600 Mt (Fig. 1.4). (<http://minerals.usgs.gov>). A fecha de Febrero de 2017, el precio del zinc se sitúa en ~ 129 c/lb (~ 1.5 €/tonelada), manteniendo un precio estable desde el año 2009 (Fig. 1.5).

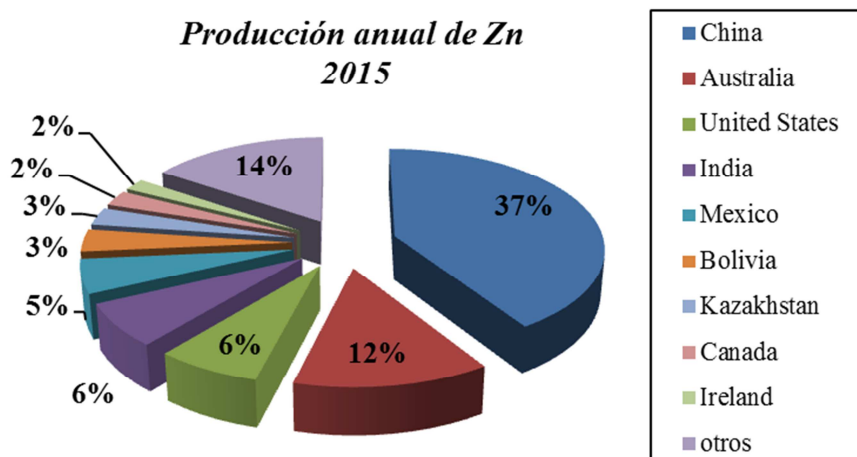


Fig. 1.4: Producción anual (en %) de zinc de los principales países productores en el año 2015.

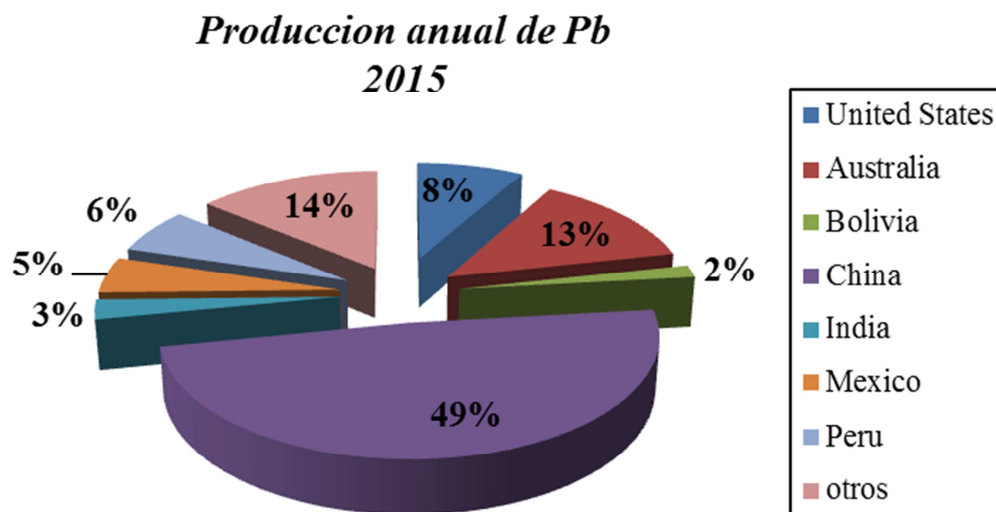
El Zn se utiliza comúnmente en la construcción (tuberías, placas, cables, etc.) y en la industria del automóvil debido a su maleabilidad y alta resistencia a la oxidación y corrosión. Su uso comercial, que representa cerca del 50% del consumo anual, se encuentra en forma de aleación galvanizada de acero, que consiste en recubrir el acero con una capa de zinc consiguiendo una alta resistencia a la corrosión. También se emplea como aleación con cobre dando lugar al latón o con cobre más níquel para dar lugar a la alpaca. Algunos usos comunes del zinc son: baterías de Zn-AgO en la industria aeroespacial, en la metalurgia de la plata y el plomo, como parte de aleaciones en monedas o para fabricar pinturas al óleo (<http://minerals.usgs.gov>).



Fig. 1.5: Evolución diaria del precio del zinc entre los años 2007 y 2016 (<http://www.cochilco.cl>).

### 1.3.3 Plomo (Pb)

La producción mundial de Pb se estima en aproximadamente 5000 Mt al año. En los últimos años, la producción secundaria de plomo, la cual está referida al plomo recuperado del reciclaje, ha experimentado un crecimiento exponencial y, por ejemplo en EEUU, el 80% del plomo proviene de la producción secundaria, mientras que en Europa ya se llega al 60% del plomo producido. Aun así, la producción primaria de plomo es muy importante y los mayores productores son China con 2300 Mt, Australia con 633 Mt, EEUU con 385 Mt, Perú con 300 Mt, México con 240 Mt y otros países (Bolivia, India, Polonia, Irlanda, Rusia, Suecia, Turquía) por debajo de 100 Mt (Fig. 1.6) (<http://minerals.usgs.gov>). A fecha de Febrero de 2017, el precio del plomo se sitúa en ~ 106 c/lb (~ 1.3 €/tonelada), manteniendo un precio estable desde el año 2009 (Fig. 1.7) (<http://www.cochilco.cl>).



**Fig. 1.6:** Producción anual (en %) de plomo de los principales países productores en el año 2015.

El Pb es un metal pesado (densidad: 11.35 g/cm<sup>3</sup>) y flexible, que se funde con facilidad (Tf: 328° C). Forma aleaciones con muchos metales y así es como se usa en la mayor parte de sus aplicaciones. Se usa mayoritariamente en la fabricación de acumuladores. Además, gracias a sus propiedades dúctiles se usa como cubierta para cables ya que puede estirarse para formar un forro continuo alrededor de los conductores internos (<http://minerals.usgs.gov>). También se emplea en la industria química por su resistencia a la corrosión, especialmente contra el ácido sulfúrico y ácido nítrico. Otras aplicaciones comunes son: soldaduras, plomadas para pesca, fabricación de tubos de órganos musicales o blindaje contra la radiación.



Fig. 1.7: Evolución del precio del plomo entre los años 2007 y 2016 (<http://www.cochilco.cl>).

## **CAPÍTULO 2**

*Contexto geológico y metalogénico regional*

## **Capítulo 2: Contexto geológico y metalogénico regional**

### **2.1 Formación y evolución de la cordillera de los Andes**

La evolución geológica de la cadena andina es producto de la subducción de las placas oceánicas Farallón (desde hace 72 Ma hasta 23 Ma) y Nazca (desde entonces hasta la actualidad) bajo el margen continental de la placa Sudamericana (Silver et al., 1998; Lonsdale, 2005). Concretamente, los cambios en la dirección, ángulo y ratio de convergencia entre las diferentes placas durante el proceso de subducción han sido las responsables de la evolución tectónica en los Andes Centrales (entre 15° y 35° S aproximadamente). Estos cambios han permitido una alternancia entre periodos extensionales, dominados por el desarrollo de cuencas de ante-arco y retro-arco (“back-arc”) y el emplazamiento de magmas graníticos, con otros de intensa deformación contraccional en la placa continental, responsables de las fases de deformación Peruana, Incaica y Quechua del ciclo Andino (Noble et al., 1979; Jaillard & Soler, 1996; Ladino et al., 1999; Martinod et al., 2010).

El primer episodio de deformación contraccional del ciclo Andino fue la fase Peruana. Este episodio ocurrió durante el Cretácico Superior, dando lugar principalmente a la actual Cordillera Costera de Chile (Jaillard & Soler, 1996; Ladino et al., 1999). Posteriormente, el arco magmático se trasladó hacia el área de la actual Precordillera donde permaneció hasta el Oligoceno Inferior (Scheuber & Reutter, 1992; Reutter et al., 1996). El segundo evento de deformación contraccional, fase Incaica, tuvo lugar durante el Eoceno - Oligoceno. La deformación se concentró fundamentalmente en la región de la actual Precordillera (Noble et al., 1979). Este evento fue coetáneo a la formación del, aún en curso, oroclinal de Bolivia (Isacks, 1988; Allmendinger, 2005; Arriagada et al., 2008; Capitanio et al., 2011), cuya rama meridional estaba siendo sometida a una rotación en sentido horario, dando lugar a la formación de fallas de desgarre sinestrales a lo largo de sistemas de fallas paralelas a la fosa de subducción (p. ej. el sistema de fallas de Domeyko). Después del cese de la deformación de la fase Incaica, el arco magmático se desplazó hacia el este, hasta su ubicación actual en la Cordillera Occidental. El principal lugar de deformación contraccional migró hacia la región actual de tras-arco en Bolivia y el noroeste de Argentina, progresando desde el Altiplano-Puna a través de la Cordillera Oriental hasta llegar al cinturón de pliegues y cabalgamientos subandino. En esta zona del cinturón de pliegues y cabalgamientos subandinos, ha tenido lugar una deformación activa durante los últimos 10 Ma, conocida como fase Quechua (Martinod et al., 2010 y sus referencias). Por tanto, tanto los eventos extensionales como los compresionales han estado migrando y propagándose progresivamente hacia el este a lo largo de toda la evolución del proceso de subducción (Mpodozis & Ramos, 1990; Scheuber &

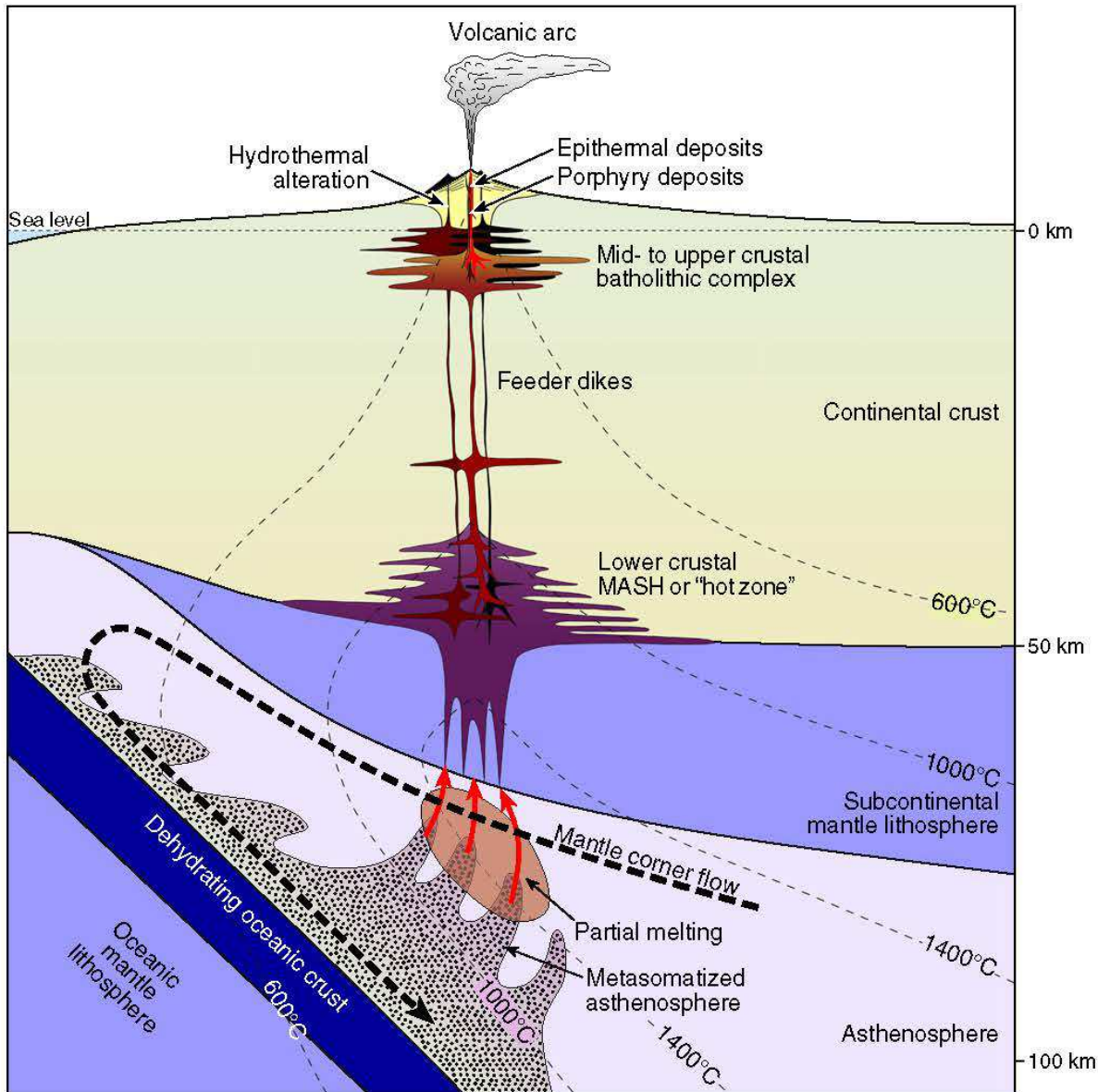
Reutter, 1992). Los cambios en la oblicuidad del ángulo de convergencia entre las placas ha dado lugar a periodos alternantes en los cuales la deformación ha tenido tanto componentes de desgarres dextrales como sinestrales (Reutter et al., 1996). Algunos autores incluso consideran que el margen andino pudo haber actuado episódicamente como una zona transformante durante tiempos Mesozoicos (McCourt et al., 1984; Aspden et al., 1987; Laursen et al., 2002).

## 2.2 Magmatismo y metalogenia en zonas de subducción

El proceso de subducción conlleva la generación de magmas de arco, los cuales, durante su ascenso, evolución e interacción con la corteza superior, son los principales responsables de la gran cantidad de yacimientos minerales, principalmente pórfidos de Cu y epitermales, comúnmente asociados con los bordes destructivos de placa (Richards, 2011). El origen de los magmas de arco tiene lugar en el manto astenosférico como consecuencia de la deshidratación de la placa oceánica subducida (Tosdal et al., 2009; Richards, 2003, 2011). La placa subducida, de composición basáltica, se ve afectada por un metamorfismo de baja temperatura y alta presión, que desencadena una serie de reacciones progradas de deshidratación en los minerales que la componen (p. ej. serpentina, talco, anfíbol, mica, zoisita y lawsonita). Como consecuencia, se liberan fluidos hacia la cuña del manto astenosférico suprayacente, mientras que la corteza oceánica subducida y deshidratada se transforma en una eclogita anhidra. Los fluidos liberados en el proceso de deshidratación están fundamentalmente enriquecidos en H<sub>2</sub>O, volátiles (Cl y S), elementos de alto radio iónico (LILE, “*Large Ionic Lithophile Elements*”: K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba y U), así como en Si, B, Pb, As, Sb y Tl (Tosdal et al., 2009). Algunos elementos incompatibles como los elementos de alto potencial iónico (HFSE, “*High Field Strength Elements*”: Ti, Nb y Ta) no se movilizan y quedan retenidos en la corteza subducida en minerales como el rutilo (Richards, 2003, 2011). Estos fluidos acuosos en ascenso provocan metasomatismo en la cuña mantélica, disminuyendo el *solidus* de la peridotita y produciendo fusión parcial del manto astenosférico. Como resultado, se generan magmas basálticos de naturaleza fundamentalmente calco-alcalina, con altas concentraciones de K, Sr, Rb, Ba, Zr, Th y U, ricos en H<sub>2</sub>O (~5-6 %) y volátiles (p. ej. S y Cl), y un estado de oxidación 2 órdenes de magnitud mayor (AFMQ +2, Ballhaus, 1993) que los magmas de tipo MORB.

Los magmas basálticos generados alcanzan temperaturas de hasta 1350° C y tienen una densidad inferior a la del manto pero no a la de la corteza (Richards, 2011). Como consecuencia, estos magmas ascienden a través de la astenosfera y el manto litosférico hasta alcanzar la base de la corteza continental. En esta zona se produce la interacción de los magmas basálticos y la corteza inferior,

desencadenándose un proceso de fusión cortical, asimilación, acumulación de magma y homogenización llamado MASH “melting-assimilation-storage-homogenization” (Hildreth & Moorbath, 1988) (Fig. 2.1)-



**Fig. 2.1:** Esquema general de un borde de subducción bajo placa continental donde se representa la zona MASH, con fusión cortical, así como el emplazamiento de los magmas en la corteza superior y su relación con los yacimientos de tipo pórfido y epitermal (tomado de Richards, 2011).

El resultado de esta interacción es la formación de magmas de composición intermedia, calcoalcalinos, que son los que predominan en los arcos magmáticos de zonas de subducción como en Los Andes (James et al., 1975; Dostal et al., 1977; Harmon et al., 1984; Richards, 2011, Wilkinson, 2013). Una vez que la densidad de estos magmas de composición andesítica es lo suficientemente baja, ascienden hacia niveles superiores de la corteza, asimilando material cortical y fraccionándose a composiciones más félsicas.

Existe un segundo nivel con contraste de densidad entre 5 y 10 km de profundidad, que da lugar a la formación de grandes batolitos donde se produce la acumulación de volátiles. Estos volátiles pueden separarse del magma y formar fluidos en ascenso que, en último lugar, serán los responsables de la formación de las mineralizaciones de tipo pórfido y epitermal (Richards, 2011). Las cámaras magmáticas de los batolitos se emplazan en la corteza superior entre 2 y 12 km de profundidad, y comúnmente tienen unas dimensiones que oscilan entre los 10 y los 15 km de extensión lateral, y entre 1 y 2 km de extensión vertical.

Los magmas calcoalcalinos generados en los márgenes continentales de tipo andino se caracterizan por tener contenidos relativamente altos de agua (hasta un 6 % en peso de H<sub>2</sub>O) (Burnham, 1979; Richards, 2011). Algunos trabajos (Burnham, 1979; Sillitoe & McKee, 1996; Sillitoe, 2010; Wilkinson, 2013) apuntan al alto contenido en agua de estos magmas como un factor importante en la formación de las mineralizaciones en estos ambientes, ya que el agua aumenta la solubilidad de los metales en el fluido magmático. Según Burnham (1979), los magmas que contienen menos de un 2 % en peso de agua son poco eficaces para concentrar metales y azufre, y sugiere que se necesitan contenidos entre 4 y 6 % en peso de agua para que el magma tenga la capacidad de albergar la concentración suficiente de metales para poder formar con posterioridad un yacimiento mineral.

Desde el punto de vista del potencial metalogénico, los magmas de zonas de subducción, se caracterizan por estar enriquecidos en volátiles, azufre y otros elementos incompatibles, además de tener un elevado estado de oxidación o, lo que es lo mismo, una alta fugacidad de oxígeno. En estos magmas, el azufre aparece disuelto fundamentalmente en forma de SO<sub>2</sub> debido al estado de oxidación del magma (Tosdal et al., 2009; Richards, 2003, 2011). Durante el ascenso del magma hacia niveles corticales superiores la presión disminuye. Ya que la solubilidad del agua en el magma silicatado disminuye con la disminución de la presión, durante el emplazamiento del magma en niveles corticales someros, se puede producir la exsolución de una fase volátil acuosa con contenidos variables de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NaCl, HCl, SO<sub>2</sub>, y metales en forma de complejos clorurados y sulfurados. Estos fluidos, serán los responsables últimos de la formación las mineralizaciones de sulfuros en pórfidos y epitermales (Sillitoe & McKee, 1996). El proceso de exsolución de los metales contenidos en el magma para formar complejos clorurados y/o sulfurados es especialmente eficiente a profundidades entre 5 y 10 km (Richards, 2003, 2011).

Los fluidos comúnmente se exsuelven como una fase fluida simple y salina (concentración en sales entre 3 y 13 % en peso). Estos fluidos primarios exsueltos se despresurizan y se van enfriando a medida que ascienden, produciéndose la separación de un fluido rico en líquido, sales y de alta densidad, y una fase vapor de baja densidad, i.e: ebullición (William-Jones & Heinrich, 2005), entre 750° y 375° C. La diferencia de densidades hace que la fase líquida y la fase vapor se separen, y que

elementos como el Cu, Pb, Zn y K se concentren en la fase fluida como complejos clorurados, mientras que Au, Cu y As se concentren principalmente como complejos bisulfurados en la fase vapor (Tosdal et al., 2009, Richard, 2011). La interacción de las fases fluidas y vapor con las rocas encajantes así como con la posible influencia y mezcla con fluidos meteóricos derivará en la formación de las distintas mineralizaciones (pórfidos de Cu y/o epitermales), y sus alteraciones asociadas (p. ej. potásica, sericítica, argílica, argílica avanzada, silicificación, etc.) (Tosdal et al., 2009).

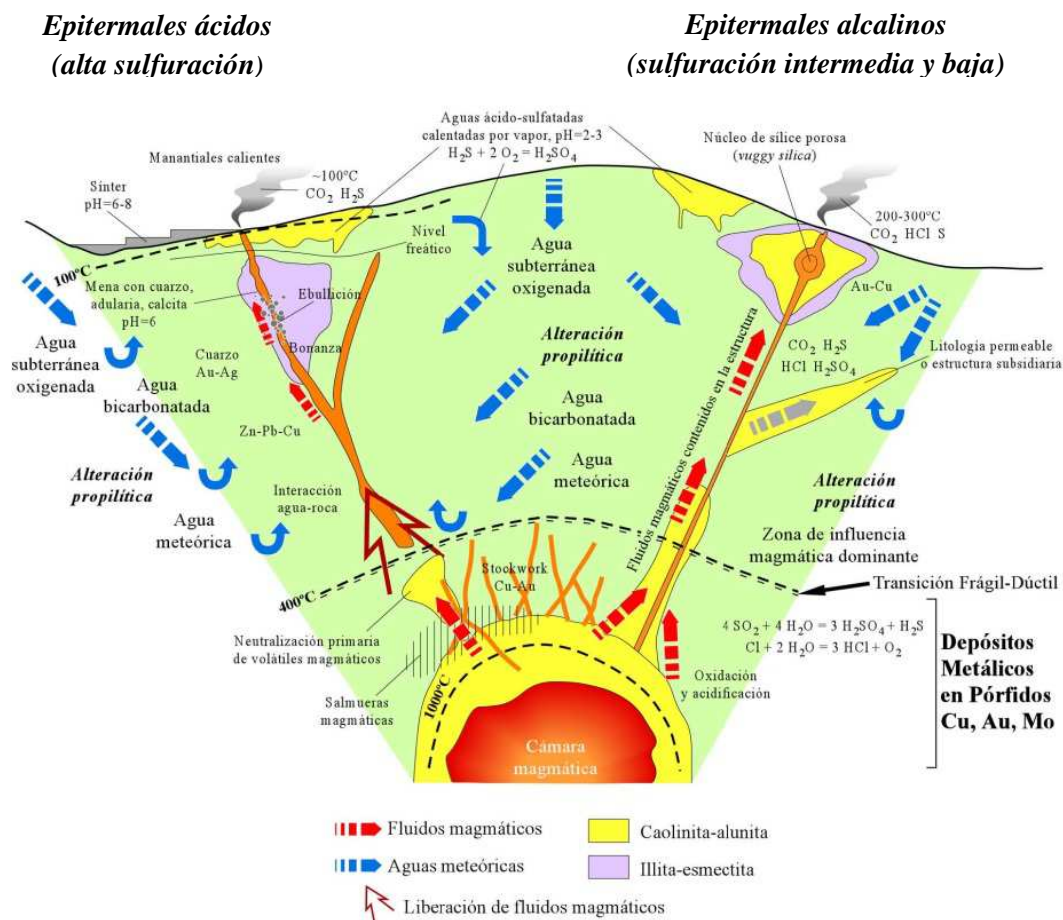
Como se muestra en la figura 2.2, existe una estrecha relación entre los yacimientos epitermales y los pórfidos de Cu (Camprubi & Albinson, 2006). Los yacimientos epitermales, tanto los alcalinos (sulfuración baja e intermedia) como los ácidos (sulfuración alta), están asociados espacial y genéticamente a cuerpos intrusivos subvolcánicos de composición dacítica o andesítica, y pueden a su vez estar relacionados con sistemas porfídicos más profundos ricos en Cu-Mo-Au (p. ej. Sillitoe 1973; Arribas et al., 1995; Hannington, 1997; Muntean & Einaudi, 2001; Camprubi & Albinson, 2006). Las relaciones genéticas entre los pórfidos de Cu y los yacimientos epitermales han sido ampliamente documentadas en muchas áreas del mundo (p. ej. Lepanto, Filipinas, Arribas et al, 1995; Hedenquist et al, 1998; Cinturón de Maricunga, Chile, Muntean & Einaudi, 2001; Colquijirca, Perú, BendeZú & Fonboté, 2002).

### ***2.3 Metalogenia de los Andes Centrales***

Los Andes Centrales (entre la latitud 15° y 35° S) concentran importantes recursos minerales, siendo en la actualidad una de las zonas con mayor producción y actividad minera del mundo. Específicamente, esta zona alberga las mayores concentraciones de Cu del mundo, principalmente en forma de grandes pórfidos de Cu como Chuquicamata, El Salvador, El Teniente, Collahuasi o Cerro Colorado (Behn et al., 2001; Camus & Dilles 2001; Sillitoe & Perelló, 2005; Bouzari & Clark, 2002, 2006; Makshev et al., 2007, Sillitoe, 2010). Se han definido tres grandes cinturones metalogénicos en los Andes Centrales (Oyarzún, 2000): 1) Cinturón de mineralizaciones de pórfidos de Cu (Mo-Au), 2) Cinturón de mineralizaciones polimetálicas (Cu-Pb-Zn-Ag), y 3) Cinturón de mineralizaciones de Sn (W-Ag-Bi-Sb) (Fig. 2.3):

#### ***2.3.1 Cinturón de mineralizaciones de pórfidos de Cu (Mo-Au)***

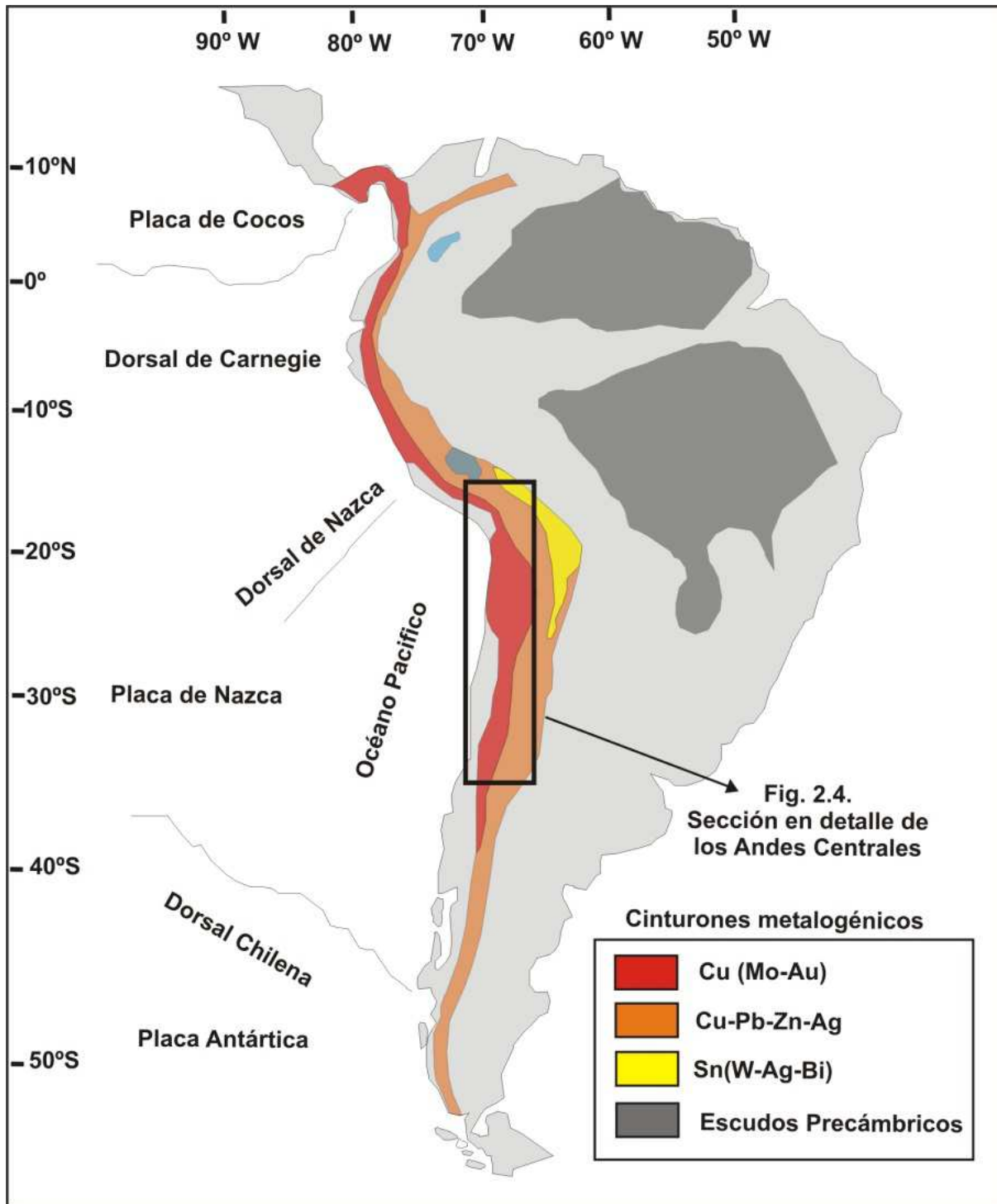
En los Andes Centrales este cinturón se extiende desde Perú hasta Chile (paralelo ~35° S). Tiene una anchura de entre 50 y 100 kms, a excepción de la zona comprendida entre los paralelos 20° y 27° S, donde se engrosa hasta casi 300 kms de ancho (Fig. 2.3) →



**Fig. 2.2:** Diagrama comparativo (no a escala) de la estructura, alteraciones, temperaturas, pH, tipos de fluidos y reacciones involucradas en la formación de los distintos tipos de yacimientos epitermales y su relación con los yacimientos de pórfidos de Cu (tomado de Camprubi & Albinson 2006).

→ En esta área engrosada se han definido a su vez cinco cinturones longitudinales paralelos al margen continental (Fig. 2.4) (Camus & Dilles, 2001; Sillitoe et al., 2004). Las mineralizaciones predominantes a lo largo de estos cinco cinturones son de tipo pórfido de Cu pero también aparecen, aunque más restringidos espacialmente y en menor número, importantes depósitos epitermales. Estos cinturones corresponden a periodos metalogénicos específicos, que disminuyen su edad de oeste a este (Fig. 2.4):

(a) *Cretácico Inferior (135-95 Ma)*, tiene una extensión de aproximadamente 1500 kms de largo. Este cinturón tiene una anchura menor y una concentración más escasa de yacimientos de Cu en comparación con el resto de cinturones de pórfidos. Algunos ejemplos de depósitos son Andacollo (Oyarzun et al., 1996) y Galenosa-Puntilla.



**Fig. 2.3:** Principales cinturones metalogénicos en la cordillera de los Andes (modificado de Oyarzún, 2000). Dentro del rectángulo superpuesto al mapa se señala la sección de los Andes Centrales que aparece aumentada en la **figura. 2.4**

(b) *Paleoceno - Eoceno inferior (65-50 Ma)*: este cinturón se extiende desde el sur de Perú hasta el paralelo 27° S en Chile, albergando principalmente yacimientos de pórfidos de Cu de mayor tonelaje que los del cinturón Cretácico. Algunos de estos yacimientos son Cerro Colorado, Lomas Bayas y Carmen, en Chile (Bouzari & Clark, 2006), y Cerro Verde, Cuajone, Quellaveco y Toquepala, en Perú (Benavides, 1990; Clark et al., 1990). En la parte sur del cinturón aparecen algunos yacimientos epitermales de baja, intermedia y alta sulfuración.

(c) *Eoceno superior - Oligoceno superior (40-28 Ma)*: contiene una de las mayores concentraciones de depósitos de pórfidos de Cu del mundo y se extiende a lo largo de más de 1400 kms en la cordillera de Domeyko, aproximadamente desde el paralelo 18° hasta el 32° S. Algunos de los yacimientos más importantes son: Quebrada Blanca (Hunt, 1985), Collahuasi (Masterman, 2005), Chuquicamata (Sillitoe et al., 1996), La Escondida (Garza et al., 2001), Potrerillos (Gustafson & Hunt, 1975) y Loica (Sillitoe, 1986).

(d) *Mioceno inferior - medio (23-11 Ma)*: incluye los cinturones de Maricunga y El Indio, y están definidos principalmente por yacimientos epitermales de alta sulfuración (Fig. 2.4).

(e) *Mioceno superior - Plioceno inferior (10-4 Ma)*: se extiende desde el paralelo 32° al 35° S, a lo largo de 400 km y contiene algunos de los yacimientos de pórfidos de Cu más grandes del mundo como El Teniente (Cannell et al., 2005) y Rio Blanco-Los Bronces (Frikken et al., 2005).

Los cinturones de edad Paleoceno - Eoceno inferior y Eoceno - Oligoceno son incuestionablemente los más importantes desde un punto de vista económico, ya que albergan los yacimientos de mayor tonelaje y donde se concentran las principales operaciones mineras (Collahuasi, Masterman et al., 2005; Quebrada blanca, Hunt, 1985; Ramiro Tomic, Patricio & Gonzalo, 2001; Cerro Colorado, Bouzari & Clark, 2006, etc.). Los depósitos epitermales más importantes están localizados en su práctica totalidad entre los paralelos 27 y 30° S, en el cinturón de Maricunga y el cinturón de El Indio (Vila & Sillitoe, 1991; Sillitoe, 1991; Muntean & Einaudi, 2001; Bissig et al., 2003). Estos yacimientos son epitermales de alta sulfuración, muy ricos en metales preciosos (Au-Ag), y están asociados al volcanismo Mioceno (p. ej. El Indio, Bissig et al., 2002; Veladero, Charchafli, 2003; Pascua-Lama, Deyell et al., 2005; La Coipa, Oviedo et al., 1991; La Pepa, Davidson & Mpodozis, 1991; Caspiche, Sillitoe et al., 2013). Fuera de estos límites se encuentra un número reducido de yacimientos epitermales que incluyen El Guanaco (Sillitoe, 1991) y Choquelimpie (Gröpper et al., 1991), de alta sulfuración; El Dorado (Carrillo-Rosúa et al., 2008), de sulfuración intermedia, y Faride (Camus & Skewes, 1991), San Cristóbal (Davidson & Mpodozis, 1991), El Peñón (Warren, 2005; Arancibia et al., 2006) y El Bronce (Sillitoe, 1991), de baja sulfuración (Fig. 2.4).



**Fig. 2.4:** Mapa esquemático de los Andes Centrales mostrando la disposición de los cinco cinturones metalogénicos y la localización de los principales yacimientos, incluyendo la ubicación del yacimiento de Patricia (Proyecto Paguanta), objeto de la presente Tesis Doctoral (modificado de Camus & Dilles, 2001).

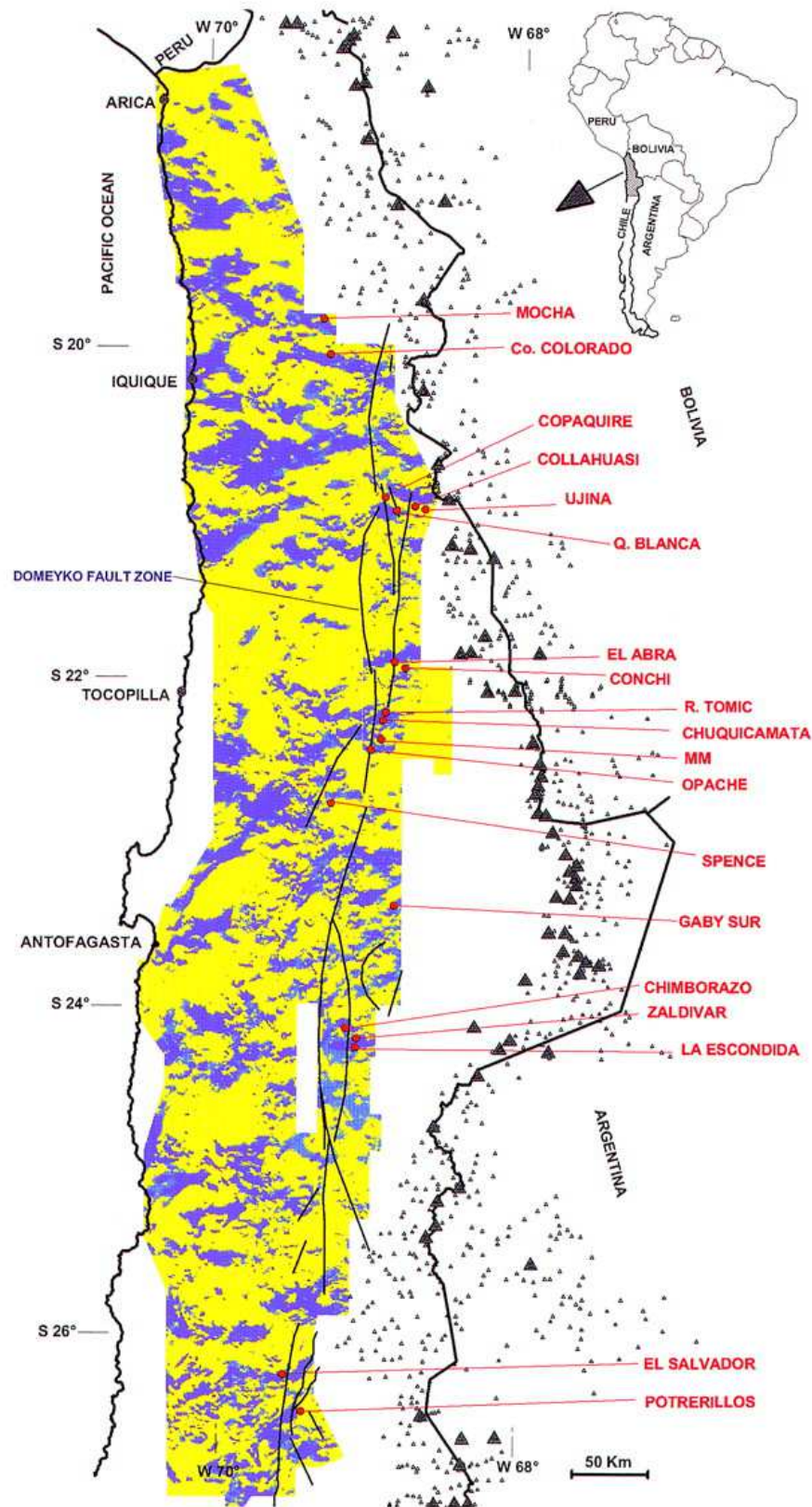
Algunos autores como Camprubí, et al., (2006) han descrito la relación espacial y genética entre los epitermales y los pórfidos de Cu en algunos yacimientos, lo cuales están también genéticamente relacionados con plutones epizonales emplazados a lo largo de sistemas de fallas orientadas N-S, paralelas al margen de subducción. Este es el caso del sistema de fallas de Domeyko (Maksaev & Zentilli, 1999; Behn et al., 2001; Bouzari & Clark, 2002), en donde se localizan casi la totalidad de los yacimientos metálicos del cinturón Eoceno - Oligoceno (Fig. 2.5) (Reutter et al., 1996; Behn et al., 2001; Camus & Dilles, 2001; Bouzari & Clark, 2002; Niemeyer & Urrutia, 2009). El sistema de fallas de Domeyko tiene una dirección general N-S, paralela a la fosa de subducción de Chile y Perú, y se caracteriza por presentar una componente transpresiva durante el Eoceno superior - Oligoceno y un gran número de fracturas menores (Niemeyer & Urrutia, 2009). La importancia del sistema de fallas de Domeyko en el emplazamiento de tal cantidad de yacimientos minerales se debe probablemente a la cinemática transpresional/transtensional episódica que este sistema desarrolló, dando lugar a la formación de áreas extensionales favorables para el emplazamiento de plutones someros y para la circulación de fluidos hidrotermales mineralizadores durante el Eoceno - Oligoceno.

En la zona entre Antofagasta y Arica, donde se sitúa el Proyecto Minero de Paguanta, el sistema de fallas de Domeyko presenta cuatro tipos principales de estructuras tectónicas: fallas inversas E - O, fallas normales N - S, fallas transcurrentes dextrales ONO y NNO, así como poblaciones unimodales y bimodales de fracturas superficiales (Loveless et al., 2009).

### ***2.3.2 Cinturón de mineralizaciones polimetálicas (Cu-Pb-Zn-Ag)***

Se sitúa al este del cinturón anterior, abarcando desde Perú y oeste de Bolivia, hasta el sureste de Chile (entre el paralelo 46° y 47° S). Este cinturón incluye yacimientos de tipo epitermal y skarn, los cuales se encuentran principalmente en Perú y oeste de Bolivia (p. ej. Cerro de Pasco, Baumgartner et al., 2008; Morococha, Catchpole et al., 2012, 2015; Julcani, Goodell & Petersen, 1974, Petersen et al., 1977, Sack & Goodell, 2002).

Los mayores yacimientos polimetálicos de este cinturón se dan en el área de Perú, en donde se conocen también con el nombre de yacimientos polimetálicos de tipo cordillera. Estos yacimientos consisten principalmente en mineralizaciones que se encuentran reemplazando a rocas carbonáticas dando lugar a depósitos de tipo skarn (Sillitoe & Perelló, 2005; Bendezú & Fontboté, 2009; Catchpole et al., 2012). La abundancia de ese tipo de depósitos tiene su origen en la presencia de una gran plataforma carbonática, llamada Cuenca de Pucará (Triásico Superior - Cretácico Superior), en la que se intercalaron episodios volcánicos de naturaleza andesítica (Oyarzún, 2000).



**Fig. 2.5:** Mapa simplificado de la intensidad del campo magnético total en el Norte de Chile y representación del sistema de fallas de Domeyko. Las zonas azules (zonas de intensidades negativas) muestran la posible localización de cuerpos mineralizados, mientras que las zonas amarillas (zonas de intensidades positivas) muestran la ausencia de ellos. Los círculos rojos representan pórfidos de Cu, observándose que dichos yacimientos se distribuyen a lo largo del sistema de fallas de Domeyko (tomado de Behn et al., 2001).

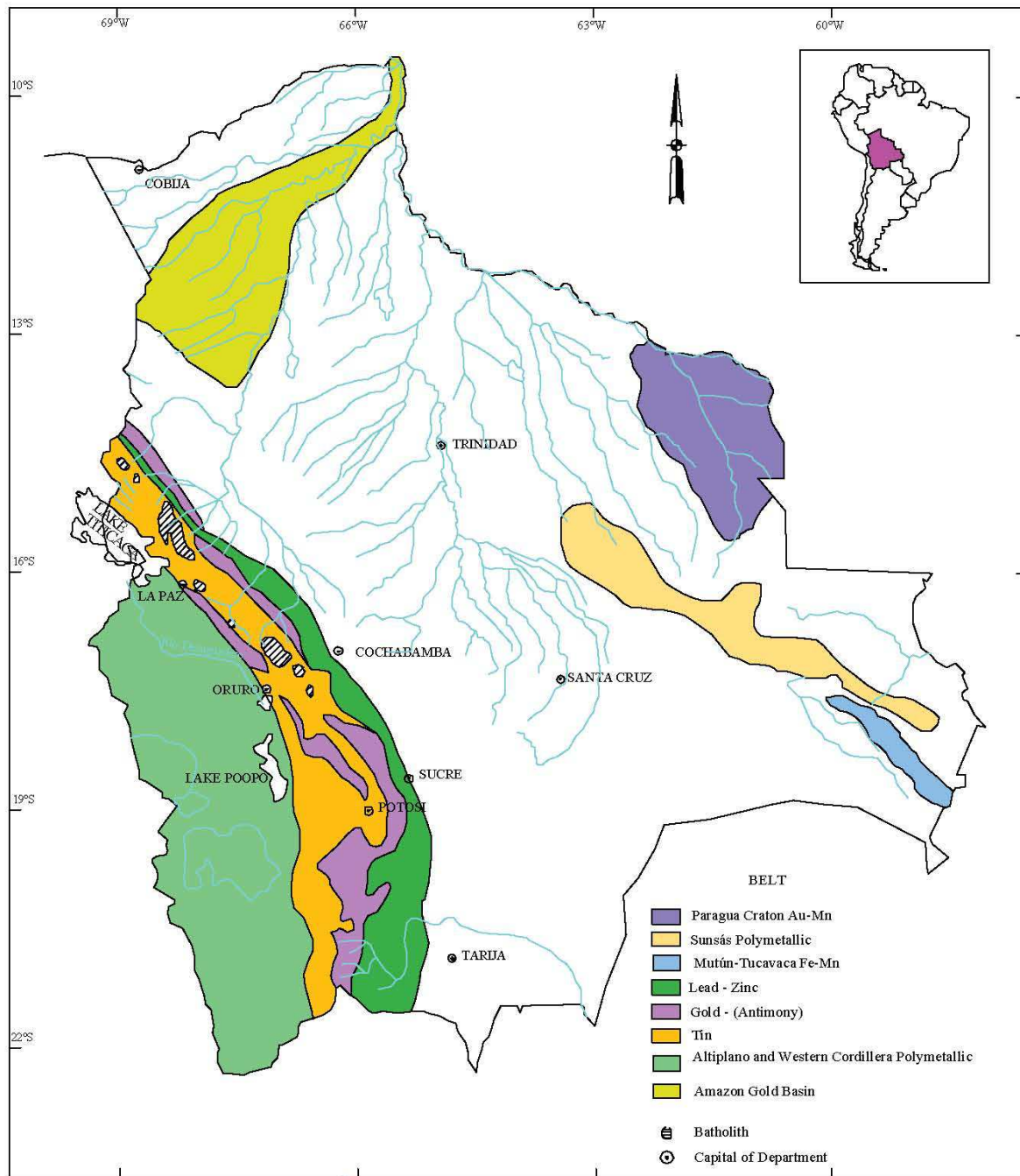
Estos yacimientos suelen caracterizarse por tener una zona central o núcleo de alta sulfuración rica en Cu (enargita, calcopirita, covellina, etc.), y zonas más externas de sulfuración intermedia, con mayor presencia de contenidos de Zn, Pb y Ag (p. ej. yacimiento de Colquijirca, Yauricocha, Morococha, San Cristóbal o Julcani, Bendezú & Fontboté, 2009). También aparecen depósitos de baja sulfuración donde la zona central está compuesta por abundante pirita, pirrotina y arsenopirita, mientras que las zonas externas están compuestas predominantemente por esfalerita rica en FeS y galena (p. ej. Malpaso, Cerro de Pasco, Huanzalá o Huagochugcho, Bendezú & Fontboté, 2009). Los fluidos asociados a estas mineralizaciones se caracterizan generalmente por presentar valores de salinidad inferiores a 7.5 % equiv. NaCl, y temperaturas que oscilan entre 330 y 200° C.

A diferencia de los yacimientos peruanos, en Bolivia, estas mineralizaciones están asociadas a pequeñas intrusiones porfídicas, domos, estratovolcanes, rocas piroclásticas o ignimbritas de composición dacítica, riolítica y andesítica (p. ej. yacimiento de San Cristóbal, Phillipson & Romberger, 2004). Además, en Bolivia, las mineralizaciones muestran un importante control estructural a través de lineamientos, fallas y fracturas, desarrollándose desde vetas y stockworks hasta disseminaciones en brechas y pórfidos. Los depósitos muestran a menudo un zonado vertical de metales consistente en niveles profundos relativamente ricos en Cu que pasan progresivamente a ser más ricos en Zn-Pb (Ag), Pb (Ag), y Ag (Au) hacia zonas más someras. La alteración hidrotermal en la roca encajante es generalmente penetrativa y zonada, con alteraciones fílicas y silicificaciones en las partes más internas de los sistemas, y alteraciones de tipo argílico, propilítico y argílico avanzado hacia las partes más externas (Arce-Burgoa & Goldfarb, 2009). Las mineralizaciones ricas en Ag de Bolivia son principalmente de sulfuración intermedia (Arce-Burgoa, 2009) como por ejemplo, Pulacayo, Carangas, Kori Kollo o Jaquegua. Por el contrario, la presencia de epitermales de alta sulfuración es escasa (p. ej. yacimientos de Laurani o La Española, Arce-Burgoa & Goldfarb, 2009).

### ***2.3.3 Cinturón de mineralizaciones de Sn (W-Ag-Bi-Sb)***

Se define principalmente en Bolivia y sureste de Perú. Está formado por importantes yacimientos polimetálicos donde a diferencia del cinturón de Cu-Pb-Zn-Ag, abundan metales como el Sn, Ag, W, Bi y Sb (Sillitoe et al., 1975, Lehmann et al., 1990, Arce-Burgoa & Goldfarb, 2009) (Fig. 2.6). Estas mineralizaciones están asociadas fundamentalmente con granitos peraluminosos e intrusiones porfídicas, principalmente de edad Terciario tardío (22 - 4 Ma). Este cinturón es el que está ubicado más lejos de la fosa de subducción (>500 kms), y donde está más engrosada la corteza continental sudamericana. Según Arce-Burgoa (2009), las mineralizaciones de Sn se dividen en cuatro tipos: en pórfidos (Sn), en rocas volcánicas (Sn-Ag-Pb-Zn), de tipo bonaza (Ag-Sn) y en rocas sedimentarias (Sn-Ag-Pb-Zn). Los cuatro tipos aparecen fundamentalmente como vetas, stockworks o disseminaciones en diferentes tipos de rocas encajantes. El mayor depósito de Sn es el de Llallagua,

asociado a un pórfido, y con una producción anual de > 1Mt de Sn. Otros yacimientos como el de Cerro Rico de Potosí (Sillitoe et al., 1998; Sillitoe & Hedenquist, 2003), es de tipo bonanza y está encajado en complejos de domos volcánicos de composición dacítica y/o riódacítica (Cunningham et al., 1991). El yacimiento de Cerro Rico de Potosí es uno de los mayores depósitos de Ag del mundo, de edad entre 13.8 y 13.5 Ma, y su origen está asociado al intenso proceso de oxidación supergénica que duró al menos 7.5 miles de años (Rice et al., 2005).



**Fig. 2.6:** Mapa de las principales provincias metalogénicas de Bolivia con la ubicación del cinturón polimetálico (la franja verde situada más occidental de Bolivia) y del cinturón metalogénico de Sn (franja naranja) (tomado de Arce-Burgoa & Goldfarb, 2009).

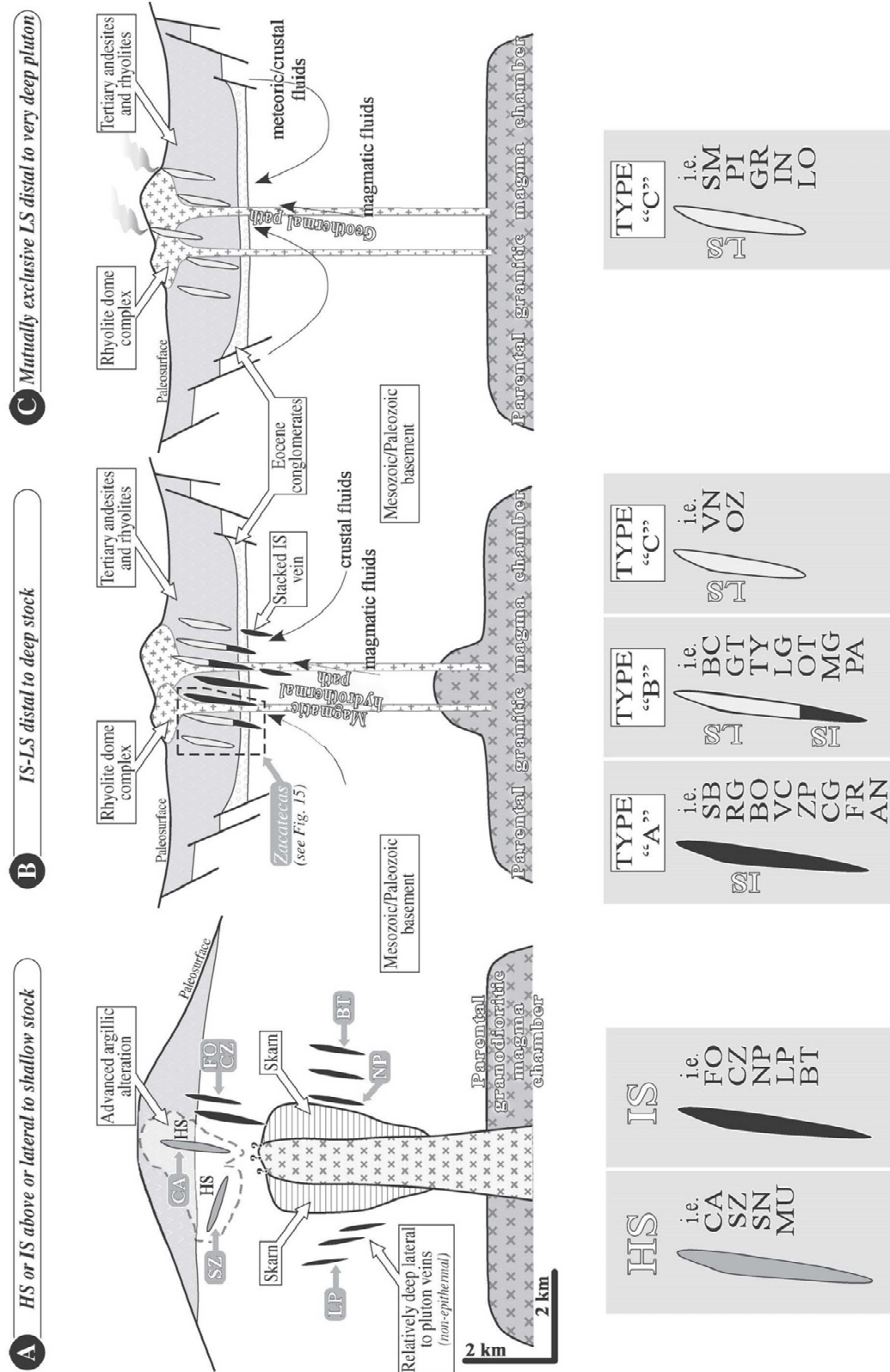
## ***2.4 Otros yacimientos polimetálicos ubicados en el margen de subducción Pacífico.***

Fuera de los límites de los Andes Centrales, México representa el país con mayor número de yacimientos polimetálicos de Ag-Pb-Zn, muchos de ellos de categoría mundial como, por ejemplo, Pachuca-Real del Monte, Guanajuato, Fresnillo y Zacatecas (Camprubí & Albinson, 2007). México ha sido y es, desde hace más de 500 años, el mayor productor de plata del mundo, con una producción actual de casi 170 millones de onzas anuales. El origen de estos yacimientos es extrapolable al contexto evolutivo de los Andes Centrales, ya que la mayoría de los depósitos están asociados a la evolución de la Sierra Madre Occidental y del Sur, ambas resultado de la subducción de la placa Farallón bajo la placa Norteamericana.

Los yacimientos polimetálicos de México son, en su mayoría, mineralizaciones epitermales de sulfuración intermedia y/o baja, siendo frecuente que en un mismo yacimiento aparezcan características de ambos tipos de estados de sulfuración (Camprubí et al., 2003) (Fig. 2.7). Generalmente son mineralizaciones de edad Terciaria, concretamente Eoceno medio - Mioceno inferior (40 - 27 Ma), y de naturaleza multiepisódica, producto de diferentes estadios de formación mineral, en ocasiones sin presencia de mineralización. Los estadios iniciales se caracterizan por ser ricos en sílice, sin volúmenes importantes de mineralización. En los epitermales de sulfuración intermedia, la etapa principal de mineralización suele tener más de un 5 vol. % de sulfuros, mientras que en los epitermales de baja sulfuración, la cantidad de sulfuros en la etapa principal es inferior a 5 vol. % y el contenido de cuarzo y adularia es significativamente mayor.

Estos depósitos aparecen en forma de vetas y/o como cuerpos de brechas que en algunos casos son de varios kilómetros de largo. Una característica común en estos yacimientos es que muestran un enriquecimiento en metales de base hacia mayores profundidades, pudiendo en ocasiones haber una coalescencia de las vetas en profundidad, formando zonas engrosadas y masivas de mineral con presencia de altas leyes (Camprubí & Albinson, 2007).

En los depósitos de **sulfuración intermedia**, la paragenesis mineral suele estar constituida por esfalerita pobre en FeS, galena, pirita, calcopirita, tetraedrita-tennantita y diferentes sulfosales de Ag. La illita constituye el principal mineral de alteración, siendo también muy importante la alteración propilítica. Según Albinson et al., (2001), los fluidos mineralizadores se caracterizan presentar salinidades entre 7 y 23 % equiv. NaCl, temperaturas que oscilan entre 230 y 300° C, y profundidades de formación inferiores a 1 km.



**Fig. 2.7:** Representación gráfica de los diferentes ambientes de formación de depósitos epitermales asociados a arcos volcánicos de naturaleza calcoalcalina en México: tipo (A) donde aparecen los depósitos de alta sulfuración (HS) y sulfuración intermedia (IS), tipo (B) donde aparecen tres subtipos; sulfuración intermedia (IS), sulfuración intermedia + baja y sulfuración baja, y tipo (C) exclusivamente de sulfuración baja (tomado de Camprubi & Albinson, 2007).

Por el contrario, en los epitermales de **baja sulfuración**, la paragénesis mineral está dominada por pirita, arsenopirita, sulfosales de Ag, electrum y cantidades minoritarias de esfalerita rica en FeS. En estos depósitos, la alteración es menos intensa que en las mineralizaciones de sulfuración intermedia, y está constituida por cantidades variables de illita y clorita. Por su parte, los fluidos mineralizadores generalmente tienen salinidades inferiores a 3 % equiv. NaCl y temperaturas menores a 240° C (Albinson et al., 2001). Las profundidades de formación son ~ 300 metros.

En ambos tipos de mineralizaciones es frecuente encontrar texturas de brechificación asociadas tanto a la reactivación de fracturas como a fenómenos explosivos en ambientes epitermales particularmente someros (Camprubí & Albinson, 2007). Estos autores sugieren que un posible origen de los distintos depósitos, especialmente donde coexisten mineralizaciones de sulfuración baja e intermedia, y que son las más comunes en México, es el emplazamiento de cuerpos intrusivos a más de 5 kms de profundidad. Según Camprubí & Albinson (2007), la mayoría de los depósitos en México corresponden al tipo B (Fig. 2.7), correspondiente a mineralizaciones de sulfuración intermedia-baja en posiciones alejadas del intrusivo. Este escenario contempla tres sub-escenarios: (a) formación de mineralización mayoritariamente de sulfuración intermedia, (b) formación de mineralización principalmente de baja sulfuración rica en Ag-Au con presencia de sulfuración intermedia en profundidad, o (c) formación de una mineralización exclusivamente de tipo baja sulfuración. En ambos tipos (a) y (b), la parte más profunda de la mineralización se caracteriza por tener abundante Pb y Zn, y ser pobres en Cu. El Cu aparece por el contrario en grandes cantidades asociado a depósitos formados a altas temperaturas y profundidades, como por ejemplo, las mineralizaciones de tipo skarn descritas en los yacimientos peruanos, y que se asocian con el escenario tipo A de la figura. 2.7.

# **CAPÍTULO 3**

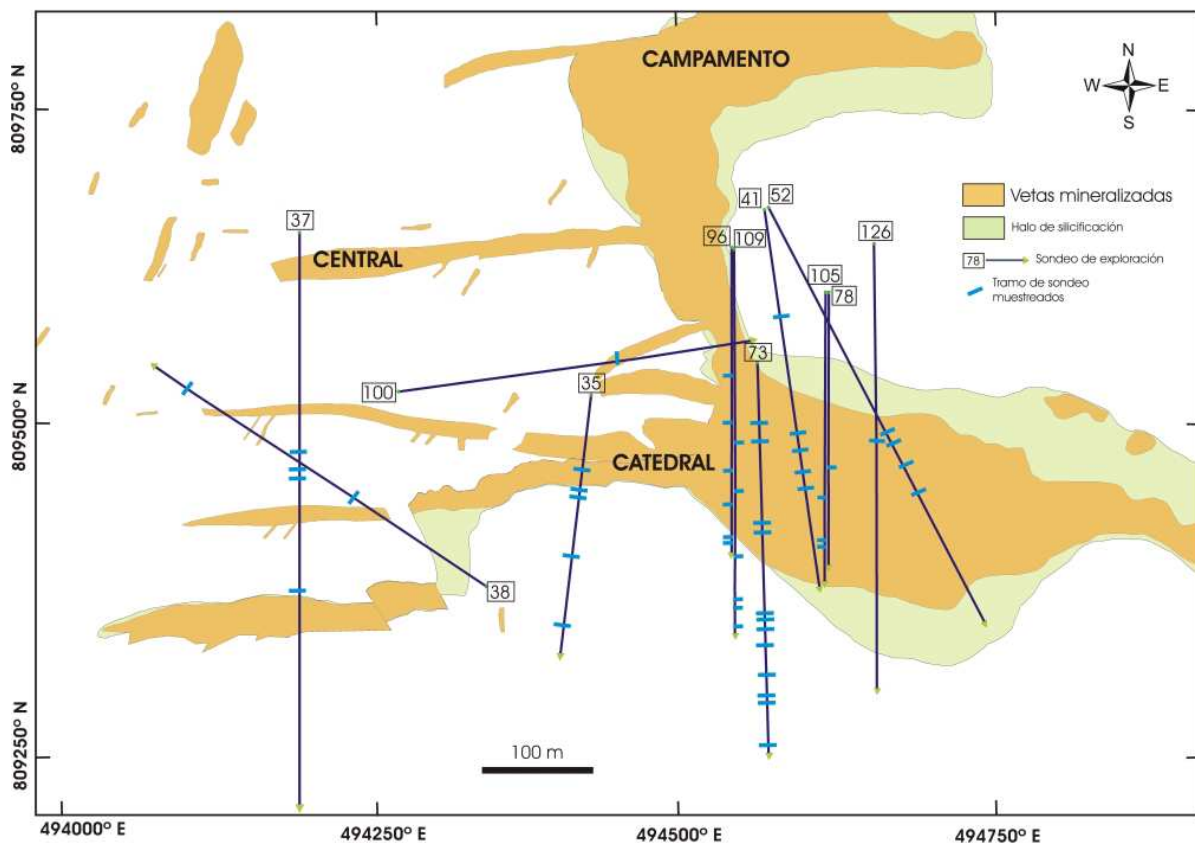
## *Metodología*

## **Capítulo 3: Metodología**

### **3.1 Trabajo de campo y selección de muestras**

Para la planificación de las campañas de campo, se realizó una revisión de la información bibliográfica y cartográfica disponible en el área de estudio. Debido a la casi total ausencia de estudios de investigación previos, las principales fuentes de información fueron informes técnicos proporcionados por *Herencia Resources* y antiguos mapas e informes del Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile. Una vez completada esta fase, se organizaron dos campañas de campo a la zona del Proyecto de tres semanas de duración cada una (Noviembre 2011 y Abril 2012). Durante la primera campaña de campo se realizó un reconocimiento general del área comprendida dentro del Proyecto Minero Paguanta. Además, se realizó un estudio litológico y estructural de las principales unidades, que condujo a la elaboración de una cartografía general del área de Paguanta. Durante la segunda campaña de campo, los trabajos se centraron exclusivamente en el área de Patricia. Se realizó un reconocimiento en superficie de todas las unidades litológicas presentes, así como un exhaustivo estudio estructural que incluyó la toma de medidas en 132 estaciones (estratificación, fallas, fracturas, clivaje, contactos entre litologías, etc.). Toda esta información permitió elaborar un mapa geológico de detalle del área de Patricia a escala 1:100.

En ambas campañas de campo se llevó a cabo un extenso muestreo representativo de rocas, tanto de sondeos de exploración como de afloramiento. La compañía minera realizó la mayor parte de los sondeos en la parte central de la veta Catedral, donde la mineralización alcanza los mayores espesores, aunque también realizaron sondeos en las otras vetas mineralizadas principales (Central y Campamento) con el objetivo de definir tanto su extensión lateral como su profundidad. Para llevar a cabo los estudios propuestos en la presente Tesis Doctoral, se muestrearon varios sondeos de exploración (Fig. 3.1) que intersectaron principalmente a la veta Catedral. Se trata de sondeos inclinados con buzamientos que oscilan entre 45 y 60° S, seleccionados porque intersectan a la veta Catedral a diferentes profundidades (entre 50 y 300 m) y de este modo se puede tener un control de las posibles variaciones de la mineralización en profundidad. En estos sondeos, se seleccionaron muestras representativas tanto de los distintos tipos y estilos de mineralización como de las propias rocas encajantes. Finalmente, se tomaron muestras de afloramiento de las diferentes unidades litológicas del área de Paguanta, fundamentalmente de la unidad volcano-sedimentaria y de la unidad ignimbrítica 1.



**Fig. 3.1:** Mapa esquemático con la ubicación de los sondeos muestreados (en azul las secciones muestreadas a lo largo de cada sondeo). Los sondeos están en su mayoría concentrados en la veta Catedral y se realizaron con una inclinación entre 40 y 60° hacia el S.

### 3.2 Trabajo de laboratorio y técnicas analíticas

#### 3.2.1 Microscopía óptica

Se prepararon un total de 221 láminas transparentes pulidas (LTP ~ 30 μm de espesor) de muestras de sondeos y afloramientos para su posterior estudio mediante microscopía óptica de luz transmitida y reflejada. Para ello se utilizaron microscopios modelo Nikon Labophot-2 POL (en luz transmitida) y Nikon Optiphot (en luz reflejada). Ambas técnicas se usaron fundamentalmente para caracterizar la petrografía y mineralogía tanto de la mineralización de Patricia como de las rocas volcánicas encajantes. La preparación de las LTP y su posterior estudio se realizó en los laboratorios del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.

### 3.2.2 Geoquímica de roca total

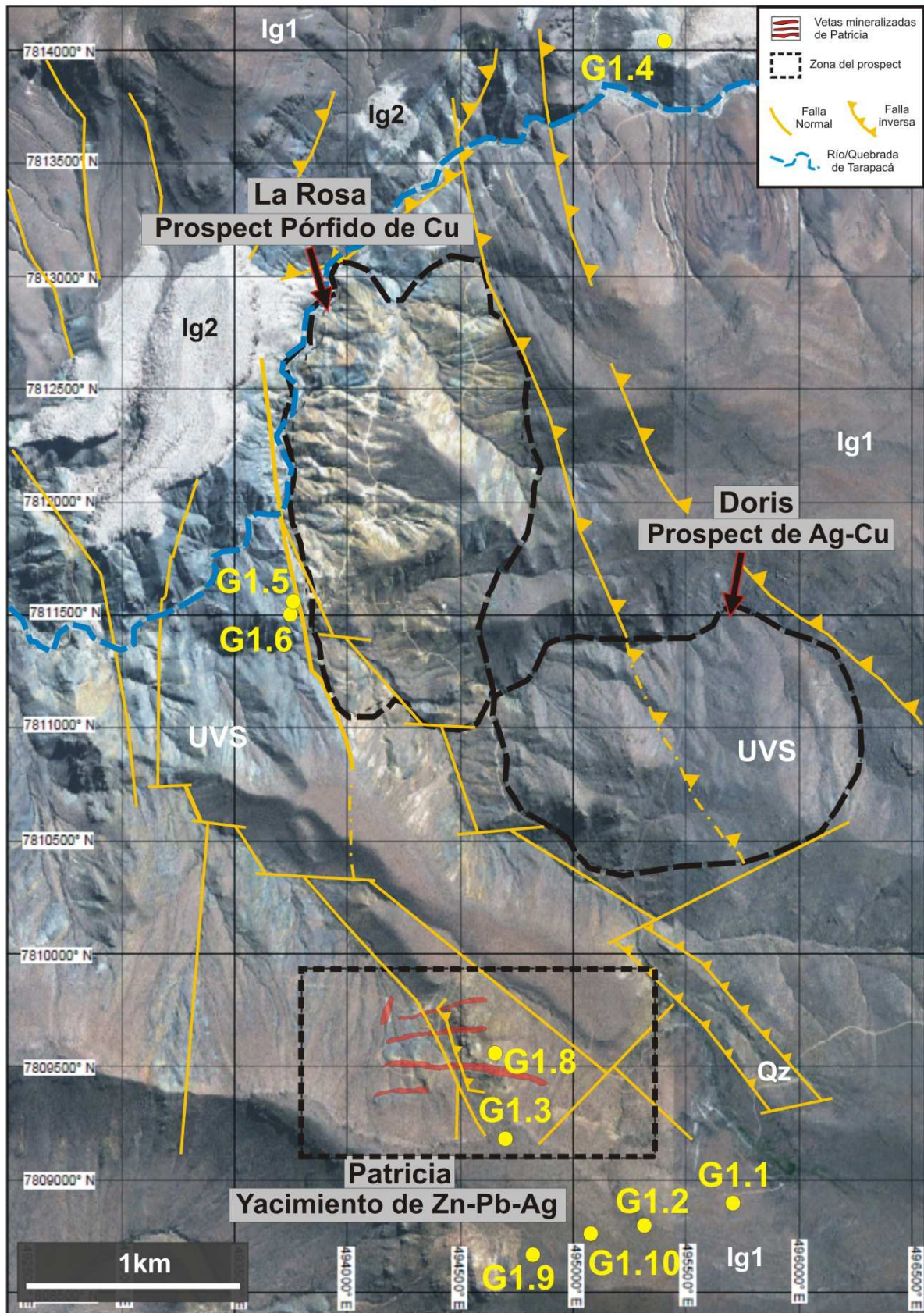
Para la geoquímica de roca total se seleccionaron 9 muestras representativas de las rocas volcánicas no mineralizadas presentes en el área de Paguanta (5 muestras de la unidad ignimbrítica 1, 1 muestra de la unidad ignimbrítica 2, y 3 muestras de la unidad volcano-sedimentaria encajante de la mineralización, Fig. 3.2), y 10 muestras representativas de las vetas mineralizadas de los sondeos. Las muestras se enviaron para su análisis al laboratorio comercial Genalysis Laboratory Services Ltd. situado en *Maddington* (Australia).

En las 9 muestras de rocas volcánicas no mineralizadas se analizaron las concentraciones de elementos mayores y trazas. En el grupo de elementos mayores se incluyen los óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ). En el grupo de elementos traza (Ba, Cs, Rb, Sc, Sr, U, Cr, Ga, Sn, V, W, Hf, Nb, Ta, Th, Y, Zr) se incluyeron también las tierras raras (REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu). El protocolo de análisis fue el siguiente; las 9 muestras se fundieron con  $\text{LiBO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  en un horno de inducción y, posteriormente, se disolvieron en una solución al 5 % de  $\text{HNO}_3$  junto con un estándar interno. Los elementos mayores, trazas y REE se analizaron con un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Algunos elementos como Cr, Sc y V se analizaron mediante espectrometría de emisión atómica (ICP-OES).

En las 10 muestras con mineralización de sulfuros de Zn-Pb-Ag se analizaron (según el mismo protocolo anteriormente descrito) las concentraciones absolutas de Ag, As, Be, Bi, Cd, Co, Ge, In, Li, Mo, Pb, Re, Sb, Se, Te y Tl mediante ICP-MS, de Cu, Ni y Zn mediante ICP-OES, y S mediante espectroscopía infrarroja (IR). Para determinar el contenido en Au de estas muestras se realizó un proceso de disolución mediante la técnica “*Fire Assay Lead Collection*” la cual permite concentrar toda la cantidad de Au presente en la muestra y medirla mediante ICP-MS.

Los límites de detección con las técnicas indicadas anteriormente para los diferentes elementos son: 0.5 ppm para las REE, 0.1 ppm para Ga, Hf, Nb, Rb, Ta, 0.5 ppm para Ba y Ce, 0.2 ppm para La y Sr, 1 ppm para Zr, 10 ppm para Sc y V y 20 ppm para Cr. Para los elementos calcófilos y siderófilos, los límites de detección están entre 0.1 y 0.5 ppm, excepto para Au (1 ppb), Bi y Ag (0.01 ppm), Cd y Tl (0.02 ppm), In (0.0005 ppm), Pd y Pt (1 ppb), Sb, Se y Te (0.005 ppm) y Zn (1 ppm).

Para más información, detalles y precisión del procedimiento en los análisis llevados a cabo por Genalysis Laboratories, se puede consultar <http://www.intertek.com/minerals/>.



**Fig. 3.2:** Localización de las muestras seleccionadas para la geoquímica de roca total. Todas, a excepción de la muestra G1.8 que corresponde a una muestra de sondeos, son muestras tomadas en superficie.

### 3.2.3 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se ha utilizado para identificar la mineralogía de alteración de las rocas encajantes próximas a las vetas mineralizadas, particularmente la mineralogía de las arcillas. Además, también se ha usado para la identificación de las cloritas y micas presentes en las propias vetas mineralizadas. Esto último se llevó a cabo con el objetivo de usar el geotermómetro de la clorita (Vidal et al., 2005, 2006; Inoue et al., 2009, 2010; Bourdelle et al., 2013; Lanari et al., 2014) ya que para su aplicación se debe conocer la presencia o ausencia de fases expansivas, como esmectitas y vermiculitas, o de interestratificados (I/S y C/S).

Se han usado dos equipos de difracción: 1) difractómetro Siemens D500, a 40kv y 30mA, radiación de  $\text{CuK}\alpha$  y un monocromador de grafito, ubicado en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, y 2) difractómetro Bruker modelo D8 Advance, a 40Kv y 40 mA con detector Sol-X, ubicado en el Centro de Apoyo a la Investigación de Técnicas Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Los análisis de DRX han sido de dos tipos:

1) Difracción de polvo desorientado para caracterizar la mineralogía de la muestra. En primer lugar, se ha molido la muestra a tamaños inferiores a 50  $\mu\text{m}$  en un molino de ágata hasta obtener un concentrado de tamaño homogéneo. Posteriormente, se han analizado las muestras con el difractómetro. Los difractogramas se han obtenido para un intervalo angular de entre 2 y 65° ( $2\theta$ ), un paso de 0,02° ( $2\theta$ ) y un tiempo por paso de 0.7 s.

2) Difracción de agregados orientados (AO) para caracterizar la mineralogía de arcillas. Para ello hay que concentrar la fracción inferior a 2  $\mu\text{m}$  de la muestra molida previamente a tamaños inferiores a 50  $\mu\text{m}$ . La muestra se pone en solución en un tubo de ensayo con agua destilada, se agita y se deja flocular en la suspensión acuosa siguiendo el método de sedimentación basado en la Ley de Stokes (referida a que la velocidad de caída de las partículas en un medio fluido es proporcional al cuadrado del radio de dichas partículas, Moore & Reynolds, 1989). De este modo, para asegurar tamaños de las arcillas inferiores a 2  $\mu\text{m}$  se recoge la parte superior de esa suspensión que es donde se quedan concentradas y se deja secar al aire hasta que se evapore el fluido. Para el análisis mediante DRX de los AO se han realizado tres preparaciones por cada muestra:

a) AO sin tratamiento.

- b) AO + EG: la muestra se solvata con etilenglicol (EG) para detectar la presencia de filosilicatos hinchables.
- c) AO + TT: la muestra se somete a un tratamiento térmico (TT) mediante calentamiento hasta 550° C durante 2 h para observar cambios en la estructura de los filosilicatos.

En cada caso, los difractogramas de AO se han obtenido para un intervalo angular entre 2 y 35° (2 $\theta$ ), un paso de 0.02° (2 $\theta$ ) y un tiempo de paso de 1 s. El tratamiento de los difractogramas resultantes tanto de agregados desorientados como de AO se realizó con el software “EVA Plus”.

### 3.2.4 Microscopia electrónica

#### 3.2.4.1 EPMA (microsonda electrónica)

La microsonda electrónica se ha empleado para la realización de análisis composicionales cuantitativos de silicatos, sulfuros, óxidos y otras fases principales (p. ej. sulfosales de Ag), tanto en la roca volcánica encajante como en la mineralización de sulfuros. Se han realizado más de 2600 análisis en un total de 73 láminas transparentes pulidas. La microsonda electrónica ha sido especialmente útil para poder identificar y analizar las fases de Ag ya que estas fases aparecen frecuentemente con un tamaño de grano muy pequeño, que las hace difícil de identificar mediante microscopía óptica. Se han empleado dos microsondas electrónicas:

a) Microsonda electrónica modelo JEOL Superprobe JXA-8900 M, equipada con 5 espectrómetros de dispersión de longitud de onda, ubicada en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (<http://www.cnme.es>). Esta microsonda se utilizó para el 95% de los análisis realizados. Para los análisis de sulfuros y sulfosales de Ag se aplicó un voltaje de 20 kV, 50 nA de intensidad de corriente y un haz de entre 1 y 5  $\mu$ m de diámetro. Los tiempos de obtención oscilaron entre 15 y 60 segundos. Para los análisis de silicatos, carbonatos y óxidos se aplicó un voltaje de aceleración de 15 Kv, 20nA de corriente y un diámetro de haz de 5  $\mu$ m. Se utilizaron los siguientes estándares procedentes del Instituto Smithsonian y de la Universidad de Harvard (Jarosewich et al., 1980; McGuire et al., 1992): galena, anglesita, GaAs, Fe, calcopirita, Zn, Ag, Au, Cd, GaSb, HR- 160 (Co–Ni–Cr), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, sillimanita, albita, almandino, kaersutita, microclina, ilmenita, fluorapatito, escapolita, dolomita, siderita y calcita. En todos los casos, la rutina analítica incluyó correcciones de matriz mediante ZAF.

b) Microsonda electrónica modelo CAMECA analyzer SX-50, equipada con 4 espectrómetros de dispersión de longitud de onda, ubicada en el Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona ([www.ccit.uib.edu/](http://www.ccit.uib.edu/)). Con este equipo se realizaron alrededor del 5% del total de los análisis, siendo exclusivamente análisis de sulfuros y sulfosales de Ag. Para los análisis se aplicó un voltaje de 20 kV, una intensidad de corriente de 15 nA, un haz de 2  $\mu\text{m}$  y un tiempo de obtención entre 20 y 30 segundos por elemento. Se utilizaron los siguientes estándares: Ag, Au, Zn, Co,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Cd,  $\text{FeS}_2$ , Ni, calcopirita, GaAs, GaSb, galena y  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En todos los casos, la rutina analítica incluyó correcciones de matriz mediante ZAF.

#### 3.2.4.2 SEM (*Microscopio electrónico de barrido*)

Esta técnica se ha empleado para la observación de las relaciones texturales entre minerales, especialmente entre los sulfuros y silicatos de las vetas mineralizadas, y las características texturales de la alteración hidrotermal presente en las rocas volcánicas encajantes. Se ha empleado un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL JSM-820 con microanálisis (EDS) y con una resolución de 133 eV, perteneciente al Centro de Apoyo a la Investigación de Técnicas Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. La resolución de las imágenes oscila entre 3.5 y 10 nm, a 8 mm y 35 mm de distancia de trabajo, respectivamente, con un voltaje de 25 Kv. El software que utiliza el equipo para la adquisición, tratamiento y evaluación de los análisis es el EDX Oxford ISIS-Link, mientras que el tratamiento de las imágenes se realizó con el software INCA-Suite 18.

#### 3.2.5 *Inclusiones fluidas: Microtermometría, Raman y LA-ICPMS*

Para el estudio de inclusiones fluidas se prepararon 23 láminas transparentes doblemente pulidas (entre 80 y 180  $\mu\text{m}$  de grosor) de una selección de muestras de cuarzo y esfalerita de las vetas mineralizadas. Las tres técnicas de análisis usadas para el estudio fueron: microtermometría, espectroscopía Raman y LA-ICPMS. Previamente al empleo de estas técnicas analíticas se realizó un detallado estudio petrográfico mediante microscopía óptica de las inclusiones fluidas presentes en los cristales de cuarzo y esfalerita que permitió reconocer el tipo de inclusiones fluidas (p. ej. primarias, secundarias o pseudosecundarias), el tamaño, la relación líquido-vapor e identificar asociaciones de inclusiones fluidas (FIAs). Las FIAs representan grupos de inclusiones atrapados simultáneamente. Si las inclusiones fluidas de una misma FIA tienen la misma relación de fases (líquido vs vapor) a temperatura ambiente y un comportamiento microtermométrico similar, se asume que estas inclusiones están registrando las condiciones de atrapamiento originales (Bodnar, 2003; Goldstein & Reynolds, 1994).

El estudio de inclusiones fluidas se llevó a cabo en dos laboratorios:

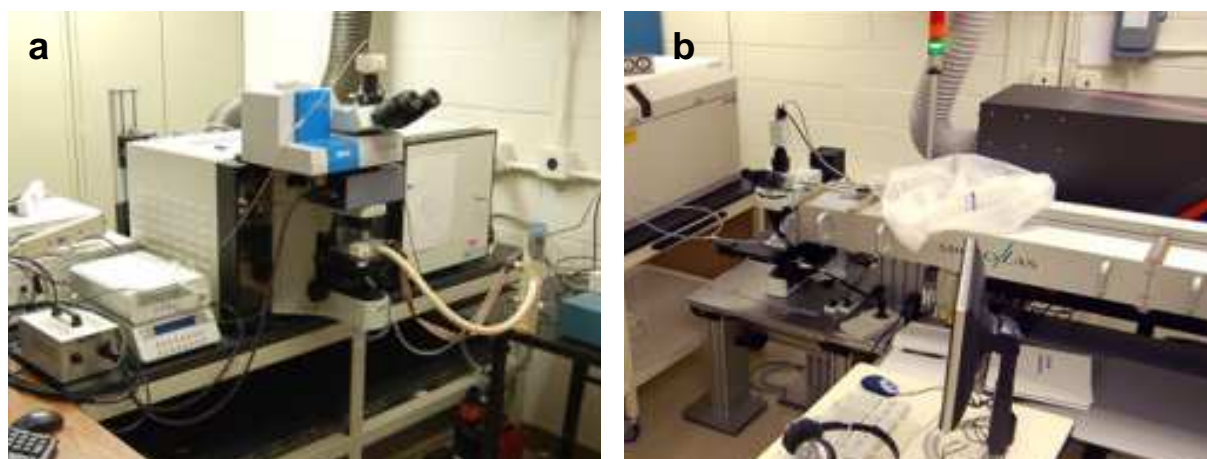
a) Laboratorio de inclusiones fluidas del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. El equipo usado consistió en una platina de calentamiento-enfriamiento Linkam (THMSG600) montada en un microscopio Olympus BX-51 (Fig. 3.3). Para los estudios de microtermometría, la velocidad de calentamiento de la muestra osciló entre 0.3 y 0.5° C/min en los instantes previos a los cambios de fases (fusión y homogenización). Se ha tenido en cuenta un error de  $\pm 0.5^\circ$  C para la fusión total del hielo a temperaturas inferiores o iguales a 0° C y de  $\pm 5^\circ$  C para las temperaturas de homogenización a temperaturas superiores a 25° C. Los valores de salinidad fueron calculados a partir de las temperaturas finales de fusión de hielo mediante la ecuación de Bodnar (1993) para el sistema NaCl-H<sub>2</sub>O, expresándose como porcentaje en peso de equivalentes de NaCl (% eq. de NaCl.).



**Fig. 3.3:** Platina Linkam (THMSG600) montada en un microscopio Olympus BX-51 del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.

b) Laboratorio de inclusiones fluidas dirigido por el Profesor Robert Bodnar “Fluids Lab” de la Virginia Tech University, en Blacksburg (EE.UU). En este laboratorio se llevó a cabo la mayor parte del estudio de inclusiones fluidas gracias a una estancia de cuatro meses otorgada por el Programa de Becas Pre-doctorales (FPI) del Ministerio de Economía y Competitividad. Las inclusiones fluidas fueron analizadas usando una platina de calentamiento - enfriamiento Linkam (THMSG600) montada en un microscopio Olympus, realizando la misma rutina anteriormente citada. Además, se realizaron análisis mediante espectroscopia Raman usando un espectrógrafo de alta resolución (800 mm) modelo Jobin Yvon LabRAM-HR800, equipado con un láser de Ar de 514 nm refrigerado por aire y con un láser HeNe de excitación a 50 mW y 632 nm (Fig. 3.4a). Los análisis mediante espectroscopía Raman

se llevaron a cabo en inclusiones fluidas primarias y secundarias con el objetivo de comprobar la posible presencia de especies gaseosas como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, y de minerales arcillosos. También se realizaron análisis de las inclusiones fluidas mediante ablación láser (LA-ICP-MS) para determinar la composición química de los fluidos, principalmente su contenido en metales. El equipo empleado fue un sistema de ablación láser modelo GeoLasPro Excimer con un equipo Agilent 7500ce ICPMS acoplado (Fig. 3.4b). Para realizar el estudio de las inclusiones fluidas mediante LA-ICPMS se requiere que éstas sean analizadas con un determinado diámetro de haz del láser de tal manera que la inclusión sea englobada completamente dentro del haz. Al inicio y al final del análisis se analizó el vidrio estándar NIST610 para la calibración de los análisis. Los isótopos de los elementos analizados fueron <sup>107</sup>Ag, <sup>27</sup>Al, <sup>75</sup>As, <sup>197</sup>Au, <sup>11</sup>B, <sup>40</sup>Ca, <sup>114</sup>Cd, <sup>63</sup>Cu, <sup>56</sup>Fe, <sup>72</sup>Ge, <sup>39</sup>K, <sup>25</sup>Mg, <sup>23</sup>Na, <sup>208</sup>Pb, <sup>121</sup>Sb, <sup>82</sup>Se, <sup>28</sup>Si, <sup>185</sup>Re, <sup>125</sup>Te y <sup>66</sup>Zn. El procesamiento de los datos se llevó a cabo utilizando el software AMS (Mutchler et al., 2008). La precisión de las medidas es de 1ppm y se ha calculado como un porcentaje relativo de la desviación estándar (5-10 %) para cada elemento el cual se obtiene cuando se divide la desviación estándar entre la concentración media en cada análisis. Para más información sobre los detalles en la preparación de las muestras y la precisión del procedimiento en los análisis llevados a cabo mediante LA-ICPMS, visitar la web <http://www.geochem.geos.vt.edu/fluids/laicpms/>.



**Fig. 3.4:** (a) Espectrómetro Raman modelo Jobin Yvon LabRAM-HR800 y b) Sistema de ablación láser modelo GeoLasPro Excimer con un equipo Agilent 7500ce ICPMS acoplado, ambos en el Fluids Laboratory de Virginia Tech University, Blacksburg (EEUU).

### 3.2.6 Separación mineral

Con el fin de determinar la composición isotópica de las diferentes fases minerales presentes en las vetas mineralizadas de Patricia se realizó la separación y concentración de esfalerita, galena, pirita, arsenopirita, cuarzo y clorita. Los análisis realizados fueron isótopos de S en los sulfuros, isótopos de Pb en la galena, isótopos de O en cuarzo y clorita e isótopos de deuterio en clorita (*ver apartados posteriores*). Para la realización de la separación mineral se siguió una metodología común. Después

de seleccionar muestras representativas, éstas se han triturado a tamaños que oscilan entre 5 y 2 mm. Posteriormente se lavaron con abundante agua y se dejaron secar en un horno a 50° C. Una vez secas, se procedió a separar los minerales manualmente con la ayuda de un microscopio binocular. Se seleccionaron granos individuales puros de cada mineral, aparentemente libres de inclusiones, para evitar la posible contaminación de los análisis. Una vez realizada la selección manual, las muestras se molieron a tamaños inferiores a 2 µm. La cantidad de concentrado mineral requerido para cada medición isotópica varía en función de la técnica. Para los isótopos de S, los concentrados oscilaron entre 10 y 160 mg por muestra, para los isótopos de Pb la cantidad de concentrado de galena osciló entre 10 y 40 mg, para los isótopos de O de cuarzo entre 2 y 50 mg, y para isótopos de O/D en clorita entre 10 y 60 mg. La separación y concentración de los minerales se realizó en los laboratorios del Departamento de Petrología y Geoquímica y en los del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Además, se realizó la separación y concentración de circones con el objetivo de datar mediante U/Pb la unidad volcano-sedimentaria donde encajan las vetas mineralizadas de Patricia y la unidad ignimbrítica 1 que sella la mineralización. Para ello, con ayuda de una machacadora de mandíbulas y un molino de discos, se procedió a la trituración y pulverización de entre 3 y 5 kg de muestra. Después, se usó una mesa Wilfley para preconcentrar los circones de las muestras utilizando una versión modificada de la técnica de separación "a base de agua" de Söderlund & Johansson (2002). Posteriormente, se realizó una separación paramagnética utilizando un separador isodinámico Frantz, obteniéndose un concentrado de circón más puro. Finalmente, los circones fueron seleccionados manualmente con la ayuda de un microscopio binocular. La separación y concentración de los circones se llevó a cabo en los laboratorios del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) en Tres Cantos (Madrid).

### **3.2.7 Análisis Isotópicos**

#### **3.2.7.1 Isótopos de S en sulfuros**

Se han analizado las relaciones isotópicas  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  en un total de 21 muestras de concentrados individuales de pirita (8 muestras), esfalerita (7 muestras), galena (4 muestras) y arsenopirita (2 muestras) en el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. Con estos datos fue posible determinar los valores de  $\delta\text{H}_2\text{S}$  en el fluido mineralizador y, por tanto, inferir el origen del azufre de la mineralización. La metodología de análisis empleada en el laboratorio sigue un método similar al descrito por Robinson & Kusakabe (1975). En primer lugar, se mezclaron unos miligramos de muestra con óxido de cobre (I), los cuales se queman posteriormente en

condiciones de vacío a 1075° C. Cualquier cantidad de SO<sub>3</sub> que se produzca durante el proceso de combustión se convierte en SO<sub>2</sub> mediante un horno de cobre a 750° C. El azufre, ya en forma de SO<sub>2</sub>, se pasa a través de una trampa de lodo (una mezcla de acetona y CO<sub>2</sub> sólido) para eliminar y recoger el agua en una trampa de N-pentano (hidrocarburo) enfriada con nitrógeno líquido, donde se elimina cualquier tipo de impureza restante (principalmente CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) por destilación fraccionada. Posteriormente, se mide la cantidad de SO<sub>2</sub> puro y se guarda para realizar los análisis isotópicos. Finalmente, las relaciones isotópicas <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S se determinaron en un espectrómetro de masas modelo VG-Isotech SIRA-II dual-inlet. Se realizaron análisis duplicados, incluyendo análisis de varios estándares de referencia, que dieron unos valores de reproducibilidad media de ± 0.27 %.

### 3.2.7.2 Isótopos de Pb en galena

Se han analizado 4 muestras de concentrado de galena (~10-20 mg cada una) de las vetas mineralizadas para obtener las relaciones isotópicas <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb y <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, y estimar el origen del Pb en la mineralización. Los análisis isotópicos se realizaron en el Centro de Apoyo a la Investigación de Geocronología y Geoquímica Isotópica en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.

La metodología empleada fue la siguiente: Se pesaron aproximadamente 10 mg de cada muestra a la que se añadió 100 µL de HCl al 30 %. Posteriormente, a la mezcla se le aplicó un baño de ultrasonidos durante 10 minutos. Las muestras se dejaron reposar a temperatura ambiente durante toda la noche para al día siguiente realizar la centrifugación durante 10 minutos en tubos de micro-centrífuga. El concentrado de Pb resultante, previamente mezclado con 1 µL de ácido fosfórico 1M y 2 µL de gel de sílice, se cargó sobre filamentos de Re en un espectrómetro de masas de ionización térmica (TIMS) para su análisis. Se empleó un espectrómetro de masas modelo TIMS-Phoenix HCT040 donde se analizan las relaciones isotópicas siguiendo un método de adquisición de datos por multicolección estática durante 10 bloques de 21 ciclos de medida cada uno a 1400° C. Las relaciones isotópicas obtenidas se corrigen y normalizan respecto a los valores del estándar isotópico NBS 981 (Fig. 3.5).

NBS 981			
n=12	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb
Media	16.927	15.476	36.661
Exactitud	0.061	0.098	0.163

**Fig. 3.5:** Valores del estándar NBS 981 empleados para la corrección de los valores obtenidos en los análisis isotópicos de Pb.

### 3.2.7.3 Isótopos de O en cuarzo

Se han analizado las relaciones isotópicas  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  de 16 muestras de concentrado de cuarzo de las vetas mineralizadas en el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca. Con estos datos es posible estimar los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del fluido inicial y, de esta manera, determinar el origen de los fluidos. La ecuación de fraccionamiento que se ha utilizado para el cuarzo es:  $1000 \ln \alpha (\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}) = 3.38 (10^6 * \text{T}^{-2}) - 3.40$  (para temperaturas entre 200° - 500° C) (Clayton et al., 1972).

La determinación de la relación  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  del cuarzo se realizó por el método de fluorinación láser usando una línea de extracción convencional de vacío (Clayton & Mayeda, 1963). Se usó un equipo modelo Synrad25W-CO<sub>2</sub> laser (Sharp, 1990) y ClF<sub>3</sub> como reactivo (Borthwick & Harmon, 1982). Posteriormente, se midieron las relaciones isotópicas  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  en un espectrómetro de masas modelo VG-Isotech SIRA-II dual-inlet. Para comprobar la exactitud y precisión de los datos se usaron estándares de referencia internos e internacionales (NBS-28 y NBS-30). Los resultados se presentan como  $\delta^{18}\text{O}$  en relación al V-SMOW estándar (*Vienna Standard Mean Ocean Water*), utilizando un valor  $\delta^{18}\text{O}$  de 9.6 ‰ para el NBS-28. La reproducibilidad de las muestras de referencia fue mayor a  $\pm 0.2$  ‰ ( $1\sigma$ ) para el  $\delta^{18}\text{O}$ .

### 3.2.7.4 Análisis isotópicos de O y H en clorita

Se han analizado 3 muestras de concentrados de clorita asociada a los sulfuros de metales de base de las vetas mineralizadas de Patricia con el objetivo de obtener las relaciones isotópicas  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  y D/H (D=deuterio) de los grupos OH de la clorita. Cole & Ripley (1999) establecen un factor de fraccionamiento del oxígeno para el sistema clorita-agua (para valores de temperaturas entre 150° y 400° C):

$$1000 \ln \alpha (\text{Chl-H}_2\text{O}) = 2.693 (10^9 * \text{T}^{-3}) - 6.342 (10^6 * \text{T}^{-2}) + 2.969 (10^3 * \text{T}^{-1}) \text{ (Cole \& Ripley, 1999)}$$

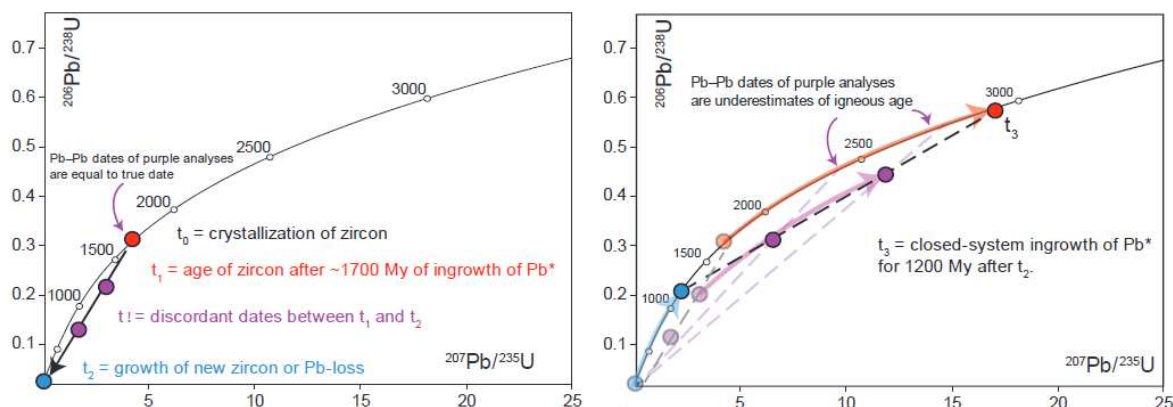
Con estos datos es posible estimar los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  del fluido inicial y, de esta manera, determinar el origen de los fluidos. Las relaciones isotópicas de  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  y D/H fueron realizados en la Unitat de Medi Ambient del Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona.

La metodología de análisis de las muestras en el laboratorio ha sido la siguiente: Las muestras se pesaron en una cápsula de plata a la cual se le añadió grafito como catalizador para el proceso de pirólisis. Después, dichas cápsulas se cerraron y se introdujeron en el equipo para su análisis. Se utilizó un analizador elemental de alta temperatura de conversión (TC/EA Thermo Electron) acoplado a un espectrómetro de masas de relación isotópica modelo Delta Plus XP. En el TC/EA, las cápsulas se introdujeron en una columna de reacción a 1450° C, donde se produjo la pirólisis de los grupos OH: el O se combinó con C y formó CO, y el H formó H<sub>2</sub>. Después, el CO y el H<sub>2</sub> pasaron al equipo Delta Plus XP, donde se analizaron. La calibración de los resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  se realizó con los estándares internacionales NBS-127 ( $\delta^{18}\text{O}$  V-SMOW = +9.3 ‰) de la IAEA y los patrones internos YCEM ( $\delta^{18}\text{O}$  V-SMOW = +17.6 ‰) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\delta^{18}\text{O}$  V-SMOW = +13.2 ‰). Los resultados de  $\delta\text{D}$  se calibraron con los estándares Androstane #2 ( $\delta\text{D}$  V-SMOW = -297.4 ‰) y Coumarin ( $\delta\text{D}$  V-SMOW = +82.3 ‰) elaborados por el Arndt Schimmelmann (*Department of Geological Sciences at Indiana University*), además de con el estándar internacional IAEA-CH-7 ( $\delta\text{D}$  V-SMOW = -100.3 ‰).

### 3.2.8 Geocronología U/Pb

Se analizaron circones primarios procedentes de la unidad volcano-sedimentaria donde encaja la mineralización (muestra G1.5, Fig. 3.2), y de la unidad ignimbrítica 1 (muestra G1.3, Fig. 3.2), situada de manera discordante sobre la unidad anterior y sellando la mineralización de Patricia. La geocronología U/Pb en circones se llevó a cabo mediante la técnica ID-TIMS en el Laboratorio de Geocronología del IGME en Tres Cantos (Madrid). Además, se realizaron por separado un conjunto de análisis de la muestra G1.5 (denominada muestra G4 para la geocronología U/Pb) mediante la técnica ID-TIMS, en el Laboratorio de Geocronología en la *Memorial University of Newfoundland (MUN)*, en Canadá, para contrastar la edad obtenida en los laboratorios del IGME, debido a las dificultades encontradas en la muestra al ser circones con valores muy altos de Pb común. Finalmente, entre ambos laboratorios se pudo confirmar una edad precisa para dicha muestra perteneciente a la unidad volcano-sedimentaria (G4). La interpretación de los datos y los diagramas de concordia se realizaron siguiendo la metodología descrita en Valverde-Vaquero (2009).

El proceso analítico consistió, en primer lugar, en la selección manual de las fracciones de circón. Las fracciones seleccionadas se trataron mediante el método de abrasión química de Mattinson (2005), para eliminar la pérdida de plomo por difusión en los circones (Krogh, 1982), una de las causas principales de la discordancia en las dataciones U/Pb en estos minerales. Debido al carácter refractario del circón, otra causa en la falta de concordancia es la mezcla de edades por la presencia de núcleos heredados (restílicos) sobre los que se nuclea nuevo circón durante la cristalización magmática (Schoene, 2014) (Fig. 3.6).



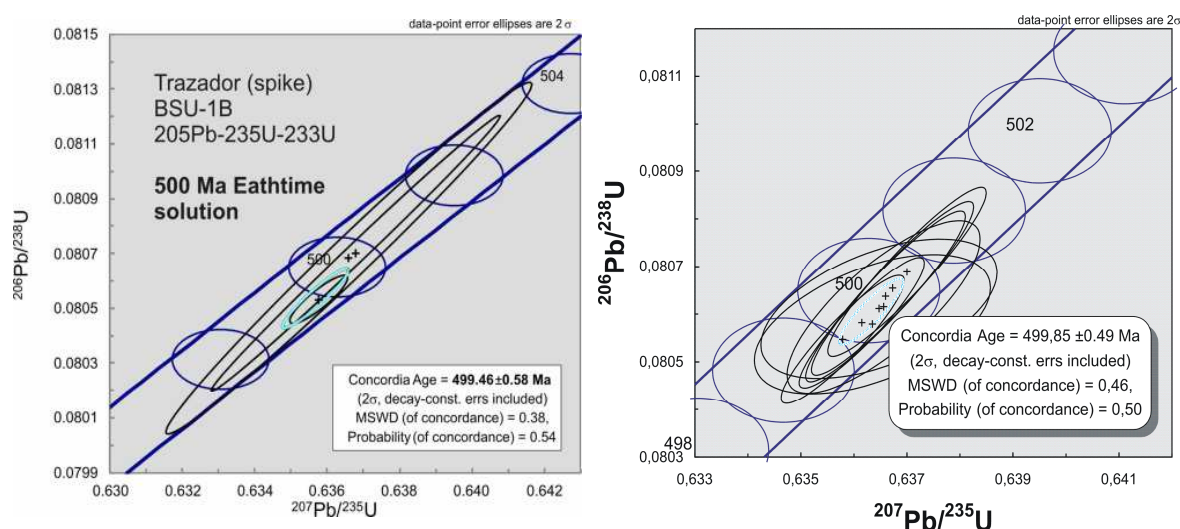
**Fig. 3.6:** Representación gráfica de las edades U-Pb en un diagrama de concordia y las causas de discordia de edades de circon en el sistema U-Pb. Punto rojo = punto concordante (edades  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  y  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  coincidentes). Izquierda: discordia causada por perdida de plomo (puntos discordantes en color morado); derecha: discordia causada por mezcla de edades (punto rojo corresponde al núcleo antiguo heredado y punto azul corresponde al borde de circon joven o crecimientos nuevo de circon) (tomado de Schoene et al., 2014).

Para la realización de la abrasión química se lleva a cabo un proceso de “annealing” o calentamiento de los circones a 950° C durante 48 horas y un posterior ataque químico en minibombas tipo Parrish dentro de bombas Parr a 180° C durante 12 horas. Posteriormente los circones se limpian con H<sub>2</sub>O ultrapura, 6N HCl y 4N HNO<sub>3</sub>, antes de volver a ser cargados en las minibombas. La disolución final de los circones se realizó con las minibombas dentro de la bomba Parr a 240° C durante 72 horas (Parrish, 1987). El procedimiento para la extracción y purificación del Pb y U es una versión reducida del procedimiento descrito por Krogh (1973). Se utilizaron dos trazadores diferentes para la disolución isotópica: el trazador  $^{208}\text{Pb}-^{235}\text{U}$  (Rubio-Ordoñez et al., 2012) y el trazador  $^{205}\text{Pb}-^{235}\text{U}-^{233}\text{U}$  (trazador BSU-1B). Ambos trazadores, se verificaron con la solución artificial de 500 Ma de la Earthtime Network ([www.earth-time.org](http://www.earth-time.org)) y se recalibraron mediante las soluciones gravimétricas de la “EarthTime” (Valverde-Vaquero, 2009) (Fig. 3.7). Finalmente, las fracciones purificadas de Pb y U se recogieron juntas y, previamente mezclados con un gel de sílice y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Gerstenberger & Haase, 1997), se cargaron en filamentos individuales de Re.

En ambos laboratorios, tanto el IGME como en la *Memorial University of Newfoundland* (MUN) se siguió el mismo procedimiento. Las relaciones isotópicas se midieron con un espectrómetro de masas multicolector Triton TIMS equipado con un multiplicador electrónico axial secundario MassCon (SEM). El equipo está configurado para hacer mediciones tanto en modo estático como en modo salto de pico usando el SEM. Para las mediciones estáticas, se midió el  $^{204}\text{Pb}$  con el SEM calibrado (92-93 % de rendimiento). Las mediciones de Pb se realizaron en el intervalo entre 1300 y 1460° C mientras

que el U se midió como  $\text{UO}_2$  entre 1420 y 1500° C (más detalles sobre la metodología ver Valverde-Vaquero (2009)).

El tratamiento de los datos se llevó a cabo utilizando la hoja de cálculo PbMacDat (Isachsen et al., 2007). Todas las relaciones isotópicas están corregidas para el fraccionamiento de masas de blancos y de plomo común inicial, según el modelo de Stacey & Kramers (1975). Las edades e incertidumbres (a nivel  $2\sigma$ ) se calcularon con las constantes de desintegración de Jaffey et al., (1971). Las edades concordia y los datos se han calculado y plasmado en gráficos mediante el uso del software Isoplot 3.0 (Ludwig, 1999).



**Fig. 3.7:** Resultados del laboratorio IGME con la solución artificial 500 Ma Earthtime: (a) pico  $^{205}\text{Pb}-^{233}\text{U}-^{235}\text{U}$  (BSU-1B) y (b) pico  $^{208}\text{Pb}-^{235}\text{U}$  después de la recalibración.

### 3.3 Tratamiento de datos (Software geológico)

Para la realización de esta Tesis Doctoral se ha empleado el siguiente software:

- 1) **ArcGIS 9.3, AutoCAD, Stereonet, Openstereo:** elaboración y edición de los mapas geológicos y análisis de datos estructurales.
- 2) **EVA Plus:** edición e interpretación de los difractogramas de RX así como la cuantificación de las fases minerales identificadas en los mismos.
- 3) **INCA:** edición, análisis y tratamiento de la información obtenida en el SEM (microscopio electrónico de barrido)
- 4) **R (3.1.2):** programa estadístico matemático utilizado para el tratamiento de los datos de geoquímica de roca total, microsonda electrónica y LA-ICP-MS. Se ha empleado la determinación de la regresión lineal mediante métodos robustos entre pares de elementos (Au,

Ag, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Sb, Ge, W). Estos métodos son los más apropiados para la estimación de los coeficientes de la regresión lineal cuando las muestras son heterogéneas y no se pueden garantizar los supuestos de normalidad y homocedasticidad requeridos por los procedimientos estadísticos clásicos (R Core Team, 2014). Para las correlaciones de microsonda electrónica y LA-ICP-MS se han aplicado métodos convencionales entre pares de elementos. En los diagramas de correlación se ha representado el coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ) y el  $p$ -valor (nivel de significación de la regresión lineal) el cual está representado por tramos: tres estrellas (\*\*\*) :  $p$ -valor  $< 0.001$ ; dos estrellas (\*\*):  $p$ -valor  $< 0.01$ ; una estrella (\*):  $p$ -valor  $< 0.05$ ; un punto (.) :  $p$ -valor  $< 0.1$ , y nada:  $p$ -valor  $> 0.1$ .

- 5) **AMS**: tratamiento de los datos de LA-ICP-MS obtenidos en el estudio de inclusiones fluidas.
- 6) **CoreDRAW 11, Adobe Illustrator CS4**: edición y elaboración de figuras.
- 7) **BULK** (Bakker, 2003): se ha utilizado el programa BULK desarrollado por el Profesor R. Bakker, perteneciente al “Package Fluids 1”, para el cálculo de las presiones de homogenización ( $P_h$ ) y densidades de las inclusiones fluidas.
- 8) **ISOC** (Bakker, 2003): se ha utilizado el programa ISOC desarrollado por el Profesor R. Bakker, perteneciente al “Package Fluids 1”, para el cálculo de isocoras.

### ***3.4 Técnica no aplicable en el yacimiento de Patricia***

Con el objetivo de datar directamente la mineralización de sulfuros de Patricia, se intentó llevar a cabo la datación geocronológica mediante **Re/Os** en concentrados de pirita y arsenopirita procedentes de las vetas mineralizadas. Esta técnica no fue posible porque es necesario que el Re aparezca en concentraciones superiores a 1 ppb y únicamente el 10% de los concentrados de pirita y arsenopirita analizados contenían más de esta cantidad. Los análisis para comprobar la presencia de Re fueron llevados a cabo por el Profesor David Selby, investigador de reconocido prestigio internacional en esta técnica, en los laboratorios del *Department of Earth Sciences* de la *Durham University* (Inglaterra).

### ***3.5 Presentación de resultados***

Algunos de los resultados y conclusiones obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral han sido expuestos como posters o presentaciones orales en congresos científicos nacionales e internacionales. Además, también han sido publicados o están en proceso de revisión, en revistas internacionales del SCI. A continuación, se incluye una lista actualizada de todos los trabajos relacionados con esta tesis:

**Chinchilla, D.**, Piña, R., Merinero, R., Ortega, L., Quesada, C., Valverde, A., Lunar, R. (2012). *Estudio mineralógico del depósito de Zn-Pb-Ag de Patricia (Paguanta, NE de Chile)*. XXXII Reunión de la Sociedad Mineralógica de España. Macla 16 Bilbao, España.

**Chinchilla, D.**, Rodríguez, A., Ortega, L., Piña, R., Quesada, C., Valverde, A. and Lunar, R. (2012). *Estudio de la mineralogía e inclusiones fluidas del depósito de Zn-Pb-Ag de Patricia (Paguanta, NE de Chile)*. 20th Congreso Geológico Boliviano, La Paz, Bolivia.

**Chinchilla, D.**, Rodríguez, A., Ortega, L., Piña, R., Quesada, C., Valverde, A. and Lunar, R. (2013). *A mineralogical and fluid inclusion study of the Patricia Zn-Pb-Ag deposit (Paguanta NE Chile)*. 12th Biennial SGA Meeting, Uppsala, Sweden.

**Chinchilla, D.**, Merinero, R., Piña, R., Ortega, L., Lunar, R. (2013). *Geochemistry of Patricia Zn-Pb-Ag deposit (Paguanta, NE Chile)*. AGU Fall Meeting – San Francisco, EEUU.

**Chinchilla, D.**, Ortega, L., Piña, R., Merinero, R., Lunar, R. (2014). *Características de los fluidos hidrotermales en el depósito de Zn-Pb-Ag de Patricia (Región de Tarapacá, NE de Chile)*. XXXIV Reunión de la Sociedad Mineralógica de España. Granada, España.

**Chinchilla D.**, Arroyo X., Ortega L., Piña R., Nieto F., Lunar, R. (2015). *Aplicación del geotermómetro de la clorita en el yacimiento epitermal de Zn-Pb-Ag de Patricia (NE Chile)*. XXXV Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía 2015, Huelva, España. Macla 20, 33-34.

**Chinchilla D.**, Arroyo X., Ortega L., Piña R., Nieto F., Lunar, R. (2015). *Chlorite geothermometer applied to the Patricia Zn-Pb-Ag epithermal deposit (Tarapacá-Andean Cordillera, Chile)* - presented during the Conference of the European Clay Group Association - Euroclay 2015. Edinburgh, England, 5-10 July 2015.

**Chinchilla D.**, Ortega L., Piña R., Merinero R., Bodnar RJ, Moncada D., Lunar R. (2015). *Fluid evolution in the Patricia Zn-Pb-Ag vein deposit (Paguanta, NE Chile): fluid inclusion assemblages and laser ablation ICP-MS evidence*. Proceedings of the 13th SGA Biennial Meeting. Nancy

**Chinchilla, D.**, Ortega, L., Piña, R., Merinero, R., Moncada, D., Bodnar, RJ., Quesada, C., Valverde, A., Lunar, R. (2016). *The Patricia Zn-Pb-Ag epithermal ore deposit: An uncommon type of mineralization in northeastern Chile*, Ore Geology Reviews 73: 104-126 <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.10.026>

**Chinchilla D.**, Arroyo X., Merinero R., Ortega L., Piña R., Nieto F., Lunar, R. (2017). *Chlorite geothermometry applied to massive and oscillatory-zoned radiated Mn-rich chlorites in the Patricia Zn-Pb-Ag epithermal deposit (NE, Chile)*. Applied Clay Sciences, v. 134, p. 210-220. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.013>

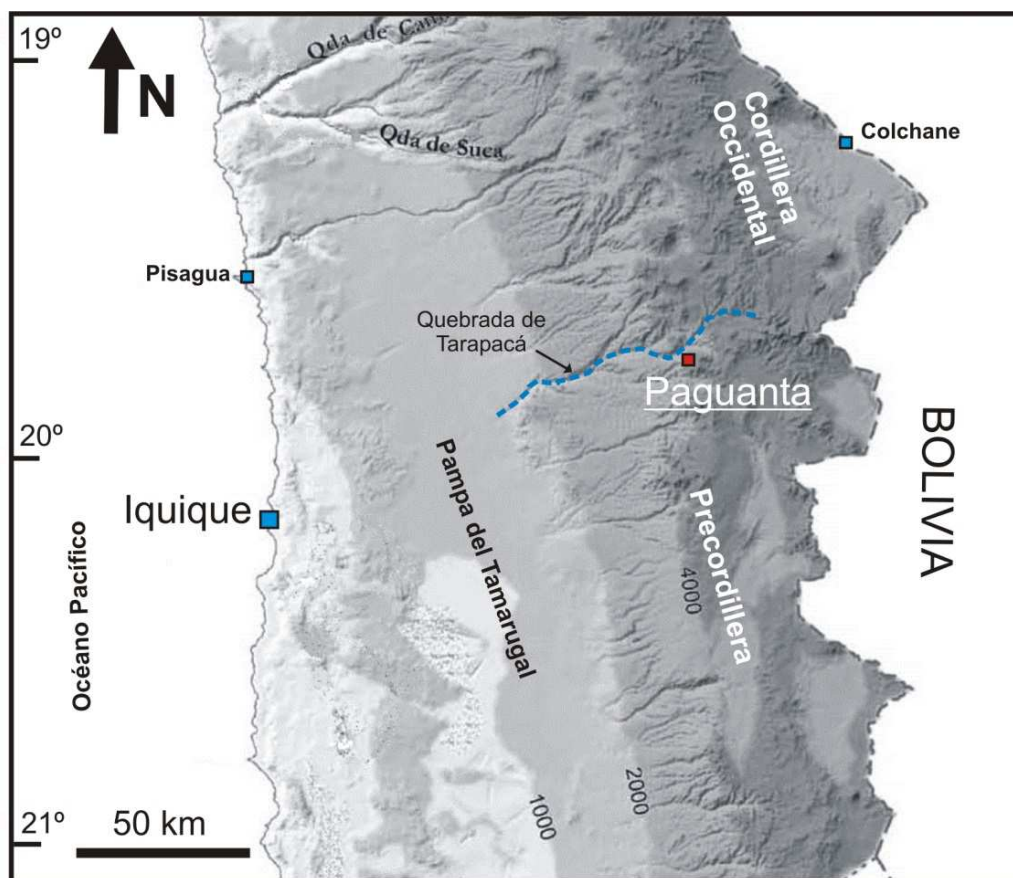
**Chinchilla D.**, Quesada C., Ortega L., Piña R., Merinero R., Lunar R., *The Patricia Zn-Pb-Ag ore deposit: an epithermal mineralization formed under a strike-slip regime in the Andean Precordillera of northern Chile (Submitted)*.

# **CAPÍTULO 4**

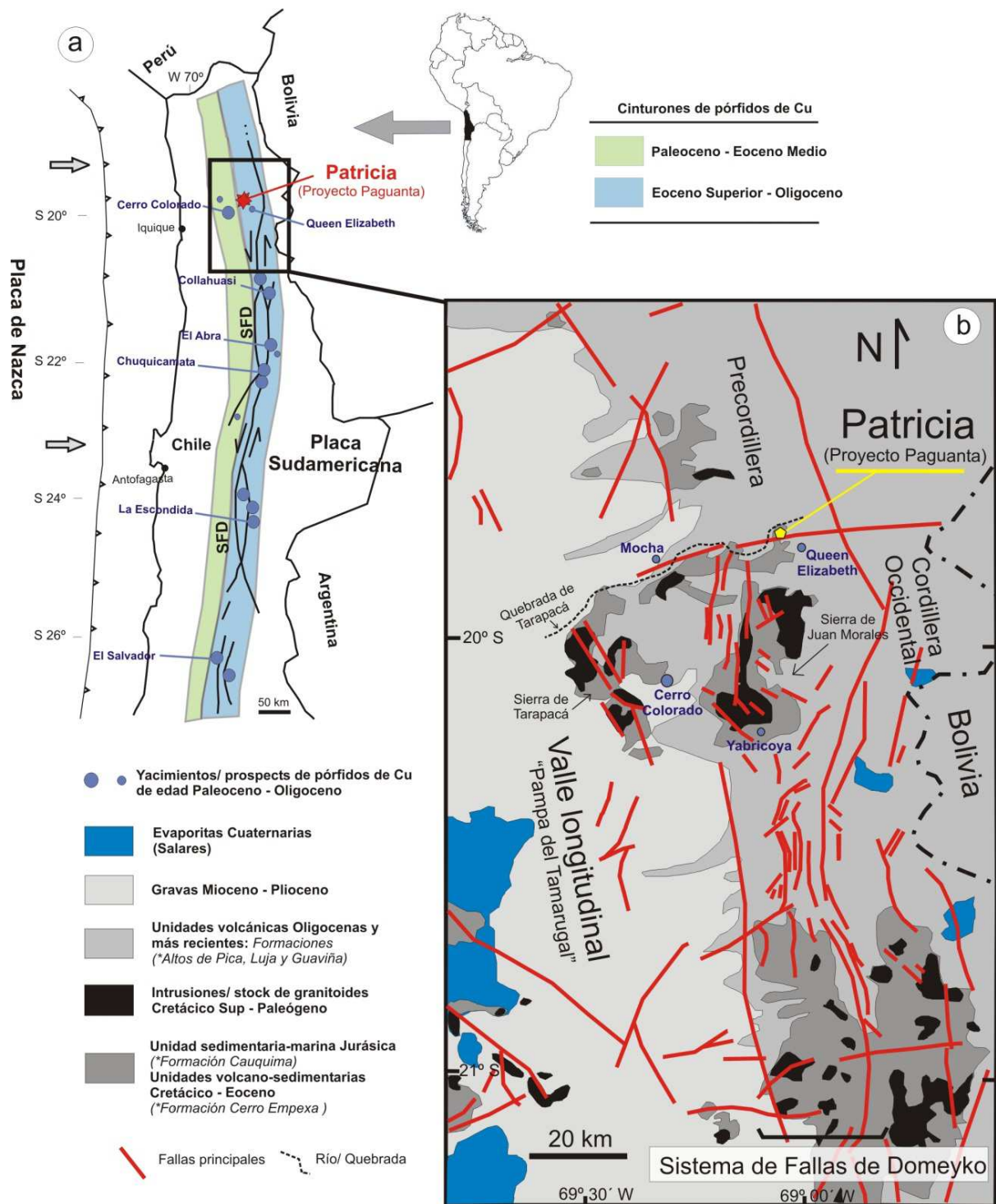
## *El Proyecto Minero Paguanta*

## Capítulo 4: El Proyecto Minero Paguanta

La mineralización de Patricia forma parte del denominado Proyecto Minero de Paguanta, propiedad de la compañía minera Herencia Resources Plc. El Proyecto Minero está localizado en la región de Tarapacá (Región I), aproximadamente a 150 km al NE de la ciudad de Iquique y a 30 km de la frontera con Bolivia (Fig. 4.1). Geográficamente, el Proyecto se encuentra a una altitud media de 3600 m sobre el nivel del mar, en el valle del río Tarapacá (Quebrada de Tarapacá), un profundo valle que discurre a través de la Precordillera y las estribaciones de la Cordillera Occidental de los Andes (Coordenadas UTM - WGS84: 19K 494 300 E - 7809300 S) (Fig. 4.1). Desde un punto de vista geológico el Proyecto Minero Paguanta aparece en el extremo norte del Cinturón Oligoceno de pórfidos cupríferos de Chile (Behn et al., 2001; Camus & Dilles, 2001; Camus, 2005) (Fig. 4.2a). Este importante cinturón metalogénico está controlado estructuralmente por el sistema de fallas N-S de Domeyko (SFD) caracterizado por su cinemática transpresiva sinistral y por la aparición de importantes áreas extensionales conocidas como cuencas de pull-apart (Maksaev et al., 2007).



**Fig. 4.1:** Mapa con la localización geográfica del Proyecto Minero de Paguanta en la Región de Tarapacá (Región I) al NE de Chile (Modificado de Pinto et al., 2006).



**Fig. 4.2:** (a) Localización del Proyecto Minero Paguanta en el extremo norte del Cinturón Oligoceno de pórfidos de Cu. El Proyecto se sitúa sobre la traza del sistema de fallas de Domeyko (SFD), un importante sistema de fallas de orientación N-S paralelo a la fosa de subducción andina, y (b) Mapa geológico regional con las principales unidades litológicas y la ubicación de los principales yacimientos/ prospectos. También se muestra la estructura de la parte norte del SFD en las proximidades del yacimiento de Patricia (Modificado de Bouzari & Clark, 2002). (\*Posible correlación con las unidades citadas).

## 4.1 Geología regional

El Proyecto Minero de Paguanta está localizado en la Precordillera, la cual discurre en paralelo a la Cordillera Occidental situada al este y al Valle Longitudinal o “Pampa del Tamarugal” situado al oeste (Fig. 4.2b). Las principales unidades presentes en la Precordillera son:

**a)** Formaciones Mesozoicas: están constituidas por una unidad inferior formada por materiales sedimentarios marinos (lutitas, areniscas, cuarcitas) y volcánico-sedimentarios (Galli, 1957; Pacci et al., 1980; Tomlinson et al., 2001). Esta unidad inferior se correlaciona probablemente con la Formación Jurásica de Cauquima, definida por Galli & Dingman (1962) en la Quebrada Cauquima cerca de la localidad de Lujá. Sobre esta formación y de manera discordante, se sitúa una unidad superior compuesta por secuencias volcano-sedimentarias de naturaleza andesítica y lavas subaéreas de edad Cretácico - Eoceno. Esta unidad se correlaciona probablemente con las formaciones de Cerro Empexa, definidas en la Quebrada de Tarapacá por Galli (1968). En los dominios de la Precordillera también destaca la presencia de stocks de granitoides con edades que varían desde el Cretácico Superior hasta el Paleógeno (Thomas, 1967; Galli, 1968) (Fig. 4.2b).

**b)** Formaciones Cenozoicas: caracterizadas por espesas secuencias de sedimentos e ignimbritas de edad Oligoceno-Cuaternario (Schlunegger et al., 2010) (Fig. 4.2b). Estas unidades se correlacionan probablemente con las formaciones terciarias definidas por Galli & Dingman (1962) como la Formación Altos de Pica, en la Quebrada Chacarilla y en la Quisma-Chintaguay, en el sector de Pica la Formación Lujá en el Cerro Lujá y la Formación Guaviña cerca del pueblo de Guaviña (Galli, 1957; Galli & Dingman, 1962; Pacci et al., 1980; Tomlinson et al., 2001).

Asociadas a la erosión de las unidades de la Precordillera y Cordillera Occidental, se depositaron grandes espesores de gravas durante el Mioceno-Plioceno, formando lo que se conoce como Valle Longitudinal. La presencia de cuencas de carácter endorreico favoreció la formación de cuencas evaporíticas durante el Cuaternario, conocidas hoy en día como salares. Las formaciones Mesozoicas fueron principalmente deformadas en el Eoceno durante la segunda fase Incaica del ciclo orogénico andino (Noble et al., 1979), mientras que las formaciones Cenozoicas no se encuentran deformadas.

En términos estructurales, el área se caracteriza por el desarrollo de un sistema de fallas vergentes hacia al oeste y con pliegues asociados (Pinto et al., 2004, Víctor et al., 2004; Farías et al., 2005). Este sistema de fallas corresponde a la continuación sur del sistema de fallas que vergen al oeste en la latitud de Arica. Dicho sistema se une en el sur con el extremo norte del sistema de fallas de Domeyko (SFD). Esta unión entre ambos sistemas de fallas se ha relacionado con el acortamiento y la elevación

de esta parte de los Andes durante las fases de deformación Incaica y Quechua del ciclo andino durante el Cenozoico (García & Hérail, 2001, Wörner & Seyfried, 2001). Las fallas de dirección norte son las estructuras dominantes y delimitan los horsts de la Sierra Juan de Morales y el de la Sierra de Tarapacá (Galli, 1968) al norte del yacimiento de Yabricoya (Fig. 4.2b). El basamento Paleozoico y Mesozoico ha sido elevado continuamente entre estas fallas desde la fase inicial Incaica y durante el posterior levantamiento del Altiplano en el Mioceno. El área se caracteriza por la incisión de numerosos valles de orientación O-SO (Fig. 4.2b), entre los que destaca la Quebrada de Tarapacá (Bouzari & Clark, 2002), la cual expone las unidades volcánicas donde encaja el yacimiento de Zn-Pb-Ag de Patricia.

## **4.2 Geología del área de Paguanta**

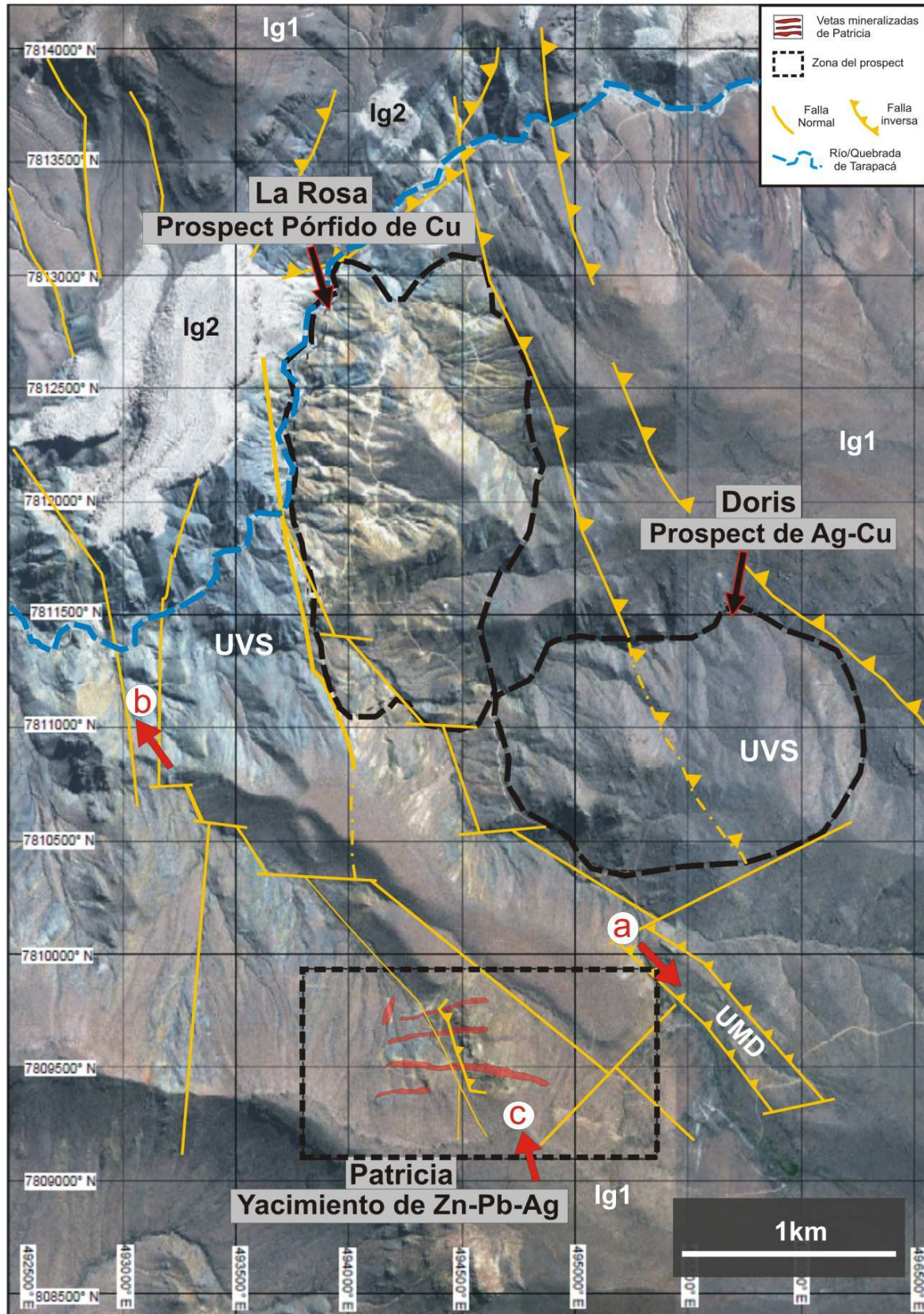
En el Proyecto Minero de Paguanta se pueden distinguir 5 unidades litológicas (de la unidad más antigua a la más reciente) (Fig. 4.3 y 4.4): 1) Unidad marino-detrítica, 2) Unidad volcano-sedimentaria, 3) Ignimbrita 1, 4) Ignimbrita 2, y 5) Brecha poligénica sin consolidar.

1) Unidad marino-detrítica (UMD): aflora al sureste del área del Proyecto de Paguanta y la secuencia expuesta consiste en: a) un tramo inferior de lutitas, intensamente plegadas y subverticales, que progresa gradualmente a un paquete de areniscas de pocos metros de espesor que localmente contiene carbonatos, y b) una parte superior de gran espesor compuesta por cuarcitas (Fig. 4.5a).

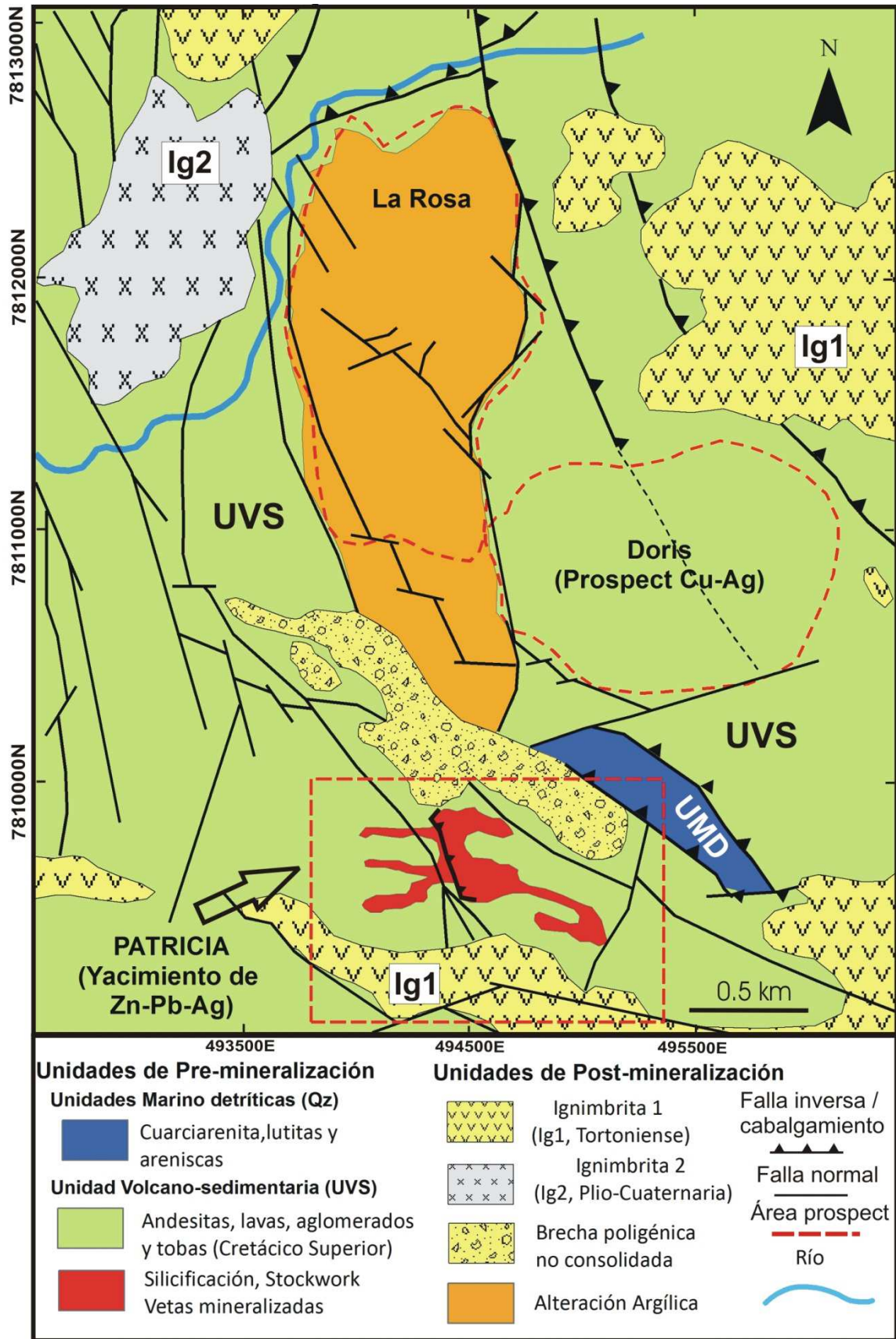
2) Unidad volcano-sedimentaria (UVS): aflora en casi todo el área del Proyecto y consiste en una unidad plegada de varios cientos de metros de espesor, compuesta por rocas volcánicas andesíticas subaéreas que incluye brechas, piroclastos, aglomerados, tobas, lapilli y lavas (Fig. 4.5b).

El aspecto general de afloramiento de la UVS es el de una roca marrón verdosa a grisácea, afectada, en mayor o menor medida, por la alteración propilítica regional (clorita, epidota y/o calcita). En general, no se reconocen texturas ígneas primarias debido a la intensa alteración. La clorita es el mineral de alteración más común con diseminaciones comunes de pirita y/o arsenopirita (*Ver Capítulo: 5.2 Alteración hidrotermal*).

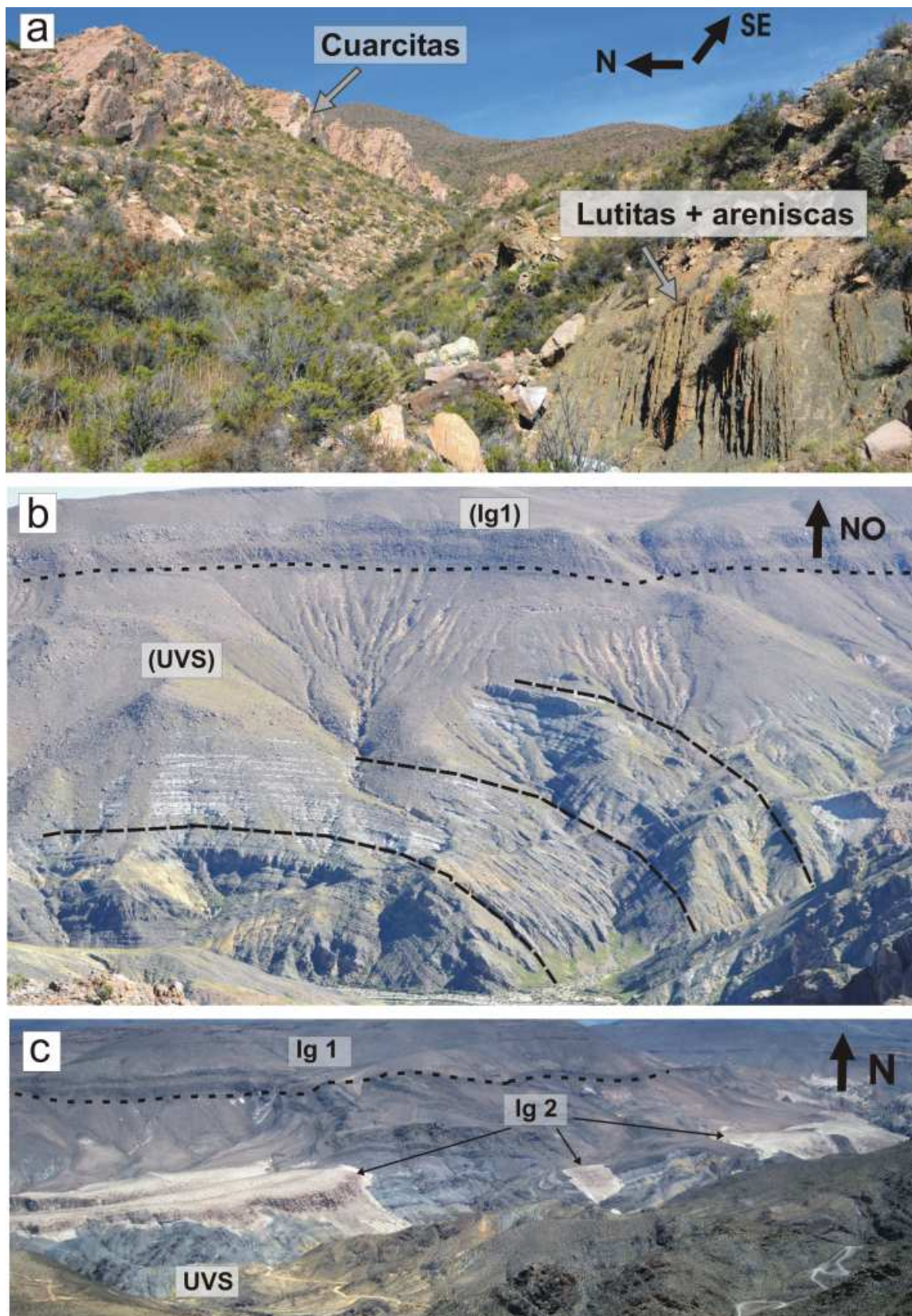
La UVS ha sido datada en este estudio en  $75 \pm 2$  Ma (Campaniense), a partir de métodos geocronológicos de U/Pb en circones con TIMS (*Ver apartado 4.4*).



**Fig. 4.3:** Foto aérea del Proyecto Mínero Paguanta mostrando la posición de los tres principales prospectos (Patricia, Doris y La Rosa) y la traza de las unidades litológicas y estructuras tectónicas más importantes. Las letras (a, b, c) y las flechas indican la orientación de las imágenes que se muestran en la fig. 4.5.



**Fig. 4.4:** Mapa geológico simplificado mostrando la distribución de litologías en la zona del Proyecto Minero Paguanta, la ubicación de las tres principales zonas prospectivas (Patricia, Doris, La Rosa) y las principales estructuras tectónicas.



**Fig. 4.5:** (a) Vista general de la UMD. Es de destacar la orientación subvertical de las lutitas y las areniscas a muro, y el paquete de cuarcitas situado a techo, (b) Vista panorámica de la UVS plegada y la Ig1 la cual se dispone subhorizontal y discordante sobre la UVS, y (c) Vista panorámica del área de Paguanta mostrando la UVS, la Ig1 y la Ig 2, ésta última relleno paleorelieves. UMD = unidad marino-detrítica, UVS = unidad volcansedimentaria, Ig1 = Ignimbrita 1, Ig2 = Ignimbrita2.

3) Ignimbrita 1 (Ig1): esta unidad está constituida por una importante secuencia de varios hectómetros de espesor de ignimbritas, situadas de manera discordante sobre la unidad volcano-sedimentaria (Fig. 4.5b). A escala de afloramiento, estas rocas son de color marrón y no presentan alteraciones importantes. Generalmente, la roca preserva las texturas primarias con abundante presencia de plagioclasas y de matriz (> 60%).

Esta unidad se ha datado en  $11.15 \pm 0.05\text{Ma}$  (Tortonense) mediante métodos geocronológicos U/Pb en circones con TIMS (*Ver apartado 4.4 Geocronología U/Pb*). Probablemente, se correlaciona con la formación terciaria Altos de Pica (Galli, 1957; Galli & Dingman, 1962; Pacci et al., 1980; Tomlinson et al., 2001).

4) Ignimbrita 2 (Ig2): representa la unidad más reciente de todas las rocas parcialmente consolidadas en el Proyecto Minero de Paguanta, estando principalmente expuesta en la parte noroeste del Proyecto (Fig. 4.5c). Aparece rellenando la paleotopografía preexistente y consiste en una espesa secuencia deca-hectométrica de rocas volcánicas de tipo ignimbrítico situadas de manera discordante sobre todas las unidades anteriores (Figs. 4.5c). Muestra un característico color blanco que la diferencia fácilmente de la ignimbrita 1.

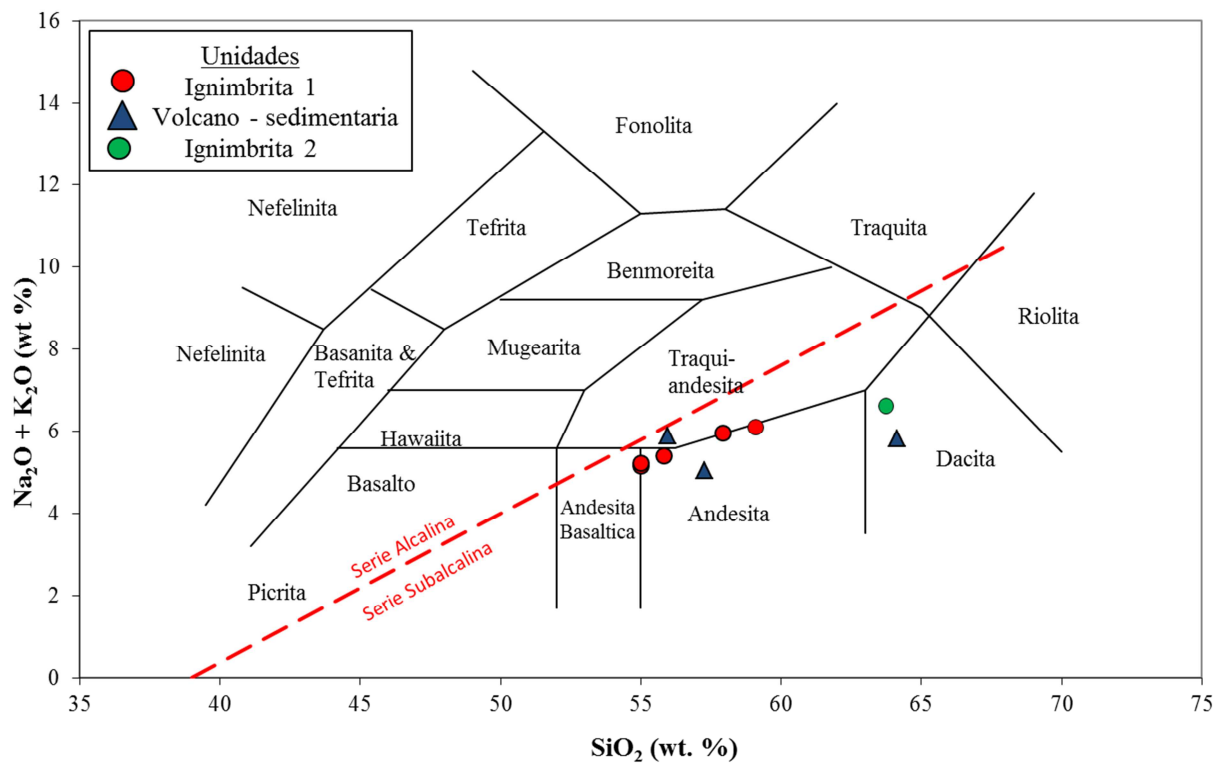
5) Brecha poligénica sin consolidar: esta unidad solo ha sido identificada en el norte del área de Patricia, donde aparece discordantemente sobre la UVS (Fig. 4.4). Esta unidad alberga bloques de tamaños variables de ignimbritas, andesitas, cuarcitas, rocas porfídicas, hematites masivo y varios tipos de granitoides.

### **4.3 Geoquímica de roca total**

Se han realizado análisis de geoquímica de roca total en las principales unidades del área de Paguanta con el objetivo de determinar las características geoquímicas del vulcanismo y su afinidad con los magmas típicos de arco, así como identificar las modificaciones composicionales introducidas por los procesos de alteración hidrotermal. Los datos de composición geoquímica de las principales unidades litológicas del área de Paguanta (Tabla 1) se han proyectado en el diagrama TAS ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  vs  $\rightarrow\text{SiO}_2$ , % en peso; Fig. 4.6) y en el diagrama de elementos inmóviles (Zr/Ti vs Nb/Y; Fig. 4.7). Los 9 puntos que se observan en el diagrama corresponden a 5 muestras de la unidad ignimbrítica 1 (Ig 1), 1 muestra de la unidad ignimbrita 2 (Ig 2) y 3 muestras de la unidad volcano-sedimentaria encajante de la mineralización (UVS). En ambos casos se observa que todas las rocas analizadas están dentro de la serie subalcalina.

**Tabla 1.** Geoquímica de roca total de elementos mayores (% en peso) y trazas (ppm) de 9 muestras representativas de las principales unidades litológicas que aparecen en el área del Proyecto Minero Paguanta.

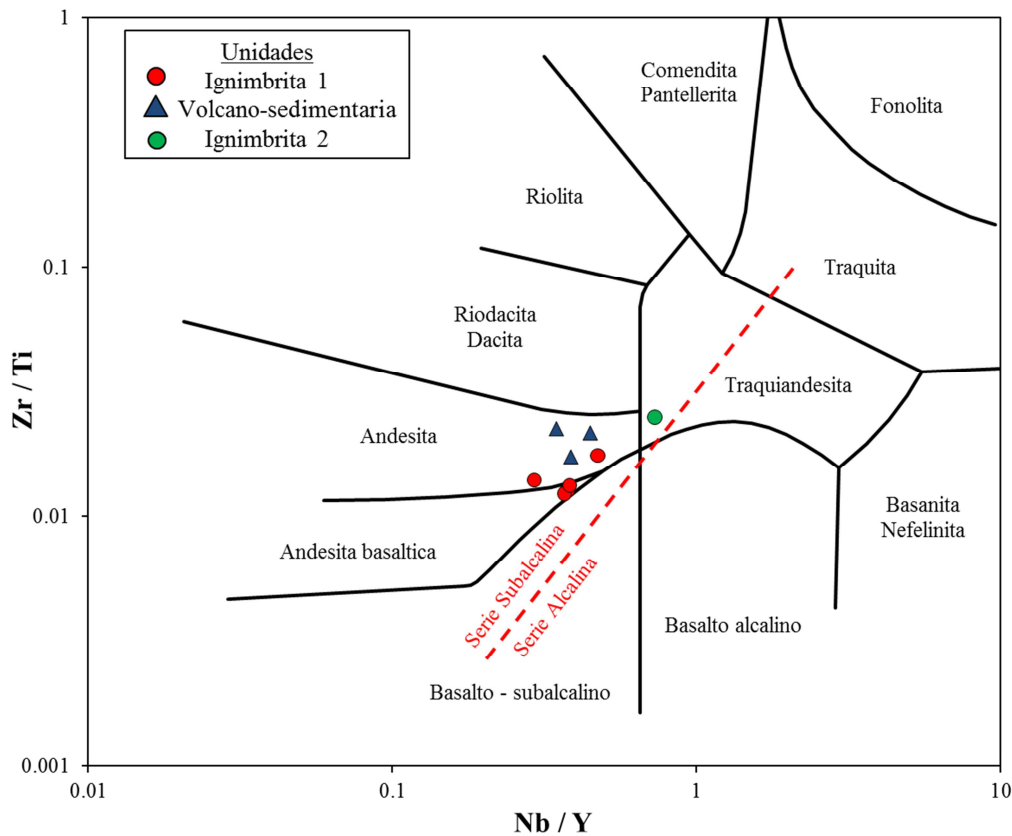
Unidad	Volcano-sedimentaria			Ignimbrita 1				Ignimbrita 2	
	G1.5	G1.6	G1.8	G1.1	G1.2	G1.3	G1.9	G1.10	G1.4
<b>Muestras</b> (% en peso)									
SiO <sub>2</sub>	65.91	60.00	58.77	58.19	59.56	56.14	55.43	55.38	64.68
TiO <sub>2</sub>	0.54	0.68	0.67	1.00	0.90	1.00	1.01	1.00	0.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.35	15.88	15.76	17.98	17.04	18.09	17.28	18.03	16.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.50	6.10	5.92	7.14	6.59	7.92	8.14	7.81	4.04
MnO	0.13	0.15	0.46	0.10	0.10	0.12	0.13	0.12	0.07
MgO	0.69	1.97	1.33	2.62	2.57	3.61	4.16	3.62	1.20
CaO	4.49	4.44	4.29	6.10	5.92	7.00	6.98	7.04	4.00
Na <sub>2</sub> O	3.44	2.48	1.44	4.13	3.67	3.73	3.43	3.63	3.94
K <sub>2</sub> O	2.56	2.80	4.75	1.86	2.49	1.71	1.76	1.62	2.78
SO <sub>3</sub>	0.02	0.02	1.80	0.02	0.02	0.08	0.16	0.10	0.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.17	0.24	0.28	0.24	0.27	0.28	0.27	0.19
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-
BaO	0.22	0.18	0.20	0.07	0.08	0.09	0.22	0.08	0.10
LOI	2.70	4.54	4.80	0.46	0.77	0.56	0.78	0.67	1.44
<b>Total</b>	99.69	99.41	100.43	99.96	99.95	100.32	99.77	99.37	99.48
(ppm)									
Sc	-	11	-	14	13	15	16	16	-
V	92	84	107	158	158	196	202	206	57
Cr	-	-	51	-	-	-	-	-	-
Y	17.4	21.7	27.1	19.3	19.6	17.9	24.9	17.2	11.6
Zr	117	118	151	127	158	123	141	133	125
Nb	7.8	8.4	9.4	7.3	9.3	6.6	7.3	6.6	8.5
Hf	3.7	3.9	4.6	4.3	5.3	3.9	4	3.9	4
Ta	0.7	0.7	0.7	0.6	0.8	0.4	0.5	0.4	0.7
Th	8.59	8.25	9.01	3.97	9.1	3.52	3.63	3.45	6.02
U	2.1	2.13	2.29	1.25	2.94	0.93	1.43	0.93	1.75
Ba	1881	1463	1690.2	603.8	681.9	735.4	1888.8	720.6	869.6
Cs	1.93	4.26	8.28	1.18	3.8	1.19	2.15	1.23	3.25
Rb	69.6	74.9	227.6	50.5	95.9	42.5	46.5	40.5	79
Sr	780.4	409	171.9	648.4	562.2	757.9	759.2	748.2	713.4
La	22.3	22.6	27.9	24.3	31	22.2	30.6	21.4	32.7
Ce	44	43.8	52.7	50.4	65	47.7	53.2	46.4	65.7
Pr	4.96	4.95	6.34	6.46	7.85	6.05	8.44	5.85	7.41
Nd	18.1	19.1	24.8	26.6	30.1	24.9	35.6	23.9	27.4
Sm	3.44	3.9	5.3	5.25	5.52	4.84	6.97	4.71	4.4
Eu	0.86	0.99	1.4	1.4	1.3	1.37	1.62	1.29	1.12
Gd	3.14	3.71	4.98	4.57	4.67	4.07	5.73	4.15	3.01
Tb	0.46	0.56	0.77	0.62	0.66	0.57	0.77	0.54	0.39
Dy	2.8	3.34	4.52	3.5	3.59	3.16	4.31	3.12	2.21
Ho	0.59	0.73	0.93	0.72	0.7	0.65	0.88	0.62	0.4
Er	1.7	2.01	2.6	1.86	1.88	1.66	2.31	1.57	0.94
Tm	0.29	0.37	0.45	0.29	0.31	0.3	0.36	0.28	0.16
Yb	1.68	2.06	2.5	1.55	1.73	1.48	1.96	1.47	0.91
Lu	0.28	0.34	0.44	0.26	0.29	0.29	0.62	0.23	0.3
Ga	14	17.1	16.7	22	21.2	22.7	21	23.5	20.9



**Fig. 4.6:** Representación de las muestras analizadas en el diagrama TAS que enfrenta el contenido en álcalis ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ , % en peso) frente al contenido en  $\text{SiO}_2$ , % en peso. Los campos composicionales son los de Cox et al. (1979).

En el diagrama TAS (Fig. 4.6) se observa que las muestras pertenecientes a la UVS tienen una composición traqui-andesítica, andesítica y dacítica, la unidad Ig1 es de composición andesítica y la Ig2 de composición dacítica. El contenido en  $\text{SiO}_2$  de las rocas analizadas oscila entre 55.38 y 60 % en peso para las andesitas y, entre 64.6 y 65.9 % en peso para las dacitas. La muestra de composición traqui-andesítica tiene un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 58.77 % en peso. El contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oscila entre 14.35 - 15.88 % en peso para la UVS y, entre 17.04 - 18.03 % en peso para la Ig1. El valor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la única muestra de Ig2 es de 16.52 % en peso.

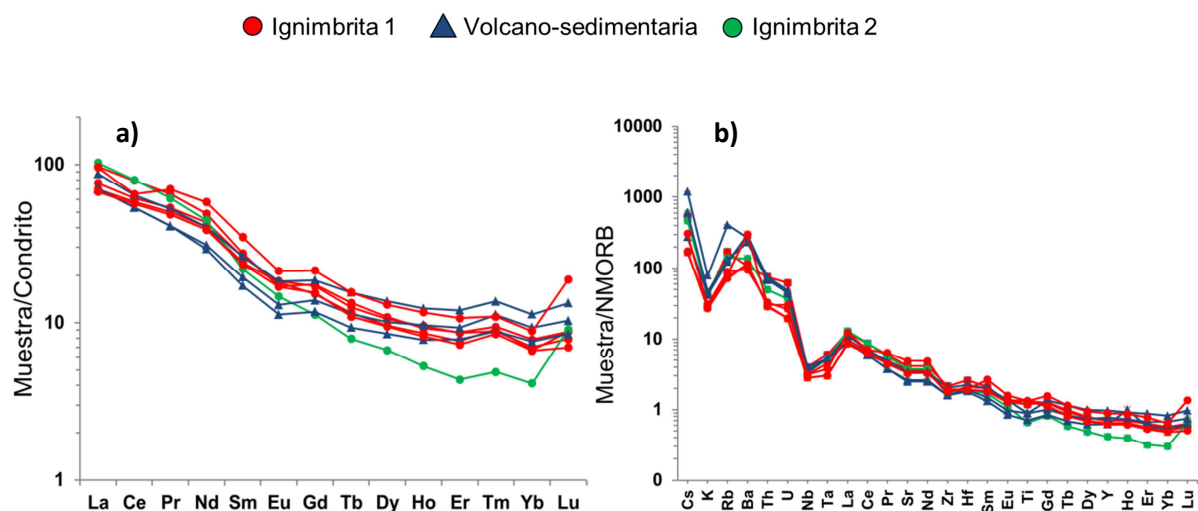
En el diagrama Zr/Ti vs Nb/Y, las muestras de Paguanta tienen ratios de Zr/Ti que oscilan entre 0.012 y 0.025 mientras que el ratio Nb/Y oscila entre 0.35 y 0.73 (Fig. 4.7). A diferencia del diagrama TAS, en este diagrama las muestras de la UVS están dentro del campo composicional de las andesitas. Para la unidad Ig 1, las muestras se representan en los campos de la andesita y andesita basáltica, mientras que la muestra Ig 2 se representa en el campo composicional de la traquiandesita.



**Fig. 4.7:** Representación de las muestras analizadas sobre los campos composicionales definidos en el diagrama de Winchester & Floyd (1977) que enfrenta la relación  $Zr/Ti$  frente a la relación  $Nb/Y$ .

Todas las muestras analizadas están enriquecidas en LREE (*Light Rare Earth Elements*) con respecto a las HREE (*High Rare Earth Elements*), con unas relaciones  $(La/Lu)_N$  que oscilan entre 5.12 y 11.3 (Fig. 4.8a). El ratio  $(La/Sm)_N$  oscila entre 2.74 y 4.64, mientras que el ratio  $Sm/Yb$  varía entre 2.06 y 5.26). La muestra Ig2 está particularmente empobrecida en HREE con un ratio  $Sm/Yb$  de 5.26 (Fig. 4.8a).

Con respecto a los elementos litófilos de alto radio iónico o “*Large Ion Lithophile Elements*” (LILE= K, Rb, Ba), todas las muestras están muy enriquecidas en comparación con los elementos de alto potencial iónico o “*High Field Strength Elements*” (HFSE = REE, Zr, Hf, Nb, Y, Ta) (Fig. 4.8b), con pronunciadas anomalías positivas en K, Rb y Ba, y una moderada anomalía negativa en Nb típica de magmas formados en ambientes de zonas de subducción (Hollings et al., 2005). Las variaciones positivas que presentan los elementos LILE (K, Rb y Ba) en relación al condrito se explican por su alta movilidad, la cual, especialmente ocurre durante procesos de alteración hidrotermal (Hollings et al., 2005).



**Fig. 4.8:** a) Diagrama de REE normalizado a los valores de la condrita C1 de McDonough & Sun (1995), y b) diagrama multielemental de elementos traza (incluyendo LILE y HFSE) normalizado a los valores del mando primitivo de Sun & McDonough (1989) de las diferentes unidades litológicas presentes en el área de Paguanta (UVS, Ig1 e Ig2).

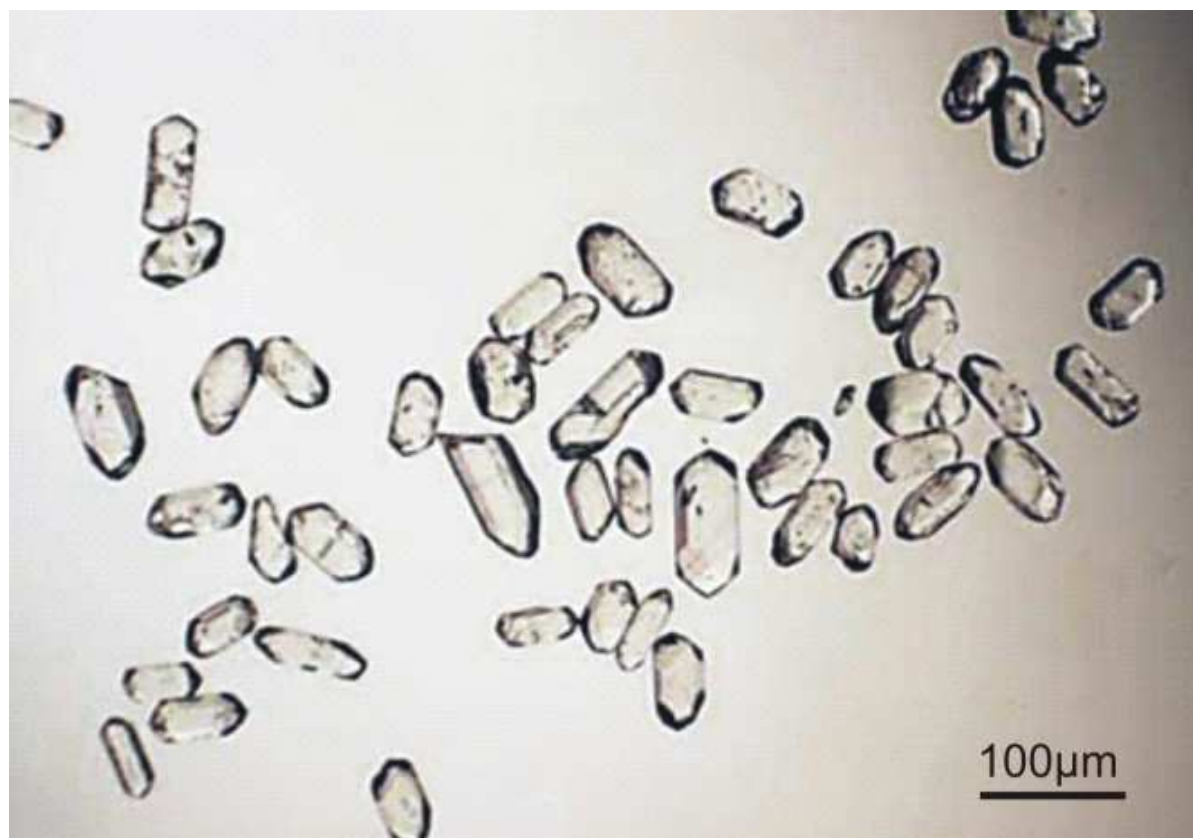
#### 4.4 Geocronología U/Pb

##### 4.4.1 Unidad Volcano-sedimentaria

Se separaron diez fracciones de circones de la muestra G-4, la cual corresponde a una andesita perteneciente a la Unidad Volcano-sedimentaria, para la datación mediante ID-TIMS (Tabla 2). La muestra G-4 se caracteriza por tener abundantes circones euhedrales con una relación longitud-anchura entre 2:1 y 3:1, y tamaños que oscilan entre 50 y 100  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.9). Los cristales son transparentes, con abundantes inclusiones fluidas, y bajo luz transmitida no se han observado posibles núcleos/xenocristales o zonaciones significativas (Hanchar & Hoskin, 2003) (Fig. 4.9). Los circones tienen morfologías de tipo S (Pupin, 1980), típicas de fundidos corticales. Para datar esta roca se han empleado fracciones multigrano de entre 3 y 14 cristales individuales. La selección se hizo atendiendo a criterios morfológicos y de tamaño tratando de agrupar individuos similares. Se han buscado los mejores cristales en cuanto a morfología y transparencia, al objeto de intentar minimizar la presencia de núcleos heredados.

De las 10 fracciones de circones analizadas, 2 fueron las que mostraron una concordia de edad de 75 Ma (Z9 y Z10) (Fig. 4.10a). El resto de fracciones son discordantes y muestran una dispersión que indica mezcla entre circones con edades de 75 Ma con xenocristales de circones heredados más

antiguos y de diferentes edades. La fracción Z4, con una edad  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  de 330 Ma, muestra una intersección superior con la línea de mezcla L1 (Z9-Z10-Z1-Z3-Z4), indicando la presencia de circones heredados de edad Paleozoico medio (430 Ma aprox.). Por otro lado, la línea de mezcla L2 (intersección superior de la línea Z9-Z10-Z2) sugiere la presencia de circones heredados de edad Proterozoica. Las fracciones Z8, Z7 y Z6 se sitúan entre ambas líneas de mezcla (L1 y L2) (Fig. 4.10a) indicando mezcla con circones heredados entre el rango de edades delimitadas por ambas líneas.



**Fig. 4.9:** Fotografía de microscopio óptico mostrando los circones seleccionados de la muestra G-4, pertenecientes a la unidad volcano-sedimentaria.

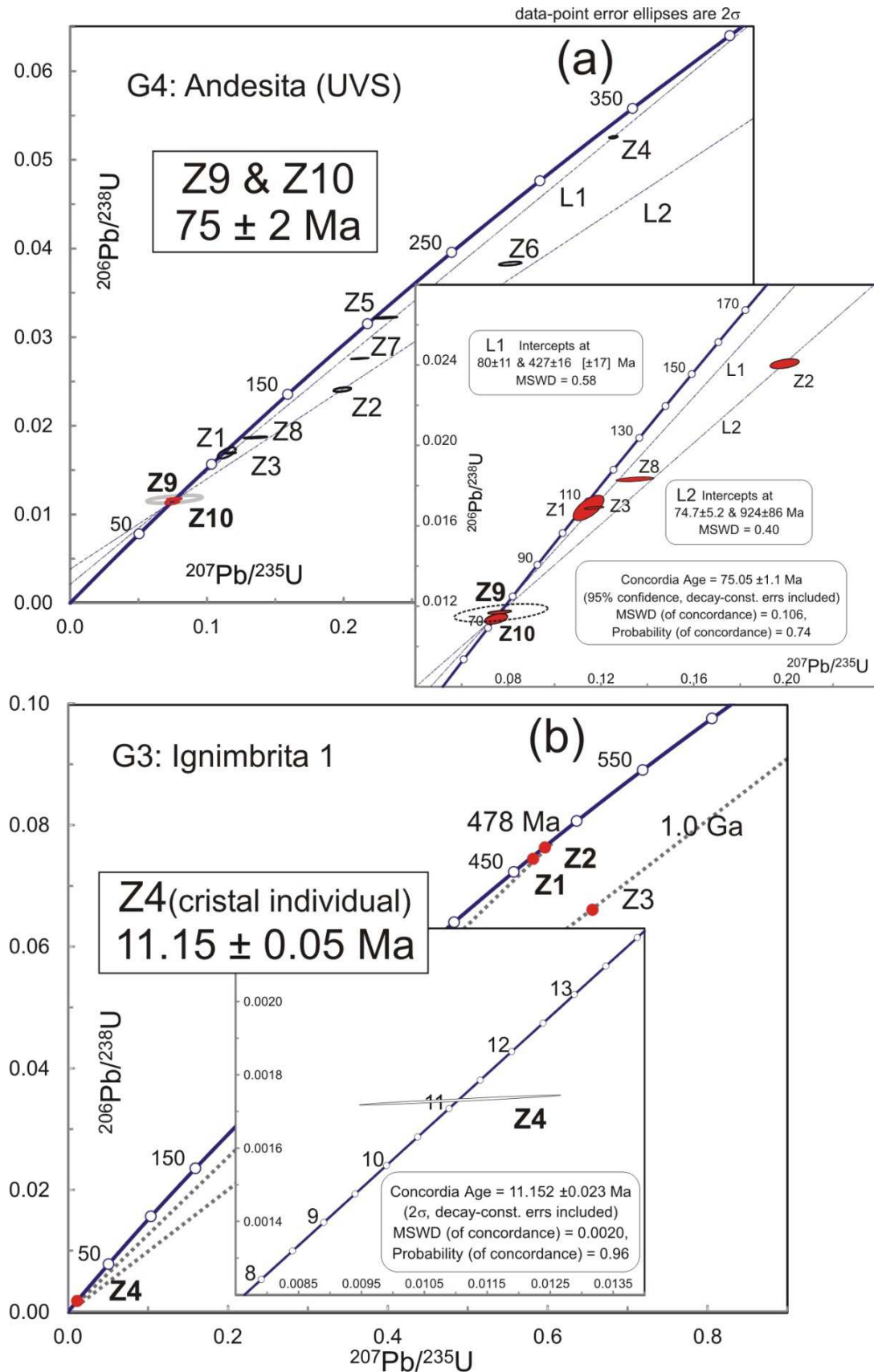
El análisis de las fracciones Z9 y Z10 proporciona una edad concordia de  $75 \pm 1$  Ma con un valor de MSWD de 0.1 (Fig. 4.10a). Sin embargo, debido a las bajas proporciones de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  que tuvieron ambas fracciones, se ha duplicado el error y se ha presentado una edad concordia de  $75 \pm 2$  Ma. Esta edad representa la estimación más precisa de la edad de cristalización de esta andesita, perteneciente a la unidad volcano-sedimentaria (UVS).

Es importante señalar que estas dos fracciones se dataron de forma separada en los laboratorios del IGME (Z9) y en la *Memorial University of Newfoundland* (Terranova, Canadá) (Z10).

**Tabla 2:** Tabla de geocronología U/Pb mostrando el peso, concentración, relación isotópica y edad aparente (Ma) de las diferentes fracciones analizadas en la unidad volcano-sedimentaria (G-4) y unidad ignimbrítica 1 (G-3), presentes en el área de Patricia.

Fracciones	Peso (mg)		Concentración		Relación isotópica				Edad aparente (Ma)			
	U (ppm)	Pb (ppm)	Pb común (pg)	$\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$		
<b>Muestra G-4</b>												
Z1 (L15) 8 med pr	0.08	8.6	0.3	22.2	0.222	0.016921 (3.05)	0.1145 (4.74)	0.04909 (3.61)	0.65 (2.58)	108	110	152
Z2 (L13) 14 sm-med pr	0.07	16.0	0.6	14.8	0.110	0.024074 (.82)	0.1991 (2.98)	0.05999 (2.33)	0.44 (2.80)	153	184	603
Z3 (L4) 10 sm-med pr	0.07	48.0	1.2	37.1	0.181	0.016921 (.33)	0.1169 (.62)	0.05013 (5.51)	0.57 (4.86)	108	112	201
Z4 (L3) 3 med pr	0.05	24.8	1.3	4.7	0.069	0.052553 (.21)	0.3974 (3.00)	0.05485 (2.08)	0.44 (2.74)	330	340	406
Z5*(L8) 3 sm-med pr	0.03	7.4	0.5	4.2	0.164	0.032192 (.45)	0.2308 (2.74)	0.05200 (4.63)	0.67 (5.13)	204	211	285
Z6*(L6) 6 med pr	0.04	11.0	0.9	14.1	0.058	0.038287 (.24)	0.3220 (4.94)	0.06100 (4.86)	0.49 (5.13)	242	283	639
Z7 (L9) 7 sm pr	0.04	7.5	0.3	2.6	0.099	0.027527 (.38)	0.2125 (5.41)	0.05598 (5.13)	0.74 (11.17)	175	196	452
Z8 (L6) 5 sm pr	0.03	10.1	0.3	3.6	0.137	0.018518 (1.83)	0.1342 (6.0)	0.05256 (5.51)	0.83 (5.13)	118	128	310
Z9*(L5) 4 med pr	0.04	4.4	0.2	2.3	0.200	0.011405 (1.83)	0.0746 (6.0)	0.04747 (5.13)	0.45 (5.13)	73	73	73
Z10 (MUN) 9 sm pr	0.09	10.0	0.2	13.0	0.125	0.011730 (.60)	0.0762 (6.0)	0.07415 (5.13)	0.60 (5.13)	75	75	57
<b>Muestra G-3</b>												
Z1 (L1) single xtl	0.02	43.5	4.0	14.3	0.148	0.074448 (.19)	0.5818 (6.0)	0.05668 (5.4)	0.41 (5.4)	463	466	479
Z2 (L3) 2 med pr	0.02	62.5	5.0	3.8	0.104	0.076336 (.06)	0.5963 (6.0)	0.05666 (5.4)	0.36 (5.4)	474	475	478
Z3 (L4) 7 sm pr frag	0.04	29.8	2.1	5.0	0.112	0.066081 (.28)	0.6560 (6.0)	0.07199 (5.8)	0.55 (11.17)	412	512	986
Z4 (L2) single xtl	0.02	50.1	0.2	2.8	0.131	0.001732 (.65)	0.0111 (6.0)	0.04637 (11.17)	0.97 (11.17)	11	11	17

Nomenclatura de la tabla: Z = Círcón, (código de laboratorio + número de cristales; sm = pequeño (80 mm aprox.); med = medio (100-120mm); pr = prismas euhedrales (1:2 - 1:3 relación de ancho / largo). Todas las fracciones de circones fueron desgastadas químicamente mediante la técnica de CA de Mattinson (2005). \*pico  $^{206}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}$ , otros con el pico  $^{205}\text{Pb}$ - $^{233}\text{U}$ - $^{235}\text{U}$  BSU-IB (MUN= muestra analizada en la Memorial University de Canadá). Ratio \* corregido para el fraccionamiento de masa (0,11 ± 0,02 % UMA Pb; 0,10 ± 0,02% UMA U), pico de contribución y analítica en blanco (2.12 pg Pb; 0.1 pg U). Las otras razones isotópicas también se corrigen para Pb común según el modelo de Stacey & Kramer (1975). Corr. Coef = coeficiente de error de correlación de las relaciones  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  y  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ . Datos reducidos con PbMacDat (Isachsen et al., 2007; [www.earth-time.org](http://www.earth-time.org)).



**Fig. 4.10:** Diagramas de concordia obtenidos mediante la técnica de ID-TIMS para las muestras. (a) Unidad volcano-sedimentaria y (b) Unidad ignimbrítica 1. Z representa las fracciones de circón analizadas en cada una de las muestras.

La datación de la muestra G-4 (unidad volcano-sedimentaria) fue particularmente difícil debido a la combinación de dos factores: por un lado, por la presencia de circones heredados, y por otro lado, por la baja concentración de Pb radiogénico (normalmente inferior a 1 ppm) combinada con el alto contenido en Pb común (entre 2 y 37 pg) (Tabla 2).

La abundante presencia de circones heredados en la muestra G-4 sugiere que esta andesita pudo haberse generado por la fusión parcial y/o contaminación con un protolito cortical con circones Paleozoicos y Proterozoicos. Además, la alta proporción de Pb común encontrada en los circones magmáticos de 75 Ma indicaría que estos cristales pudieron haberse formado a partir de un fundido con una cantidad anómala de Pb común. En principio, el Pb no entra dentro de la estructura cristalina del circón, siendo este hecho lo que facilita su datación por el método U-Pb (Parrish & McNicoll, 1992). Por esta razón, lo más plausible es atribuir el alto contenido en Pb común de los análisis a las inclusiones fluidas presentes en los circones. El hecho de que sean cristales de edades relativamente jóvenes y con un contenido bajo en U hace que estos cristales sean bastantes resistentes a la abrasión química, posibilitando que las inclusiones fluidas no se hayan lixiviado completamente.

#### **4.4.2 Unidad Ignimbrítica 1**

Esta muestra es muy pobre en circones de modo que solo se han podido realizar cuatro análisis (Tabla 2). Por ello, se seleccionaron los cristales más grandes (120  $\mu\text{m}$ ) para hacer análisis de mono-circón (análisis Z1 y Z4). Además se hicieron dos análisis de fracciones: la Z2 formada por dos circones euhedrales y la Z3 por siete fragmentos de circones prismáticos (Tabla 2).

La fracción Z3 es la única discordante definiendo la línea de mezcla (Z4-Z3), con una intercepción superior de edad Proterozoica (1Ga) (Fig. 4.10b). Los análisis Z1, Z2 y Z4 son concordantes. Los análisis Z1 y Z2 demuestran la presencia de circón de edad Ordovícico inferior (478 Ma). Por otro lado, el análisis del mono-circón Z4 mostró una edad concordante de  $11.15 \pm 0.02$  Ma. Este análisis (Z4) de circón tiene una relación de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de 57.7, reflejando una baja cantidad de Pb radiogénico.

Debido a la incertidumbre con la corrección del Pb común se ha preferido doblar el error de la edad concordante y considerar una edad de  $11.15 \pm 0.05$  Ma. Esta edad se considera como la mejor estimación de la edad de cristalización de la ignimbrítica 1.

#### 4.5 Estructura del área de Paguanta

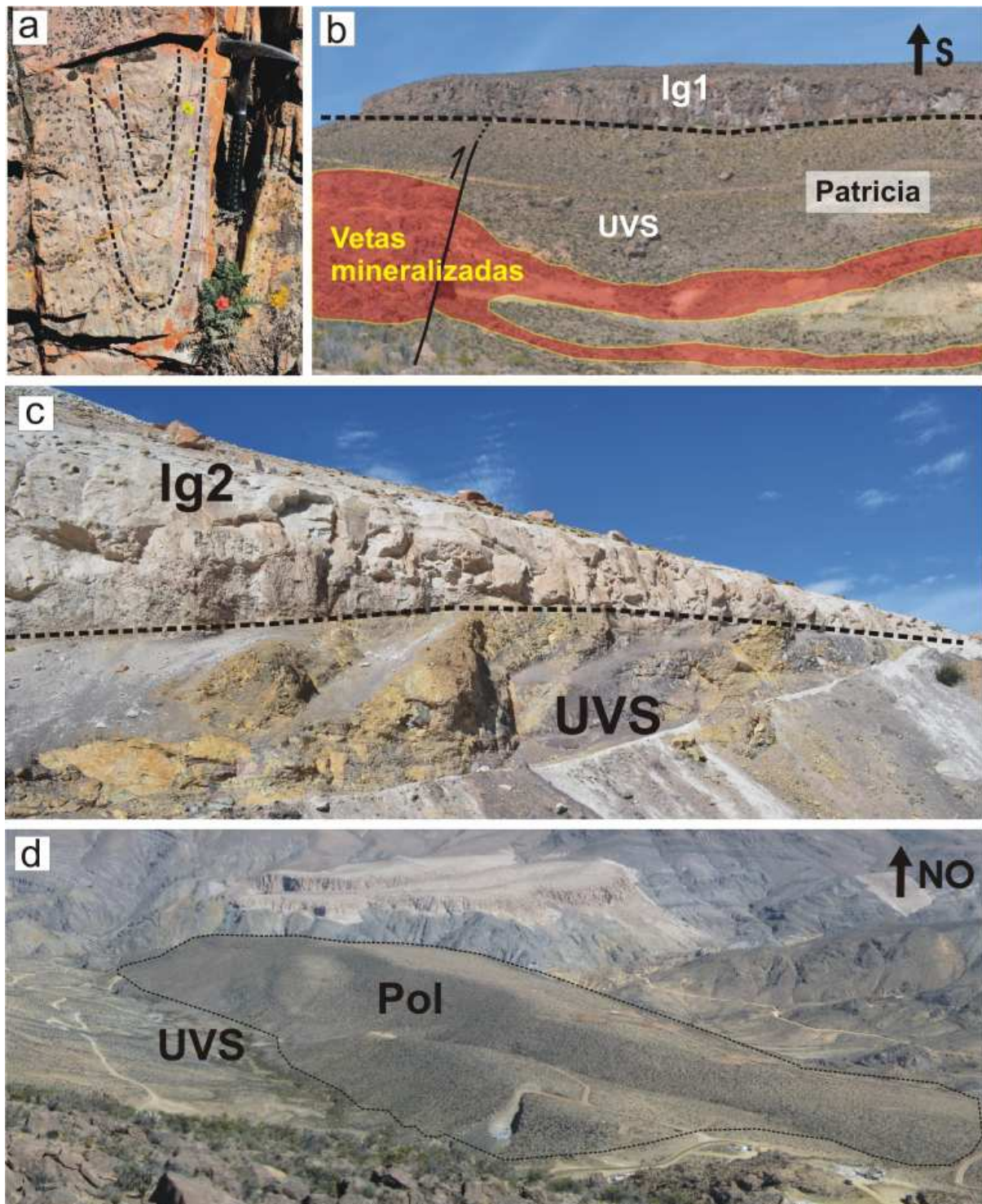
Las fallas y los pliegues presentes en el área de Paguanta afectan de diversas maneras a casi todas las unidades litológicas anteriormente descritas. Los pliegues están restringidos a las unidades más antiguas (la UMD y la UVS), mientras que las fallas afectan a todas las unidades consolidadas incluyendo a la ignimbrita 2. Sin embargo, las fallas que afectan a las unidades más antiguas son más abundantes y tienen mayores desplazamientos verticales.

La UMD se dispone como una estructura de tipo dúplex de desgarre, de dirección NO-SE en contacto con la UVS. Aparentemente, esta unidad está afectada por un mayor esfuerzo que la UVS como sugiere la presencia de pliegues isoclinales (Fig. 4.11a) y el desarrollo de clivaje por presión muy penetrativo en las lutitas basales.

En la UVS se encuentran encajadas las vetas mineralizadas de Patricia (Fig. 4.4 y 4.11b). Esta unidad está plegada y fracturada, dando lugar a la formación de pliegues asimétricos, tanto sinclinales como anticlinales, de orientación NO. Estos pliegues están asociados con fallas de desgarre sinistral de alto ángulo de orientación N10-30°. Las fallas Riedel asociadas a estas fallas de desgarre tienen una orientación N50-70°. Las fallas inversas de alto ángulo (N10-30°) han suprimido comúnmente una gran parte de los flancos cortos de los anticlinales, mientras que los sinclinales muestran geometrías en caja más amplias, sugiriendo que estas fallas son de propagación y que evolucionaron para formar cabalgamientos (Fischer et al., 1992).

A pesar de que a escala regional las estructuras generalmente vergen hacia el oeste (Pinto et al., 2004; Victor et al., 2004; Farías et al., 2005), los pliegues y cabalgamientos en el área de Paguanta tienen vergencias tanto al SO como al NO lo que sugiere la existencia de estructuras en flor a todas las escalas. Al NO del Proyecto Paguanta, los pliegues y las fallas de orientación NNO tienen vergencias al SO (Fig. 4.3 y 4.4).

Las dos unidades de ignimbritas (Ig1 e Ig2) y la brecha poligénica sin consolidar generalmente se disponen como formaciones subhorizontales y discordantes sobre la UVS deformada (Fig. 4.11b y d). Ambas unidades ignimbríticas están normalmente afectadas por fallas de pequeño salto vertical (decamétrico en la Ig1 y métrico en la Ig 2) las cuales provocan localmente fenómenos de basculamiento.



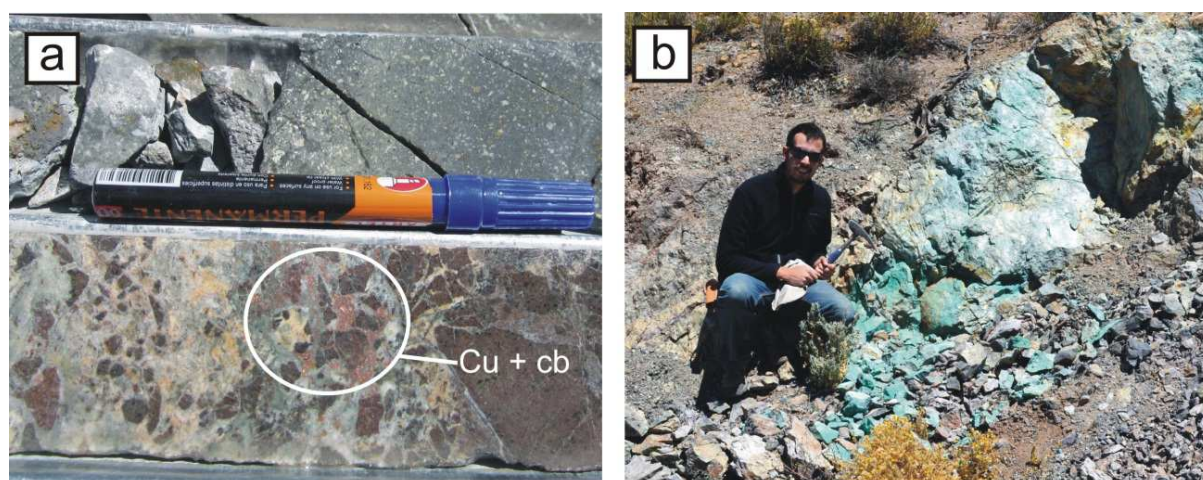
**Fig. 4.11** (a) Pliegues isoclinales en las cuarcitas de la unidad marino-detrítica, (b) Vista general del área de Patricia con las vetas mineralizadas encajadas en la UVS y la unidad Ig1 situada de manera discordante sobre esta, (c) Unidad Ig2 situada de manera discordante sobre la UVS, y (d) Brecha poligénica no consolidada (Pol), situada de manera discordante sobre la UVS en el área de Patricia. UVS = unidad volcano-sedimentaria, Ig1 = Ignimbrita 1, Ig2 = Ignimbrita2, Pol = brecha poligénica.

## 4.6 Prospectos mineros

El Proyecto Minero Paguanta está constituido por 14 licencias de exploración que cubren un área total de 40 km<sup>2</sup>. Este consta de 3 zonas principales de exploración minera: **Patricia, Doris y La Rosa** (Fig. 4.3 y 4.4) siendo Patricia el área más explorada y donde se han desarrollado la mayor parte de la campaña de sondeos por ser el prospecto más interesante desde un punto de vista económico.

**4.6.1 Patricia - yacimiento de Zn-Pb-Ag:** se trata de un yacimiento económico de Zn-Pb-Ag que se desarrolla en forma de vetas subverticales encajadas en rocas volcánicas andesíticas alteradas pertenecientes a la UVS. Las vetas se han dividido en 4 sistemas principales (de mayor a menor tamaño): Catedral, Central, Campamento y Carlos. La mineralogía observada en las vetas está formada principalmente por pirita, esfalerita, galena y diferentes sulfosales de Ag. Los recursos estimados son de 4.53 Mt con leyes de 3.7% Zn, 1.3% Pb, 83 g/t de Ag y 0.2 g/t de Au, a una ley de corte del 2% en Zn (junio de 2012, [www.herenciaresources.com](http://www.herenciaresources.com)). Esta mineralización se describirá de manera exhaustiva en el capítulo 5 (*Ver Capítulo 5: Yacimiento de Zn-Pb-Ag de Patricia*).

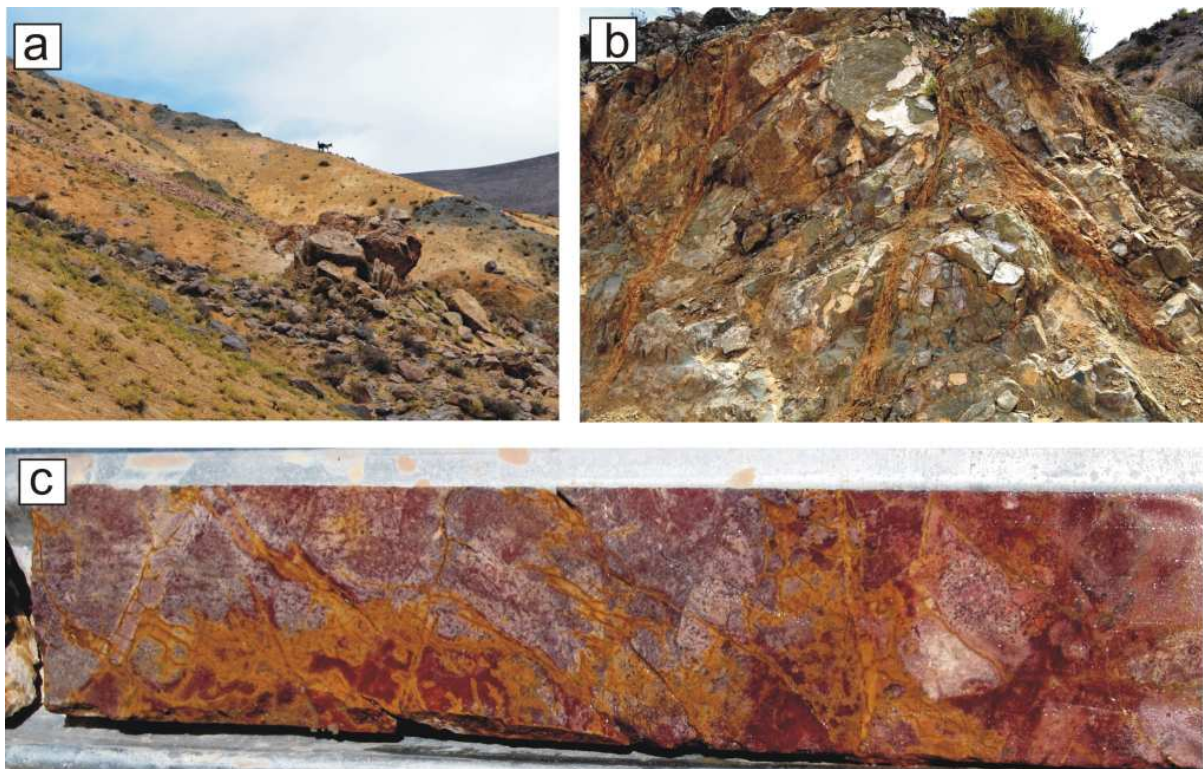
**4.6.2 Doris - prospecto de Cu-Ag:** este prospecto tiene aproximadamente 2.5 km<sup>2</sup> de extensión y se localiza al NNE de Patricia. Se caracteriza por ser una zona con abundantes fracturas rellenas de minerales secundarios de Cu, principalmente crisocola ( $(Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot n \cdot (H_2O)$ ) y malaquita ( $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ ) (Roel et al., 2013) (Fig. 4.12a-b). La compañía Herencia Resources ha realizado un total de 10 sondeos de exploración identificándose algunos niveles con enriquecimientos de hasta 2.5 % de Cu y 50 g/t de Ag.



**Fig. 4.12:** Prospecto de Doris: (a) Sección de un sondeo con brechas rellenas de Cu nativo y carbonatos (cb), (b) Exposición en superficie de minerales secundarios de Cu, fundamentalmente malaquita y crisocola, tapizando fracturas.

La mineralización de Doris se divide en tres tipos (Roel et al., 2013): 1) primaria, formada por calcopirita, pirita, acantita ( $Ag_2S$ ), esfalerita y galena; 2) de enriquecimiento supergénico, compuesta por calcosina ( $Cu_2S$ ), bornita ( $Cu_5FeS_4$ ), jalpaita ( $Ag_3CuS_2$ ) y estromeyerita ( $AgCuS$ ), y 3) de oxidación, compuesta por Cu nativo, crisocola, malaquita, yodargirita ( $AgI$ ), barita y cerusita ( $PbCO_3$ ). La mineralización aparece tanto disseminada en la roca de caja o rellenando pequeñas y numerosas vetillas de tamaño milimétrico.

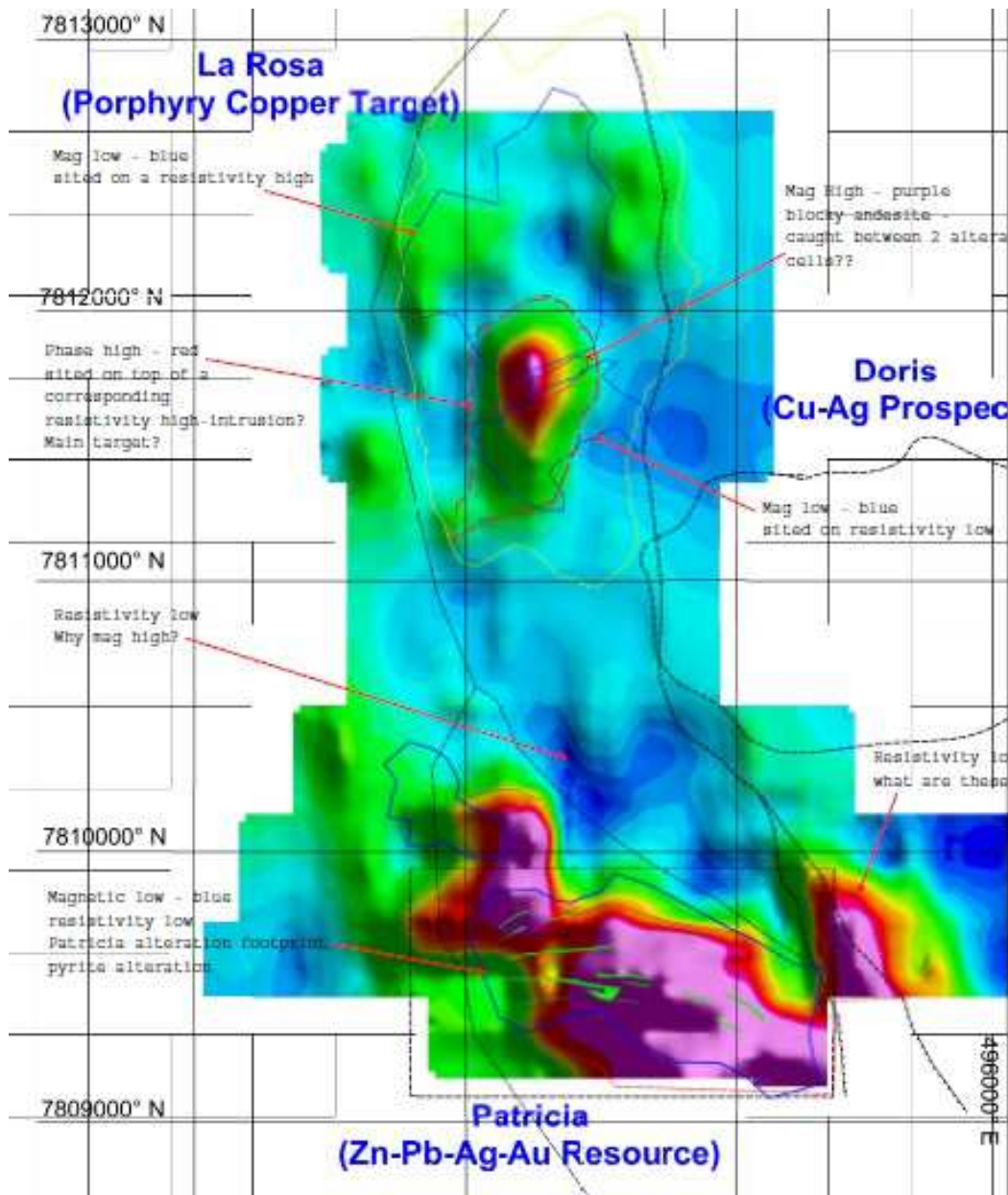
**4.6.3 La Rosa:** el prospecto está ubicado al norte de Patricia, tiene una extensión aproximada de 3 km<sup>2</sup> (Fig. 4.3 y 4.4) y se caracteriza por la presencia en superficie de alteración argílica que en ocasiones llega a ser pervasiva (Fig. 4.13a-b). La extensión de La Rosa se ha definido gracias a la presencia de una anomalía geofísica significativa obtenida mediante gravimetría aérea (Fig. 4.14).



**Fig. 4.13:** Prospecto de La Rosa: (a) Coloración amarilla de las rocas volcánicas en el área de La Rosa, típica de alteración argílica, (b) Presencia de fracturas rellenas con minerales de alteración fundamentalmente argílica, y (c) Sección de un sondeo donde se observa el alto grado de alteración y gosanzación presente en las rocas volcánicas.

Las rocas alteradas presentan contenidos anormalmente altos de Pb (0.41 %), Zn (1.06 %), Cu (0.04 %), Au (0.22 g/t) y Ag (15.6 g/t). Los límites en superficie del prospecto de La Rosa están definidos por el grado de alteración observado en superficie. Los contactos este y oeste están definidos por dos fallas de orientación NNO-SSE (Fig. 4.4 y 4.5). La litología predominante en La Rosa está compuesta

principalmente por rocas andesíticas con un grado alto de alteración y fracturación (Fig. 4.13c). La observación de muestras de sondeos ha revelado que la mineralogía de mena consiste principalmente en pirita, lo cual es consistente con el alto grado de alteración supergénica observado en la roca encajante.



**Fig. 4.14:** Mapa de anomalías geofísicas y electromagnéticas del Proyecto Minero Paguanta donde se observan las anomalías asociadas a los prospectos de Patricia y La Rosa (tomado de Herencia Resources, [www.herenciaresources.com](http://www.herenciaresources.com))

## **CAPÍTULO 5**

*El yacimiento de Zn-Pb-Ag de Patricia*

## **Capítulo 5: Yacimiento de Zn-Pb-Ag de Patricia**

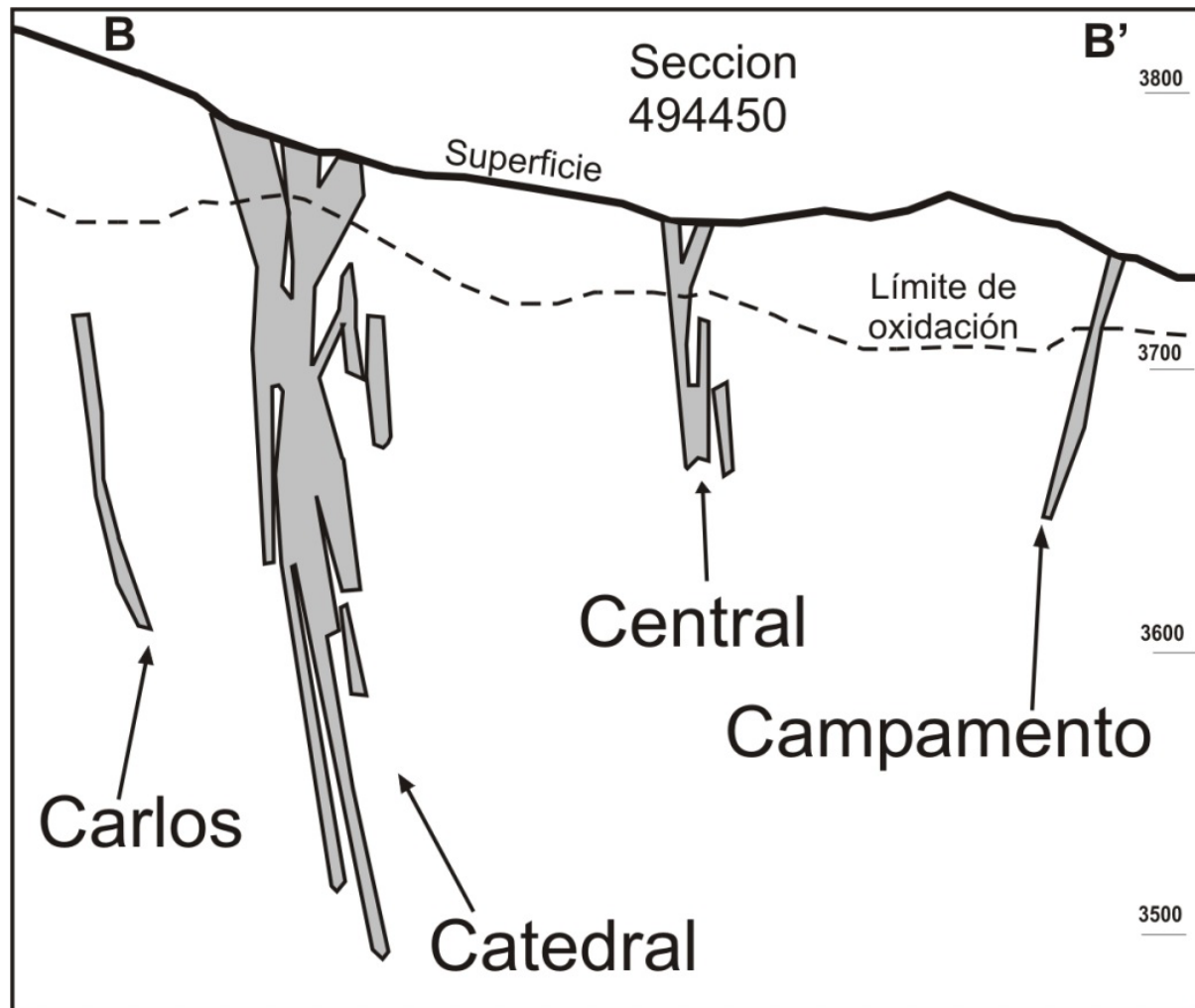
La mineralización de Patricia es, en la actualidad, el único yacimiento económico dentro del Proyecto Minero Paguanta. La extensa campaña de exploración llevada a cabo en Patricia ha permitido que se pueda llevar a cabo una amplia caracterización de la mineralización como la que se presenta en esta Tesis Doctoral. En este capítulo se incluye una descripción detallada de las principales características estructurales, mineralógicas y geoquímicas de la mineralización, así como un estudio de inclusiones fluidas e isótopos estables (S, H y O) de diferentes minerales presentes en las vetas mineralizadas.

### **5.1 Estructura del yacimiento**

La mineralización de Zn-Pb-Ag de Patricia aparece en forma de un sistema de vetas paralelas denominadas, de norte a sur, Campamento, Central, Catedral y Carlos (Fig. 5.1 y 5.2). El término veta, en este caso, se refiere a una zona intensamente mineralizada en relación con un importante desarrollo de estructuras en stockwork y vetiformes. Las vetas tienen una dirección fundamentalmente E-O y buzamientos subverticales (Fig. 5.1). En las zonas terminales del sistema, las vetas pasan a tener una dirección ONO-ESE (en el este), y una dirección NNE-SSO (en el oeste) (Fig. 5.2).

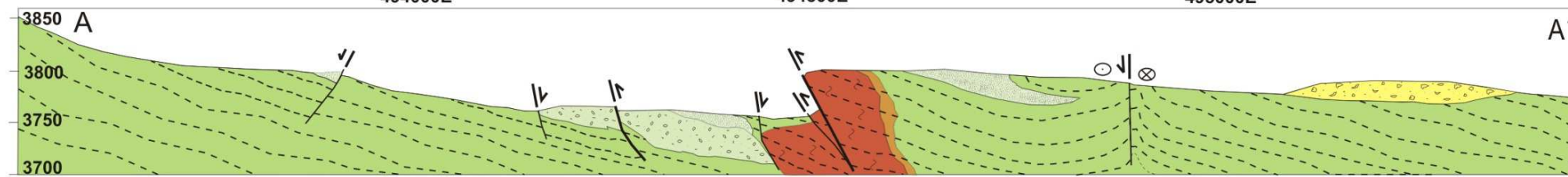
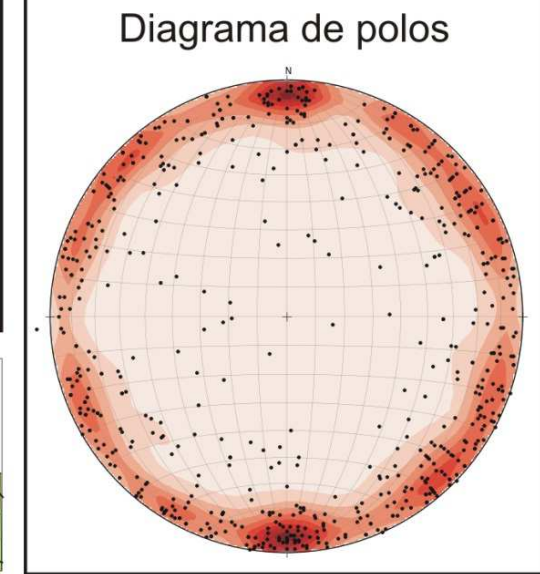
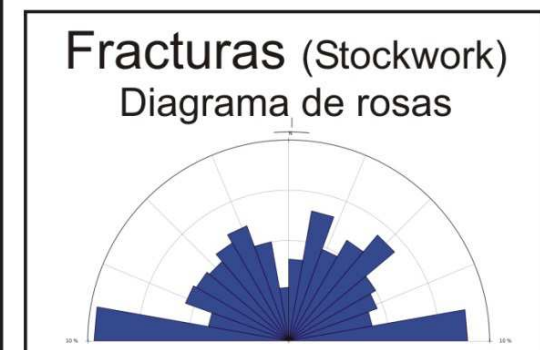
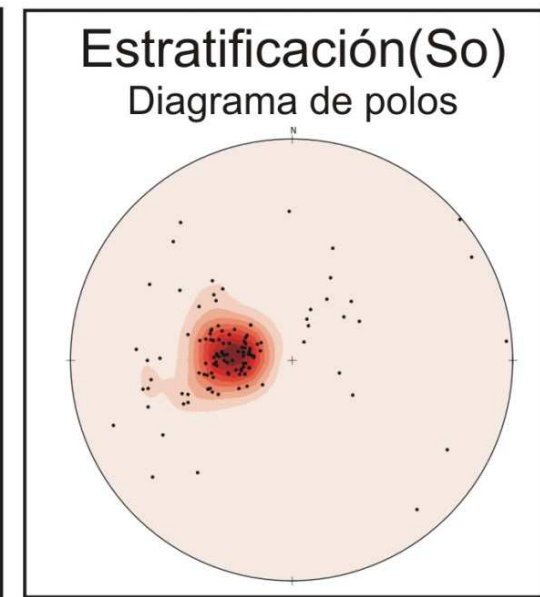
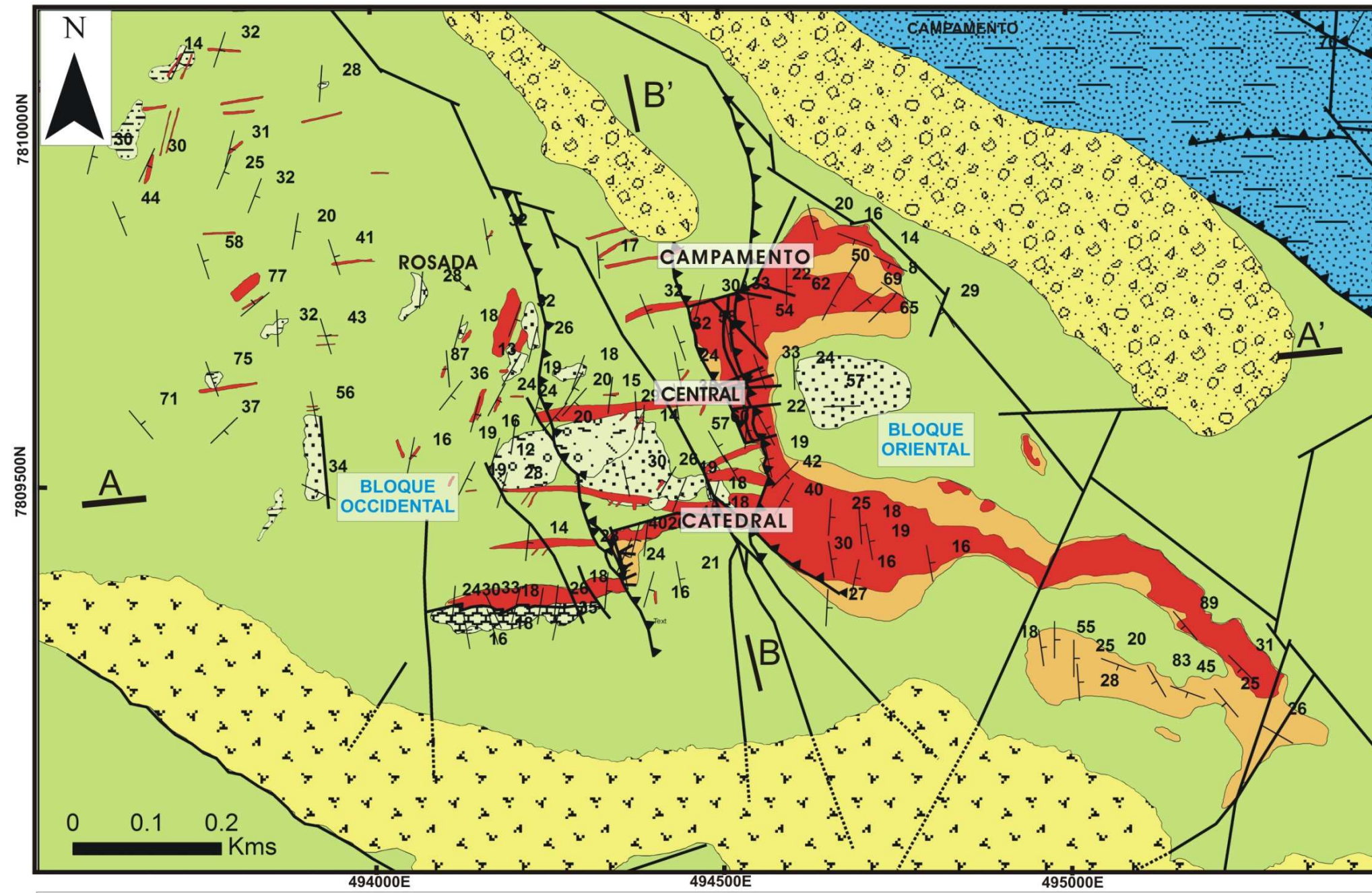
Las vetas mineralizadas encajan en la unidad volcano-sedimentaria (UVS), formada principalmente por brechas tobáceas de naturaleza andesítica y, en menor proporción, por tobas conglomeráticas, tobas de lapilli, cineritas y lavas vacuolares (Fig. 5.2). En el área de Patricia, la UVS se caracteriza por direcciones de estratificación (So) que oscilan entre NO-SE, N-S y NE-SO, y buzamientos entre 15° y 35° hacia el ENE o ESE (Fig. 5.2: diagrama de polos "So"). Además, aparece una estructura sinclinal amplia (escala hectométrica) en la UVS con eje N-S y buzamiento hacia el S (Fig. 5.2: sección A-A'), la cual es cortada transversalmente por las vetas mineralizadas.

A escala de yacimiento, la zona donde se concentran las vetas mineralizadas está afectada por un conjunto de fallas, de dirección NNO-SSE y buzamientos al E superiores a 65°, las cuales podrían ser simultáneas o posteriores a la mineralización. Estas fallas dividen el área mineralizada en 2 bloques: bloque occidental y bloque oriental (Fig. 5.2). Una de estas fallas está parcialmente expuesta a lo largo de un escarpe situado cerca del campamento minero (Fig. 5.3, 5.4 y 5.5). Los indicadores cinemáticos observados en esta falla, tales como el buzamiento del plano de falla, las estrías subverticales y los escalones en las fibras del plano de falla, indican un movimiento inverso, levantando el bloque oriental sobre el occidental (Fig. 5.5).



**Fig. 5.1:** Corte esquemático transversal B-B' (indicado en la figura 5.2) mostrando la disposición en profundidad de las diferentes vetas que comprenden la mineralización de Zn-Pb-Ag de Patricia. Tanto el límite de oxidación como la extensión en profundidad de vetas se han establecido conforme a la información obtenida de los diferentes sondeos realizados por la compañía minera. La geometría rectilínea de los límites de los cuerpos mineralizados está basada en criterios económicos y representa zonas con leyes superiores al 1% de Zn y/o Pb (Modificado de [www.herenciaresources.com](http://www.herenciaresources.com)).

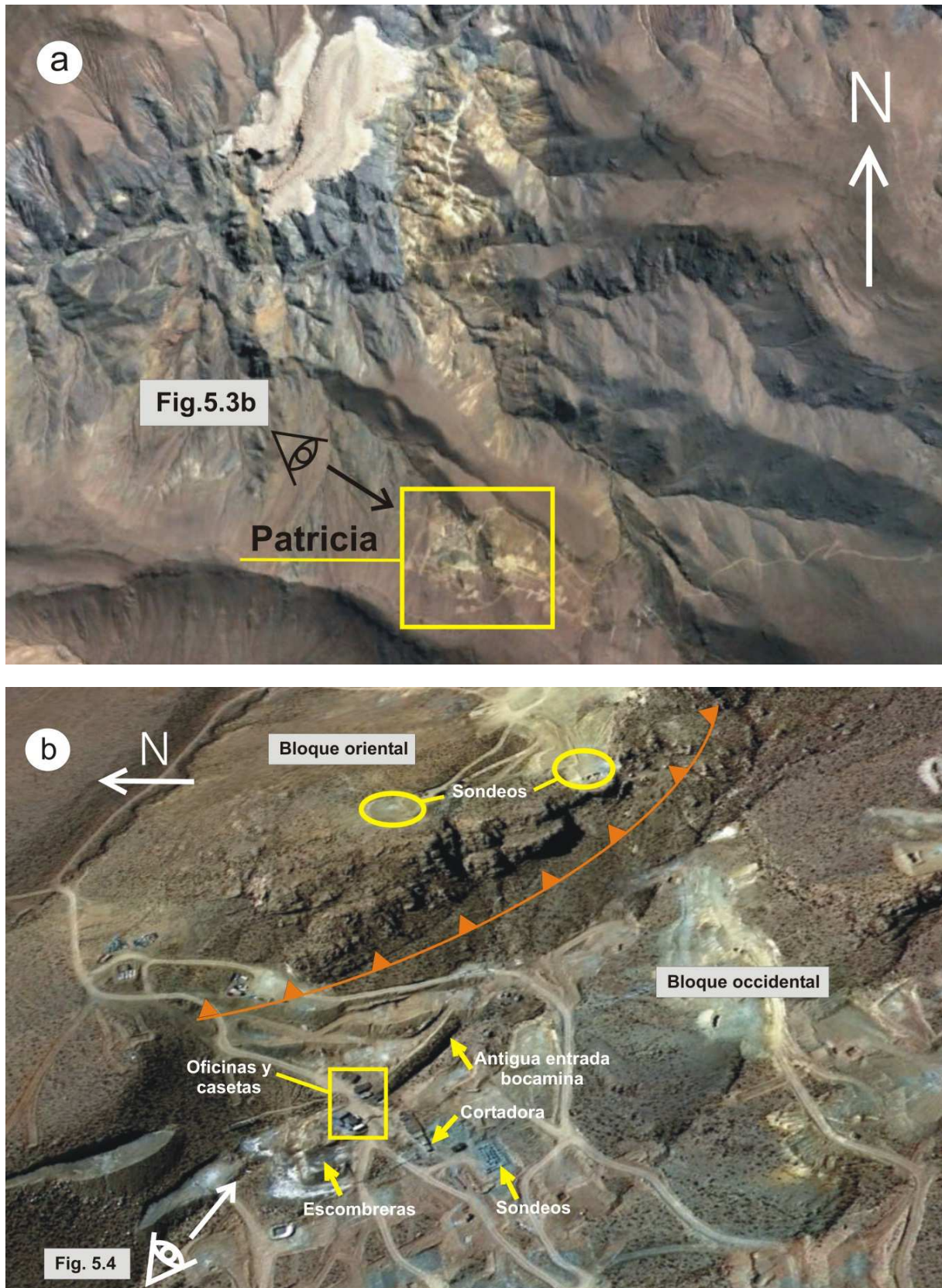
En el bloque oriental los espesores de los sistemas de vetas oscilan entre 1 y 100 metros en la veta Catedral, y entre 1 y 15 metros en las vetas Campamento y Central. En el bloque occidental, el espesor de las vetas oscila entre 30 cm y 5 m para las vetas Central y Campamento, y entre 1 y 5 m para la veta Catedral. En cuanto a la longitud total de las vetas, se observa que en superficie, la veta Catedral tiene una continuidad de más de 800m, mientras que las vetas Central y Campamento tienen aproximadamente 400m de longitud. La veta Carlos no aflora y sólo se conoce su existencia por los sondeos de exploración. Por lo tanto, se puede concluir que en el bloque oriental del yacimiento, las vetas están más desarrolladas que en el bloque occidental, no siendo extraño que las antiguas labores mineras desarrolladas a finales del siglo XIX se hayan concentrado en este sector del yacimiento así como las actuales actividades de exploración (Fig. 5.2).



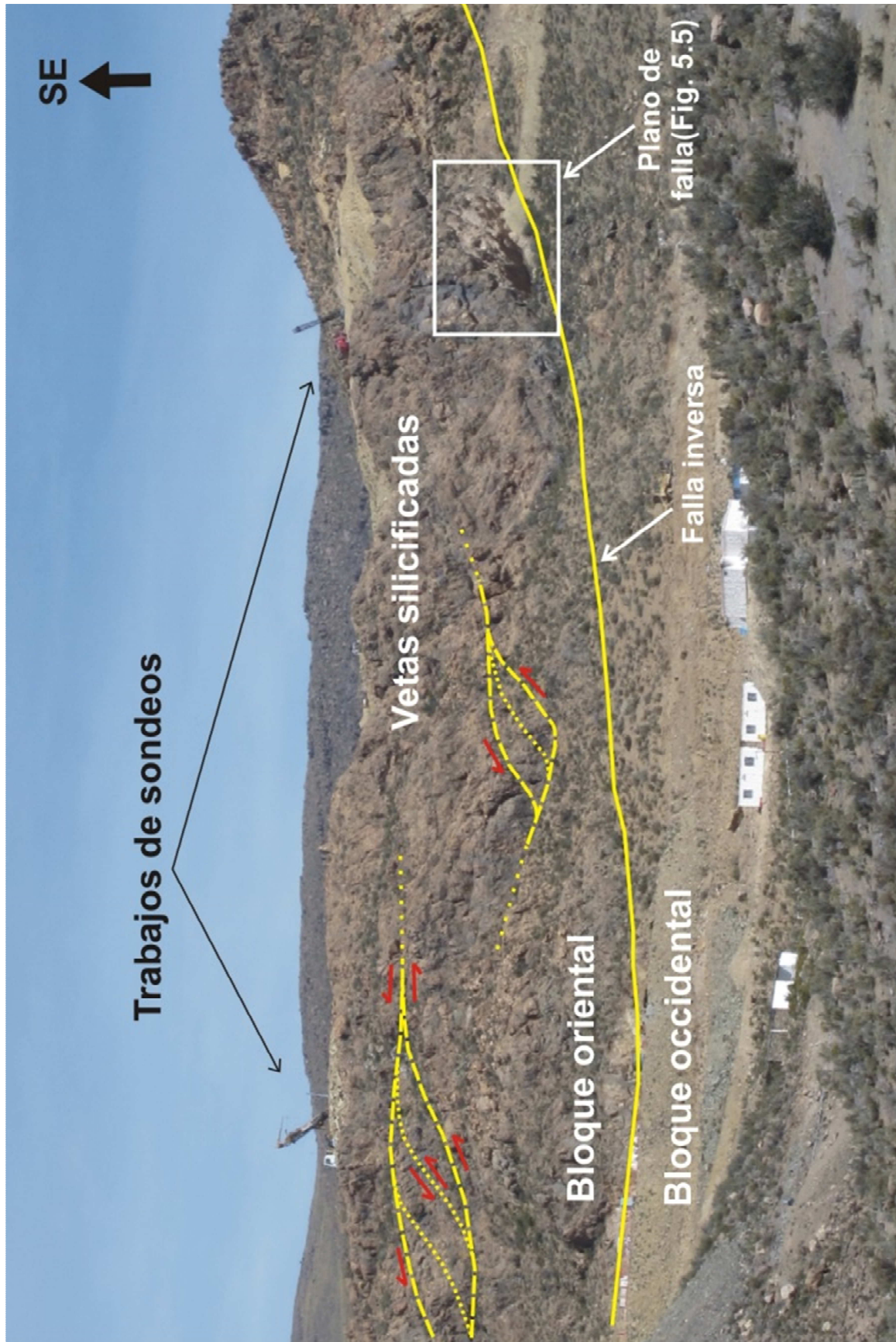
<b>Unidades de Pre-Mineralización</b> <b>-Unidad Marino-detrítica</b> Cuarciarenita lutitas y areniscas	<b>-Unidad Volcano-Sedimentaria (Andesítica)</b> Cineritas Lava vesicular Toba conglomerática Toba de lapilli Brecha tobácea	<b>Área mineralizada</b> Veta / Stockwork Halo de silicificación	<b>Unidades de Post-Mineralización</b> Brecha Poligénica Ignimbrita 1	<b>Estructuras</b> Falla inversa Falla normal Falla inferida Dirección/buzamiento
---	---	--	---	---

Fig. 5.2: Mapa geológico detallado y sección transversal (A-A') del yacimiento de Patricia. En el lado derecho del mapa se muestran 3 gráficos (diagramas de polos y de rosas), con medidas de estratificación de la unidad volcánico-sedimentaria y medidas de las fracturas del stockwork (bloque oriental). Además, en el mapa se representan las orientaciones y buzamientos de la So medidas en el área de Patricia. La sección transversal B-B' está representada en la fig. 5.1





**Fig. 5.3:** (a) Imagen de la ubicación de yacimiento de Patricia (recuadro amarillo) dentro del área del Proyecto Minero Paguanta mostrando la orientación de la imagen de la figura 5.3b, (b) Imagen de satélite de Patricia donde se observa la traza de la falla inversa (color naranja) que divide al depósito en dos bloques, oriental y occidental. Además, se ha señalado la posición desde donde está tomada la imagen de la **figura 5.4**.



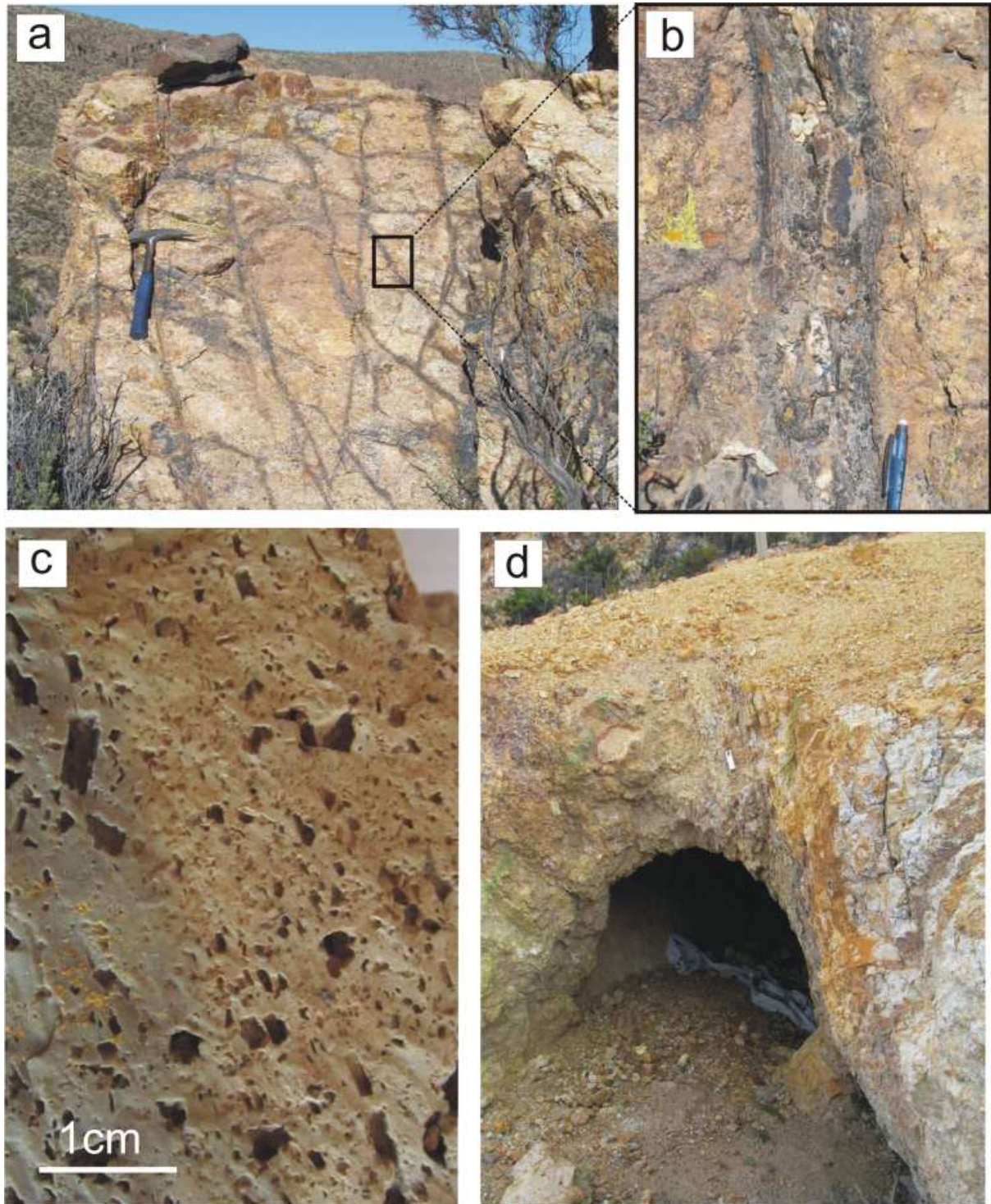
**Fig. 5.4:** Fotografía mostrando la falla inversa que divide el depósito en bloque oriental (levantado) y occidental. Además se han dibujado dos ejemplos de estructuras sigmoidales de desgarre sinistral sobre el bloque oriental.



**Fig. 5.5:** Detalle del escarpe principal de una de las fallas de orientación NNO que divide el yacimiento de Patricia en dos bloques (oriental y occidental). En el plano de falla se observan estrías subverticales y escalones de falla que indican un movimiento inverso de la falla.

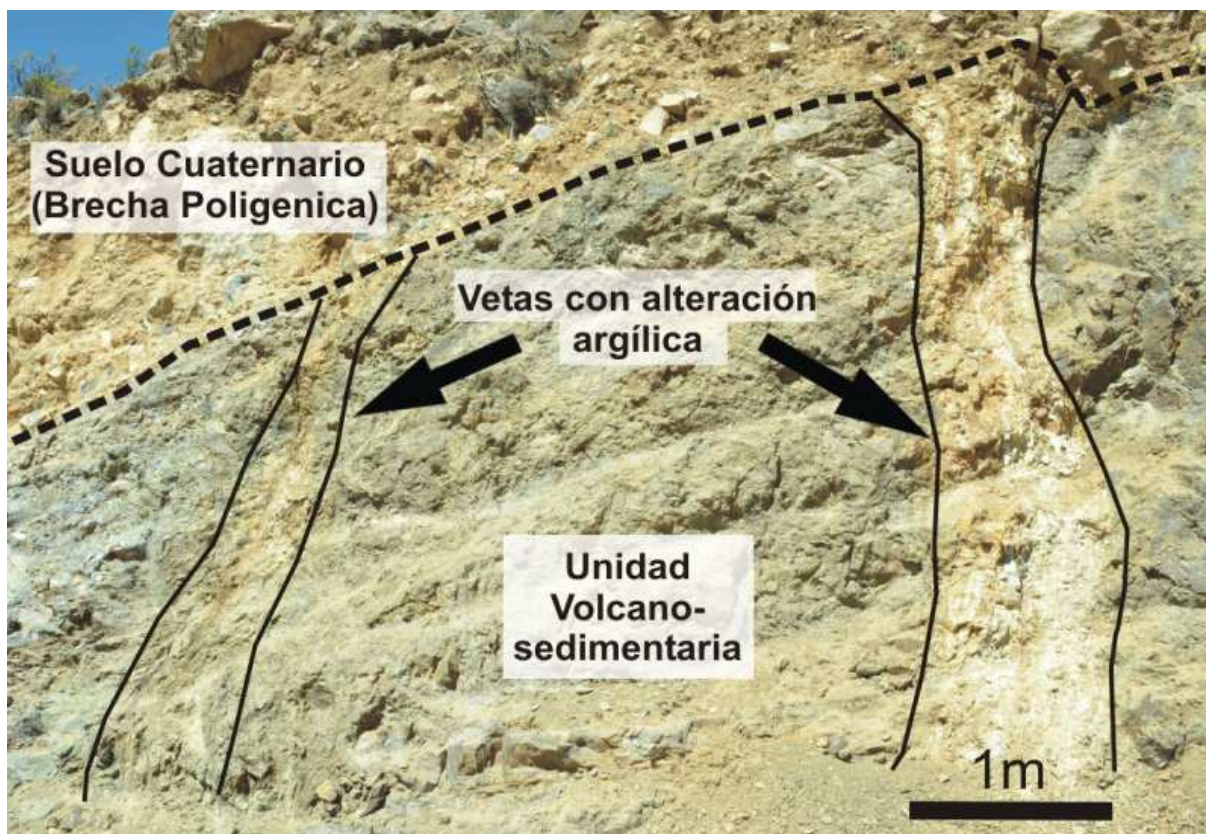
En superficie, el bloque oriental se caracteriza por el importante desarrollo de un stockwork (Fig. 5.6a), formado por una densa red de fracturas rellenas de cuarzo y óxidos de Fe y Mn, con espesores que oscilan generalmente entre 1 y 10 cm (Fig. 5.6b). La orientación de estas fracturas ha sido representada en un diagrama de rosas, mientras que los datos de dirección y buzamiento se han proyectado en un diagrama de polos (Fig. 5.2). Estos diagramas indican que las fracturas de dirección E-O son las más numerosas, aunque las fracturas de dirección NE y SE también tienen un desarrollo significativo. En todos los casos, los buzamientos son mayoritariamente subverticales.

Por lo que se refiere a espesores, las fracturas E-O son también las que tienen mayor potencia. Además, las rocas volcánicas encajantes del stockwork muestran un alto grado de silicificación, con desarrollo local de texturas de tipo “vuggy silica” (Fig. 5.6c), y alteración argílica con gossan de limonita y goethita (Fig. 5.6d).



**Fig. 5.6:** Detalle de las vetas mineralizadas en el bloque oriental. (a) Rocas silicificadas y stockwork en el área de la veta Catedral. Obsérvese la abundante presencia de vetillas oxidadas, (b) Detalle de una veta oxidada rellena de cuarzo y óxidos de Fe y Mn, en el área de veta Catedral, (c) Detalle de las texturas vuggy silica observadas en algunas áreas del stockwork, y (d) Túnel secundario de las antiguas labores mineras con presencia de rocas volcánicas con alteración argílica.

En el bloque occidental, el sistema de vetas mineralizadas está menos desarrollado tanto en superficie como en profundidad con respecto al bloque oriental. La manifestación superficial de las principales vetas mineralizadas en este bloque se caracteriza por la presencia de vetas rellenas de minerales supergénicos de carácter argílico y óxidos de Fe/Mn (Fig. 5.7 y 5.8). En este bloque, la alteración típica observada en las rocas encajantes de las vetas (UVS) es de tipo propilítico (Fig. 5.7), mientras que la presencia de rocas silicificadas es muy escasa y se limita a algunas partes de la veta Catedral. Además, se ha observado la presencia de sílice amorfa, sílice criptocristalina (Fig. 5.9) y jasperoides (Fig. 5.10). Además de los sistemas de vetas definidos anteriormente, en el extremo oeste del bloque occidental aparece una veta sin mineralización de sulfuros, rellena con minerales típicos de alteración argílica. Esta veta de orientación NNE, buzamiento subvertical y aproximadamente 10 metros de espesor es conocida con el nombre de veta Rosada (Fig. 5.2). Se considera parte del límite occidental del sistema de vetas mineralizadas de Patricia. Hacia el oeste de la veta Rosada se extiende una zona donde aparecen multitud de pequeñas vetas (espesores entre 10 y 40 cm) alteradas, sin mineralización de sulfuros y frecuentemente rellenas de sílice criptocristalina y jasperoides (Fig. 5.2). En el extremo este del bloque oriental del yacimiento de Patricia, la ausencia de afloramientos y la complejidad estructural del sistema no han hecho posible definir un límite claro de las vetas mineralizadas.



**Fig. 5.7:** Detalle de las vetas mineralizadas en el bloque occidental donde se observan vetas rellenas con minerales típicos de alteración argílica, sin mineralización de sulfuros, encajados en la UVS. Obsérvese los colores verdosos de la UVS, típicos de la alteración propilítica.



**Fig. 5.8:** Aspecto en superficie de la intensa alteración argílica en el área de la veta Central en el bloque occidental del yacimiento.



**Fig. 5.9:** Sílice criptocristalina localizada *in situ* en la superficie de las vetas en el bloque occidental.



**Fig. 5.10:** Jasperoides localizados *in situ* en la superficie de las vetas en el bloque occidental.

## 5.2 Roca encajante y alteración hidrotermal

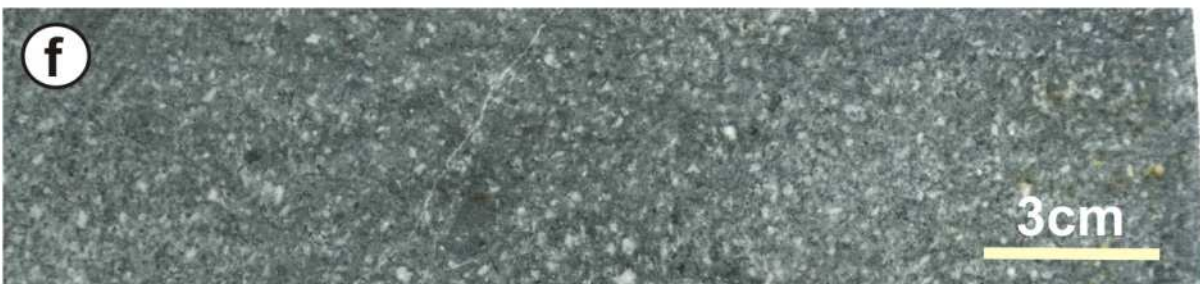
Las rocas encajantes de la mineralización de Patricia están formadas principalmente por brechas y tobas de composición andesítica, traqui-andesítica y dacítica, pertenecientes a la unidad volcano-sedimentaria (UVS) (Fig. 4.6). Los fragmentos que componen las brechas son de composición andesítica, con tamaños muy heterogéneos, colores grises, verdosos y rojizos (Fig. 5.11a-d). Las tobas presentan texturas homogéneas (escasa presencia de fragmentos), colores grisáceos y son principalmente de composición andesítica (Fig. 5.11e-f). Tanto las brechas como las tobas están afectadas por una alteración hidrotermal regional de tipo propilítico, a la que localmente se superpone la alteración de tipo sericítico asociada a la mineralización de Patricia.

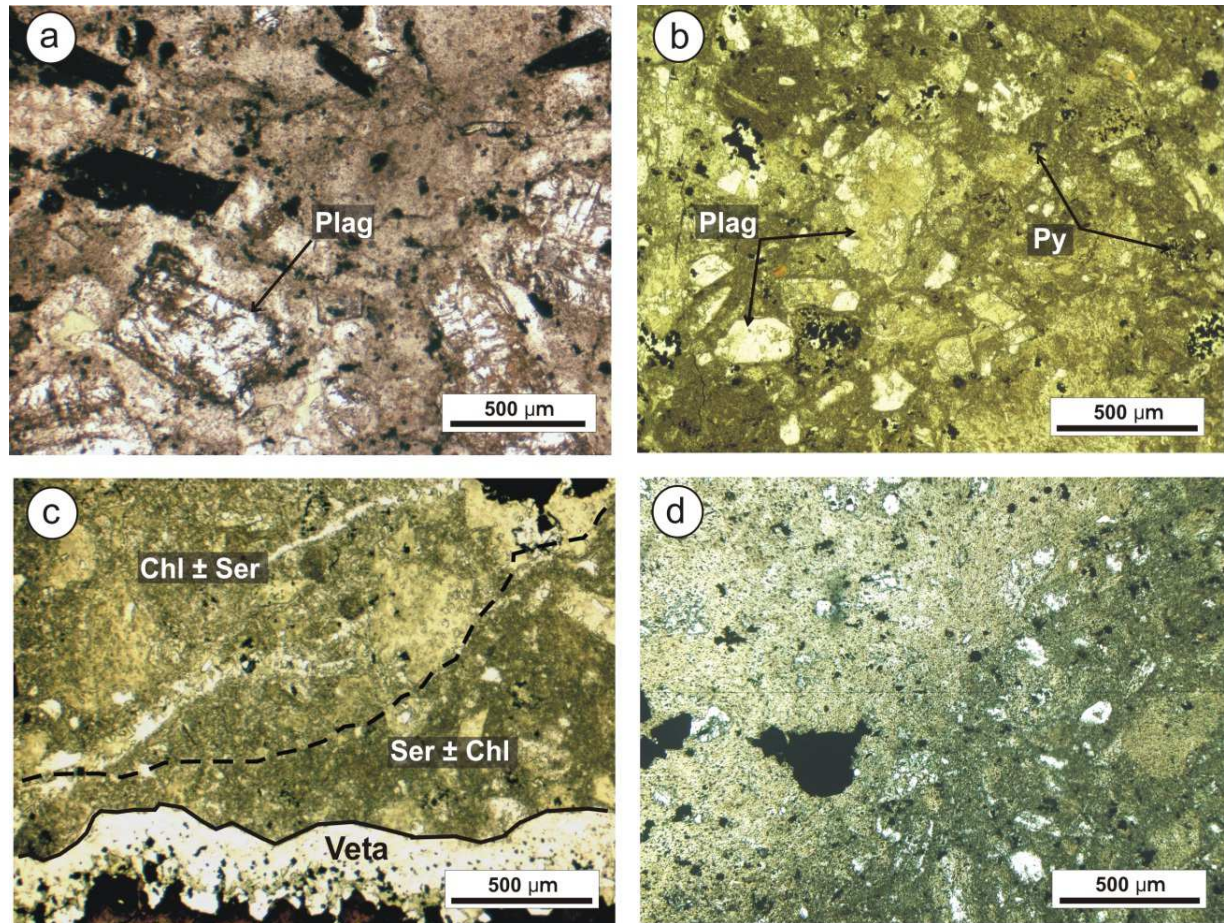
En la mayoría de las muestras analizadas, la superposición de alteraciones y su intensidad enmascaran la mineralogía original de la roca. Sin embargo, en algunas muestras con menor grado de alteración, se han podido reconocer algunas de las características mineralógicas y texturales originales. En estas muestras se observa que la roca encajante tuvo una textura porfídica bimodal, caracterizada por fenocristales de plagioclasas, cristales de cuarzo y cantidades menores de minerales ferromagnesianos. Estos fenocristales de plagioclasas están ahora completamente pseudomorfizados por nuevos minerales como sericita y/o clorita (Fig. 5.12a-b). En las proximidades de las vetas mineralizadas (Fig. 5.12c), se observan salbandas de alteración que han borrado la textura de la roca original (Fig. 5.12d).

El primer evento de alteración hidrotermal que ha afectado a la UVS es la alteración regional de tipo propilítico, el cual da lugar a unos distintivos colores verdosos como resultado de la completa transformación de minerales máficos (piroxenos) y plagioclasas en clorita (principalmente de tipo chamosita) junto con la formación minoritaria de pirita. Los análisis mediante microsonda electrónica muestran que la clorita presenta variaciones en el contenido de FeO entre 24 y 39 % en peso (Tabla 3). El MgO varía entre 1.8 y 12.6 % en peso. El contenido en MnO también es variable, normalmente superior al 2 % en peso y con valores de hasta 5.3 % en peso. El  $Al_2O_3$  y el  $SiO_2$  presentan menores variaciones: el  $Al_2O_3$  suele oscilar entre 20 y 23 % en peso, mientras que el  $SiO_2$  varía entre 23 y 25 % en peso. La pirita aparecen como diseminaciones de cristales euhedrales y/o subhedrales (0.5-3 mm) (Fig. 5.13a-b).

---

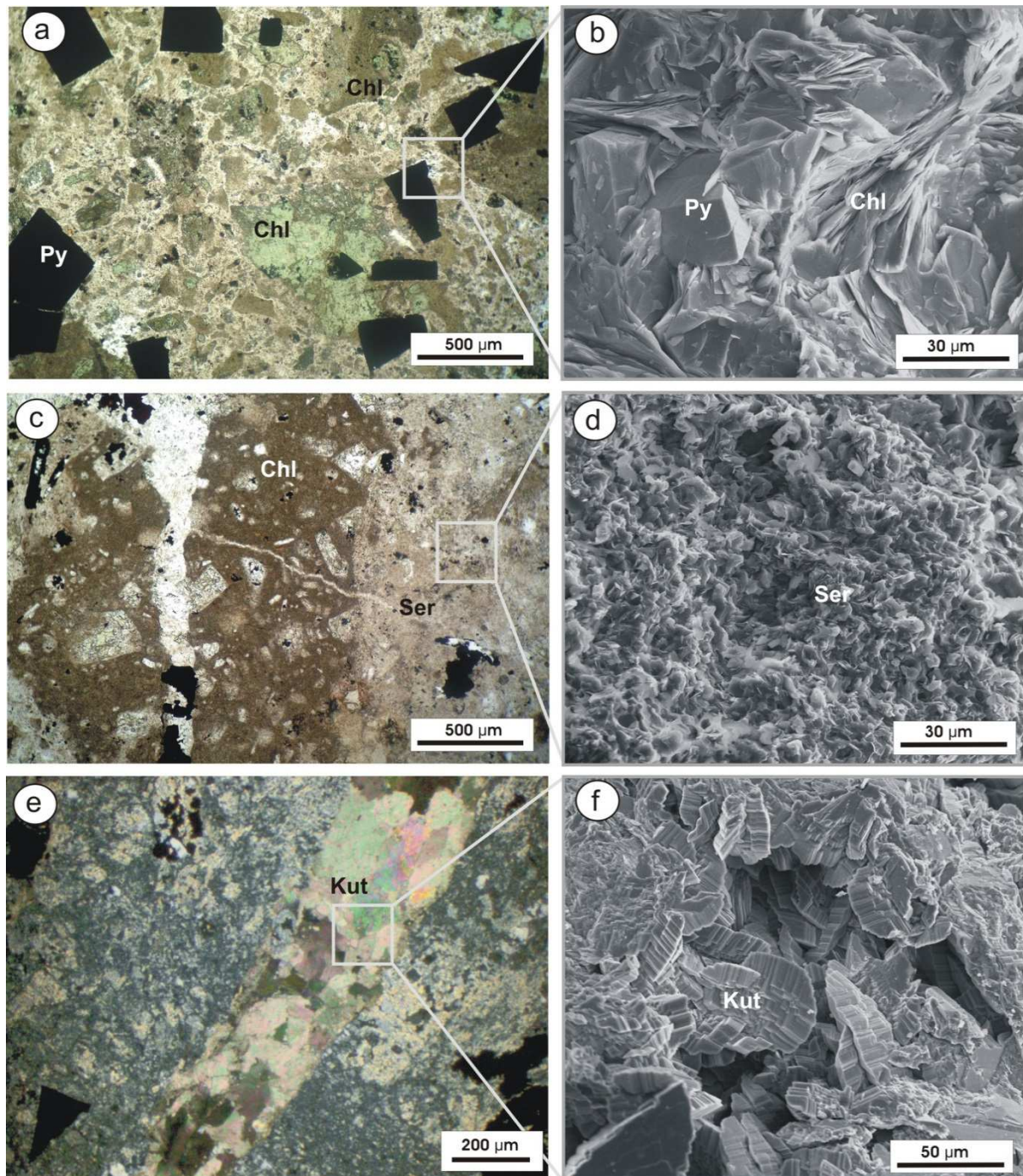
→**Fig. 5.11:** Secciones de diferentes sondeos mostrando la unidad volcano-sedimentaria donde encajan las vetas mineralizadas: (a-d) brechas andesíticas, (e-f) tobas andesíticas.





**Fig. 5.12:** Fotografías de microscopio óptico de luz transmitida (nicoles paralelos) de muestras de la UVS: (a y b) Muestras afectadas por alteración propilítica (colores marrones verdosos) que conservan parcialmente la textura ígnea de la roca volcánica. Se observan relictos de plagioclasas pseudomorfizadas y pirita diseminada (c) Veta con salbandas de alteración compuestas por sericita y clorita y (d) Muestra donde se observa la transición entre una zona afectada por un grado menor de alteración con relictos de fenocristales (a la derecha), con otra completamente alterada donde no se reconoce ninguna textural original (a la izquierda). Abreviaturas: Plag = Plagioclasa; Py = Pirita; Chl = Clorita; Ser = Sericita.

De manera parcialmente superpuesta a la alteración regional de tipo propilítico y asociada a la formación de las vetas mineralizadas aparece la alteración de tipo sericítico o seritización (Figs. 5.12c-d y 5.13c-d). Esta alteración forma salbandas en las vetas cuya composición obtenida mediante difractogramas de polvo está compuesta principalmente por clorita, micas, cuarzo y cantidades menores de sulfuros (pirita, arsenopirita, esfalerita y galena) (Tabla 4; Fig. 5.14). Los filosilicatos identificados mediante los difractogramas de agregados orientados corresponden al grupo de la clorita y de la mica/illita. Los análisis mediante microsonda electrónica muestran que la mica/illita presenta variaciones en el contenido de  $K_2O$  entre 8.6 y 9.3 % en peso y en  $FeO$ , entre 1 y 5.8 % en peso (Tabla 3). El contenido en  $Al_2O_3$  varía generalmente entre 31 y 33 % en peso, mientras que el  $SiO_2$  oscila entre 44 y 49 % en peso. La mica/illita tiene bajos contenidos en  $MgO$  y  $MnO$ , inferiores al 2 y 1 % en peso, respectivamente.



**Fig. 5.13:** (a) Fotografía de microscopio óptico de luz transmitida, con nicols paralelos, de una muestra con clorita (granos verdosos) y cristales euhedrales/subhedrales diseminados de pirita, (b) Microfotografía de SEM de electrones retrodispersados mostrando la alteración clorítica, (c) Fotografía de microscopio óptico de luz transmitida, con nicols paralelos, mostrando la alteración sericítica y clorítica, (d) Microfotografía de SEM de electrones retrodispersados de la alteración sericítica, (e) Fotografía de microscopio óptico de luz transmitida, con nicols cruzados, mostrando una fina veta de kutnohorita que intersecta la UVS, (f) Microfotografía de SEM de electrones retrodispersados mostrando la kutnohorita. Abreviaturas: Py = pirita, Chl = clorita, Ser = sericita, Kut = kutnohorita.

**Tabla 3:** Análisis representativos de microsonda electrónica de los minerales de alteración presentes en la UVS.

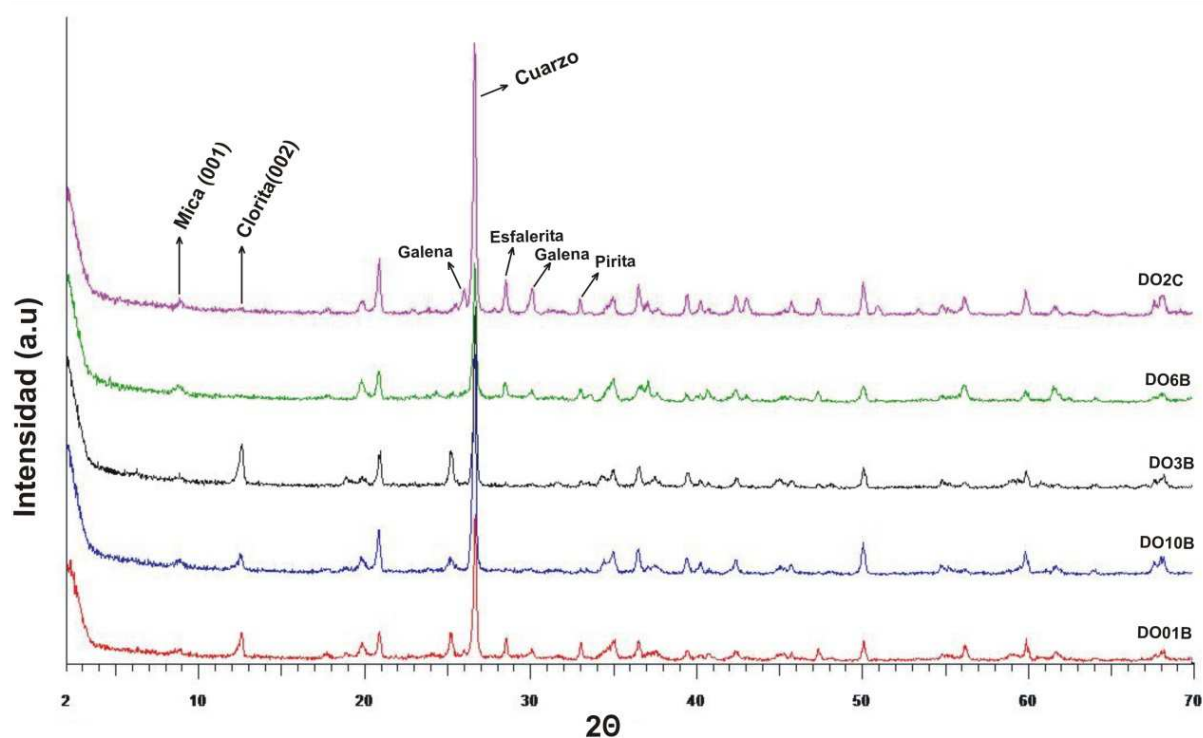
Muestra	PT52	PT35	PT41	PT52	PT52	PT52	PT35	PT35	PT35	PT41
	188.19	57.6	195.4	208.1	209.93	188.19	159.65	57.6	159.55	195.4
Mineral	Chl	Chl	Chl	Chl	ill	ill	illi	illi	Kut	Kut
n° analisis	57	96	116	49	78	31	33	94	71	122
(% en peso)										
SiO <sub>2</sub>	22.85	26.37	24.44	25.27	45.19	45.69	49.40	47.63	0.09	<1.d
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.48	20.98	22.06	21.44	32.60	33.05	32.66	34.87	0.95	0.13
FeOt	36.77	24.70	26.06	25.56	3.65	5.03	0.61	0.76	0.37	12.35
MnO	4.60	2.39	8.26	2.95	0.69	0.47	0.09	0.14	21.68	13.46
MgO	2.05	12.40	7.11	11.73	1.65	1.96	1.08	0.44	3.81	4.27
CaO	0.05	0.02	0.01	0.05	0.08	0.08	0.33	0.04	28.18	25.76
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.19	<1.d	0.01	0.08	0.06	0.13	0.09	0.01	<1.d
K <sub>2</sub> O	0.01	0.24	0.01	<1.d	8.75	8.97	8.30	9.20	<1.d	0.01
TiO <sub>2</sub>	<1.d	0.10	0.04	<1.d	0.13	0.07	0.04	0.02	<1.d	0.01
NiO	<1.d	<1.d	0.04	0.00	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	0.03	0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	<1.d	<1.d	0.01	<1.d	0.04	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<1.d	<1.d	0.04	0.01	0.01	<1.d	<1.d	<1.d	<1.d	0.04
F	<1.d	0.05	0.04	<1.d	0.13	0.15	0.02	0.10	<1.d	0.01
Cl	0.01	0.32	0.01	0.03	0.03	0.00	0.01	0.00	<1.d	<1.d
Total	86.85	87.76	88.12	87.07	92.99	95.58	92.67	93.28	55.12	56.04

<1. d = valores por debajo del límite de detección. Abreviaturas: Chl = clorita, ill = illita y Kut = Kutnohorita.

**Tabla 4.** Estimación semicuantitativa de la mineralogía de la UVS a partir de difractogramas de polvo.

Muestras	% Cuarzo	% Mica/illita	% Clorita	% Pirita	% Esfalerita	% Galena
01b	33	42	18	5	*	-
02b	64	29	-	*	*	5
02c	55	29	-	*	*	9
03b	48	26	24	-	-	*
04	45	32	15	*	6	-
05	37	31	16	*	6	8
06b	38	55	-	*	*	-
08b	68	27	-	*	*	-
08c	59	23	-	*	*	11
10a	50	41	-	*	7	-
10b	59	41	-	-	-	-
11a	60	36	-	*	-	-
11b	44	50	-	*	*	-

\*valores de sulfuros < 5%.



**Fig. 5.14:** Difractogramas de polvo no orientado con la composición de la mineralogía representativa observada en las salbandas de las vetas mineralizadas de Patricia.

La presencia de clorita en las vetas mineralizadas de Patricia junto con observaciones de salbandas con mayor contenido de clorita que de sericita sugiere la existencia de una alteración clorítica posterior a la alteración regional de tipo propilítico (Fig. 5.13c). Sin embargo, debido a la similitud mineralógica entre ambas alteraciones, es necesario un estudio en profundidad que pueda distinguir la existencia o no de dos eventos diferentes de alteración con presencia de clorita.

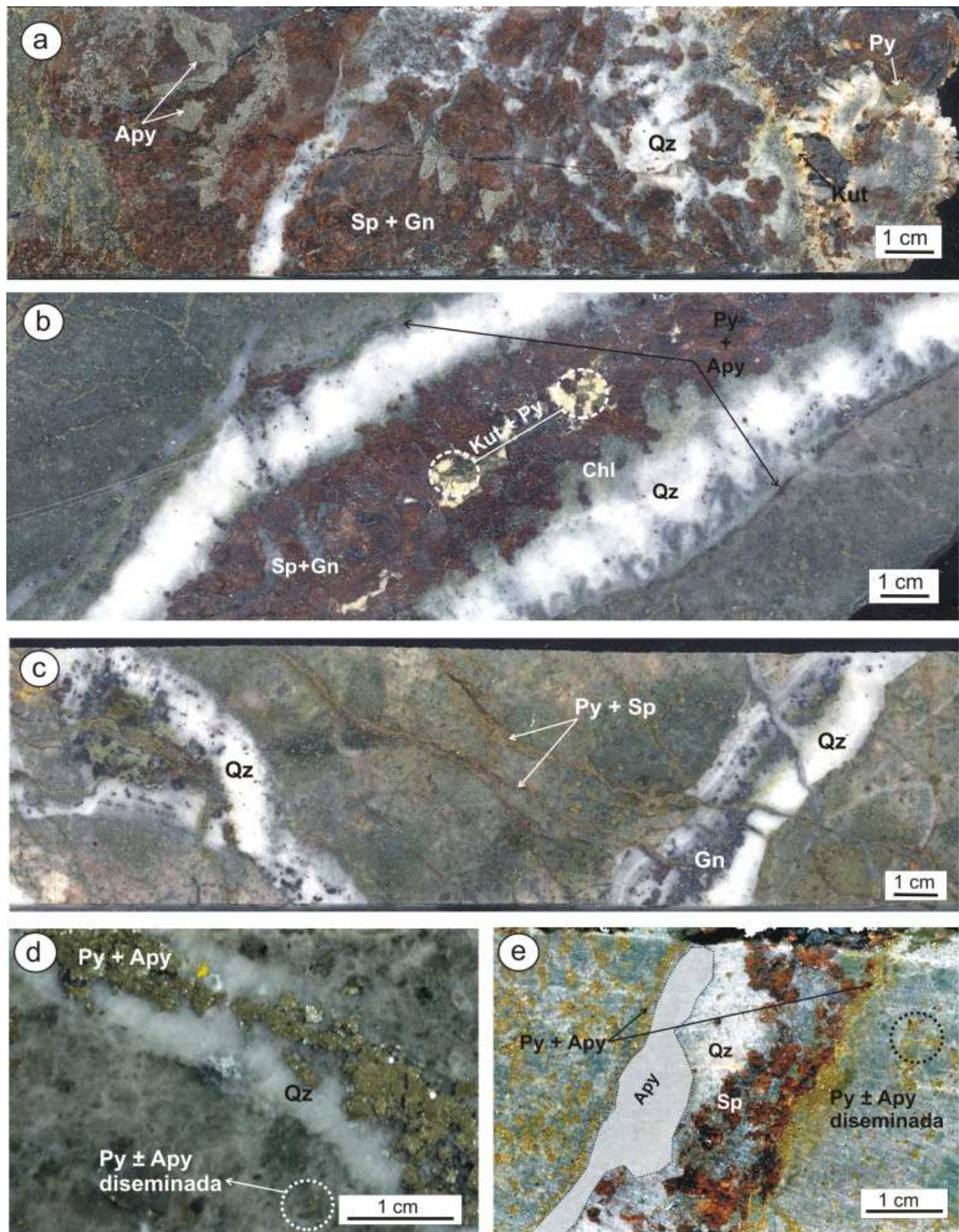
Por último, se ha observado la presencia de kutnohorita ( $\text{Fe, Mn, Mg (CO}_3)_2$ ), que está espacialmente asociada a la alteración sericítica formando finas vetas ( $< 0.5$  cm de ancho) tanto en las rocas encajantes como en las vetas mineralizadas (Fig. 5.13e-f). Estas finas vetas cortan a la roca encajante y a las vetas mineralizadas, por tanto se formaron durante el final de proceso de mineralización.

### **5.3 Mineralogía del yacimiento**

La mineralogía de Patricia ha sido estudiada en muestras de sondeos procedentes de debajo del nivel de oxidación y, fundamentalmente, del bloque oriental del yacimiento donde la mineralización está significativamente mejor desarrollada. La asociación mineral consiste, en orden decreciente de abundancia, de pirita, esfalerita, galena y arsenopirita con cantidades menores de calcopirita, pirrotina, minerales de Ag (freibergita, polibasita, pirargirita, estefanita, freieslebenita y acantita) y sulfosales de Pb-Sb (boulangerita y jamesonita).

En términos generales, las vetas se pueden agrupar en (1) las que tienen espesores variables entre ~1 y 35 cm, y (2) las que tienen espesores mayores de 35 cm. Las vetas más finas (1-35 cm de espesor) son las que predominan en los sondeos y están principalmente formadas por cuarzo, sulfuros y sulfosales con cantidades menores de carbonatos. Estas vetas se han subdividido en diferentes tipos en base a su mineralogía y texturas (Fig. 5.15):

- (a) Vetas de brechas de sulfuros (Fig. 5.15a): constituye el subtipo de veta que mayor volumen de sulfuros contiene. Están compuestas principalmente por brechas de esfalerita y galena cementadas por cuarzo y arsenopirita. En algunas muestras, aparece también pirita y kutnohorita. Este subtipo es muy común y suele formar vetas de entre 10 y 35 cm de espesor.
- (b) Vetas simétricas (Fig. 5.15b): se han formado por sucesivos pulsos de apertura de la parte central de una veta. Generalmente están compuestas a ambos lados de la veta por dos finas (< 0.1 cm) bandas de pirita y arsenopirita en el límite entre la veta y la roca encajante, por dos bandas de cuarzo y, en el centro, por una banda de esfalerita y galena. Además, en algunos casos se ha observado también la presencia de kutnohorita y pirita en el centro de la veta. Este subtipo de vetas es frecuente y el espesor generalmente oscila entre 3 y 10 cm.
- (c) Vetas finas (entre 0.1 y 5 cm) tardías compuestas casi exclusivamente por pirita y esfalerita. Estas vetas, muy comunes, aparecen habitualmente cortando a todos los tipos de vetas mineralizadas (Fig. 5.15c).
- (d) Vetas finas (entre 0.5 y 3 cm) compuestas por cuarzo y/o pirita  $\pm$  arsenopirita. Comúnmente aparecen como dos bandas paralelas de cuarzo en contacto con la roca de caja y una banda central compuesta por pirita  $\pm$  arsenopirita (Fig. 5.15d). Este subtipo es minoritario y puede aparecer también como vetas rellenas solo con cuarzo o solo con pirita y arsenopirita.

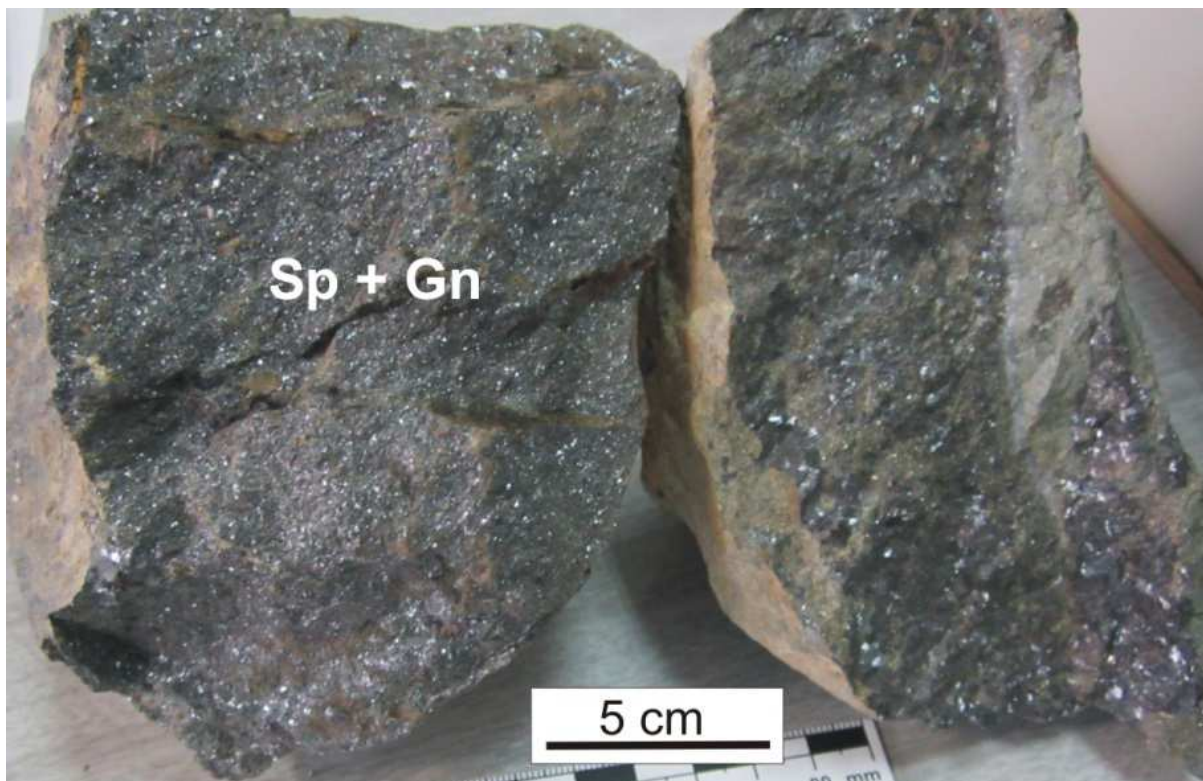


**Fig. 5.15:** Diferentes secciones de sondeos mostrando los distintos tipos de vetas mineralizadas observadas en Patricia;(a) brechas de esfalerita y galena, cementadas por cuarzo y arsenopirita, (b) vetas simétricas con bandas de cuarzo y sulfuros en la parte central, (c) vetas finas de pirita y esfalerita, y (d) vetas finas de cuarzo y pirita ± arsenopirita y (e) vetas finas y asimétricas con una banda de sulfuros, cuarzo y arsenopirita. Abreviaturas: Py = pirita, Apy = arsenopirita, Sp = esfalerita, Gn = galena, Qz = cuarzo, Kut = kutnohorita y Chl = clorita.

- (e) Vetas asimétricas (Fig. 5.15e): se han formado por la sucesiva y exclusiva apertura de un lado de la veta. De esta forma, se observa un bandeo compuesto generalmente en primer lugar por una fina ( $< 0.1$  cm) banda de pirita y arsenopirita en el límite entre la veta y la roca encajante seguida de una banda de esfalerita, cuarzo y arsenopirita, respectivamente. Este tipo de vetas no siempre muestran los mismos bandeados, pudiendo estar ausente alguna de las bandas anteriormente descritas. Este subtipo de vetas es minoritario y aparece con espesores entre 2 y 7 cm.

Por otro lado, las vetas con espesores mayores a 35 cm corresponden a zonas localmente engrosadas y se caracterizan por una mineralogía compuesta casi exclusivamente por esfalerita y galena (Fig. 5.16). Las muestras de estas vetas se han identificado principalmente en las escombreras de las antiguas labores mineras.

La mayoría de las vetas mineralizadas así como los mayores volúmenes de mineralización se localizan en el bloque oriental (vetas de brechas, simétricas, asimétricas). En el bloque occidental, los tipos de vetas que predominan son las compuestas por pirita y arsenopirita, siendo muy minoritarias las vetas de brechas de sulfuros así como la presencia de vetas con esfalerita y galena.



**Fig. 5.16:** Fotografía de una muestra de mano de los sulfuros masivos hallados en la escombrera del yacimiento, provenientes de las antiguas labores mineras.

### 5.3.1 Secuencia paragenética

En función de las texturas internas de las vetas, las relaciones de corte entre ellas y las propias relaciones texturales entre los minerales de mena, se han establecido tres estadios de mineralización, con el estadio 2 dividido a su vez en dos subestadios (Fig. 5.17):

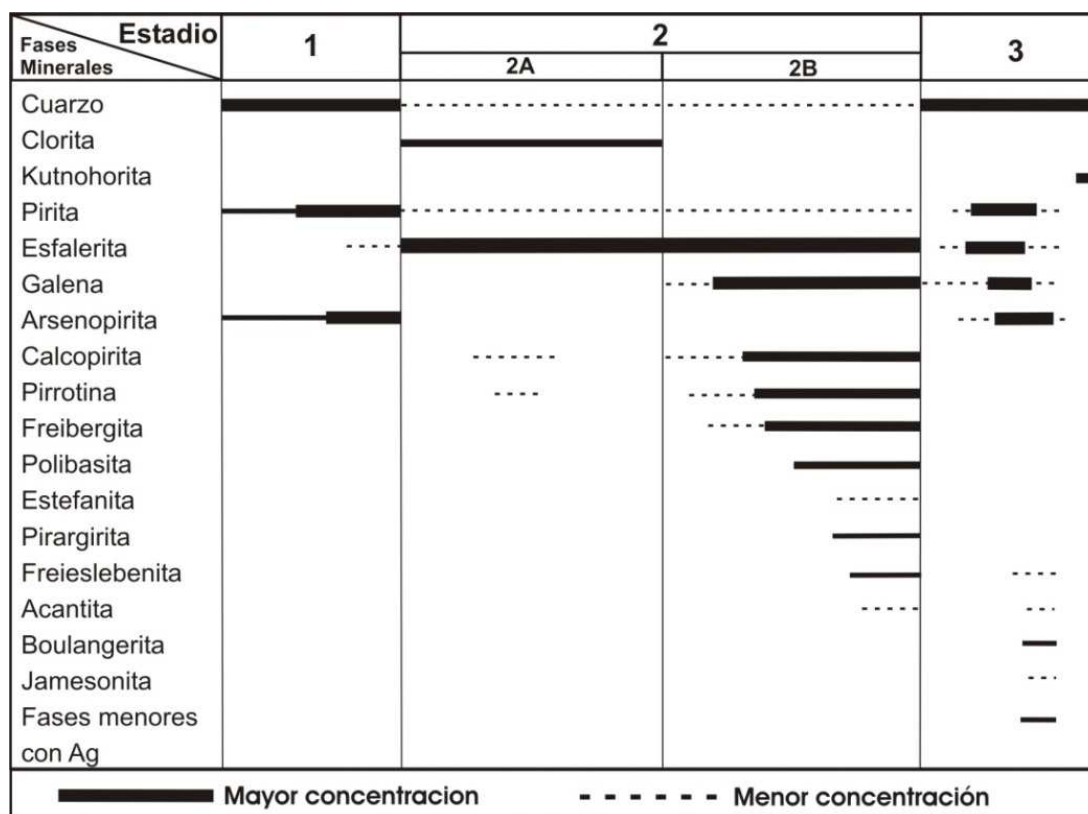
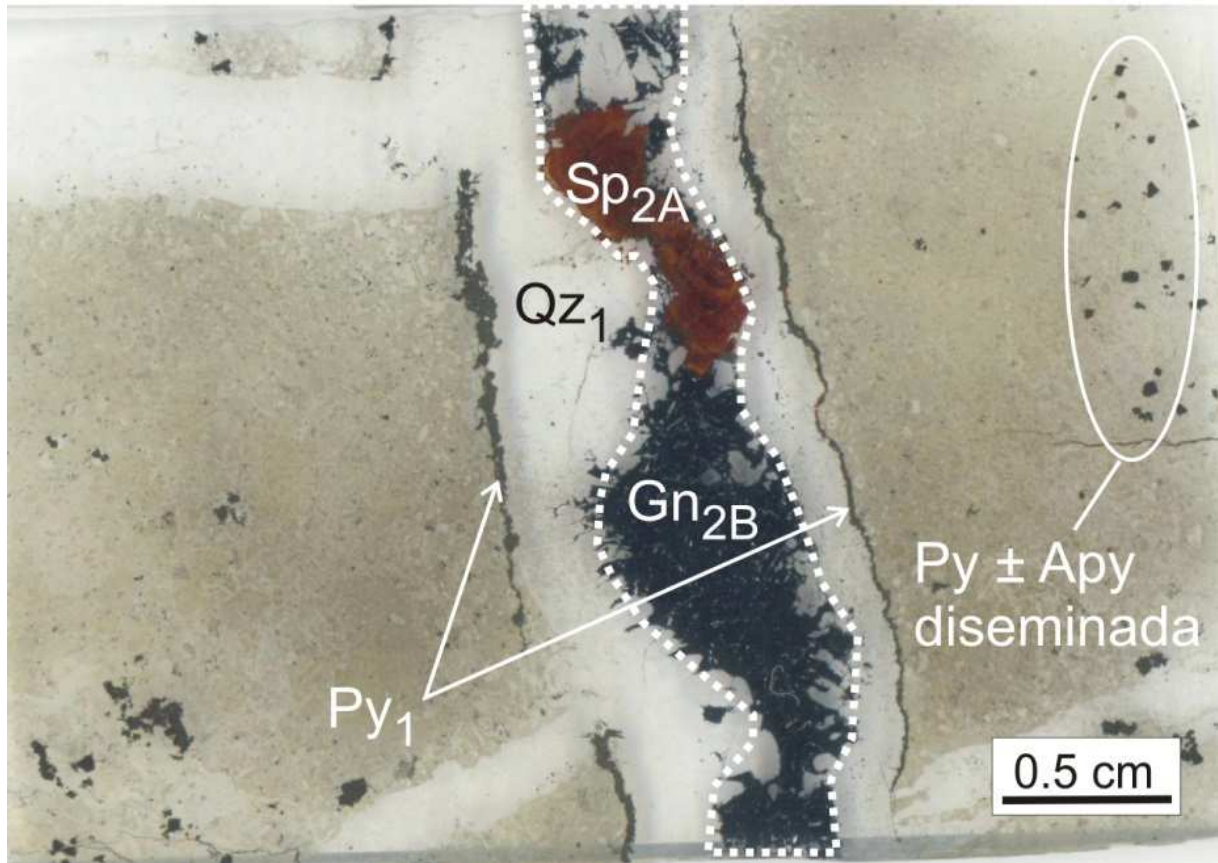


Fig. 5.17: Secuencia paragenética identificada en el yacimiento de Patricia.

#### 5.3.1.1 Estadio 1

El estadio 1 se caracteriza por la precipitación de pirita ( $Py_1$ ), cuarzo ( $Qz_1$ ) y cantidades menores de arsenopirita ( $Apy_1$ ) (Fig. 5.18). Es frecuente que esta asociación aparezca en el contacto entre la veta y la roca encajante en aquellos casos en donde las vetas presentan una zona central con esfalerita y galena pertenecientes al siguiente estadio (p. ej. vetas simétricas) (Fig. 5.15b y 5.18).

La  $Py_1$  es el sulfuro más abundante de este estadio. Aparece en forma de cristales euhedrales y/o subhedrales (0.5-1.5 mm) distribuidos principalmente a lo largo del límite de las vetas con la roca encajante (Fig. 5.18 y 5.19a). También aparece como granos subhedrales en la parte central de vetas rellenas con  $Qz_1$  (Fig. 5.19b).

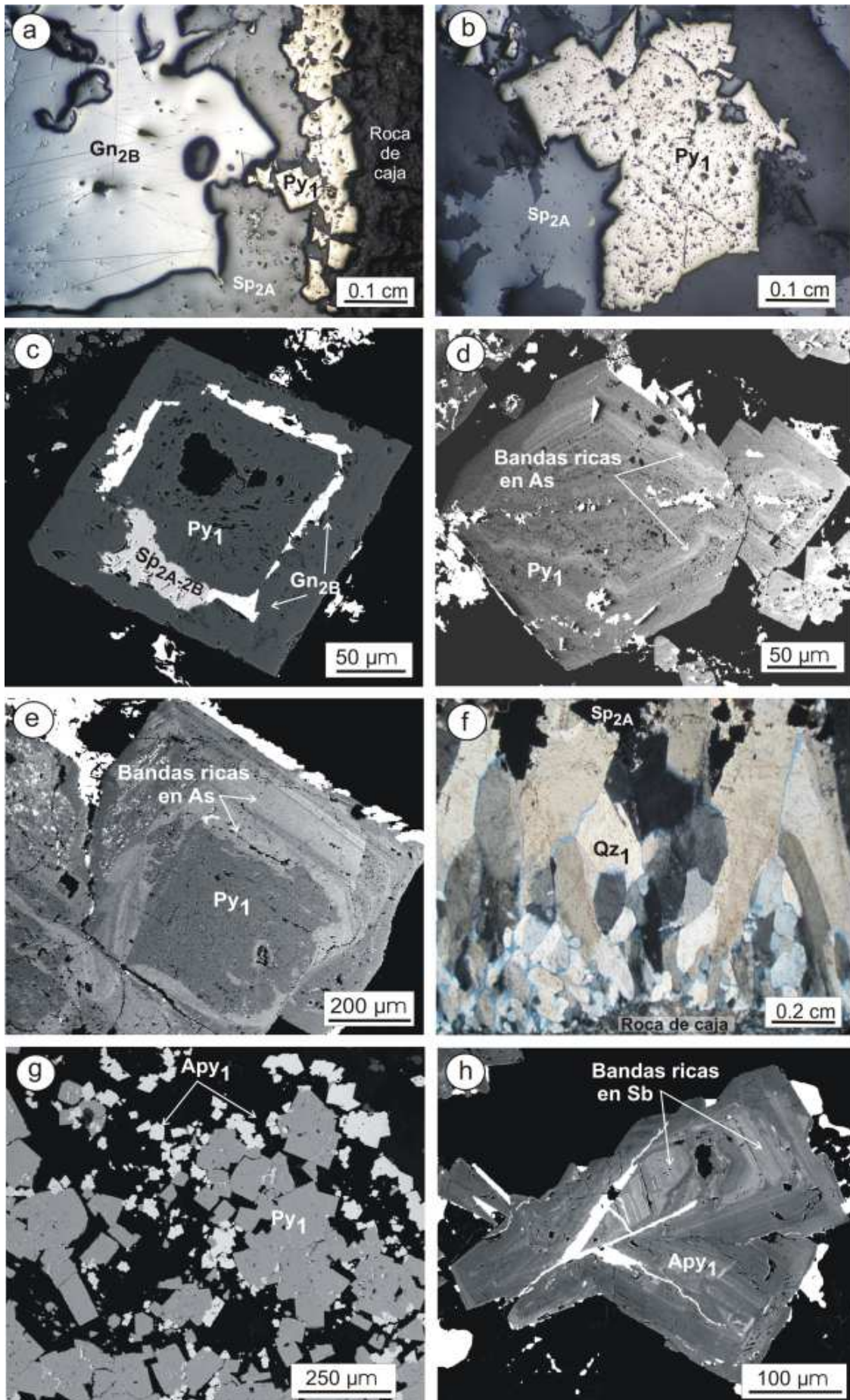


**Fig. 5.18:** Fotografía de una lámina transparente pulida representativa del estadio 1. En ella se muestra la disposición de la  $Py_1 \pm Apy_1$  en los bordes de la veta, seguido de la banda de  $Qz_1$ . Abreviaturas: Qz = cuarzo, Py = pirita, Apy = arsenopirita, Sp = esfalerita, Gn = galena.

Además, la  $Py_1$  también suele aparecer reemplazada selectivamente por esfalerita y galena del estadio principal (Fig. 5.19c). La  $Py_1$  aparece comúnmente en forma de cristales zonados con bandas concéntricas, paralelas a los contornos del cristal, ricas en As (hasta 2.7 % en peso) (Fig. 5.19d-e) (Tabla 5). En estos granos zonados, el As muestra una alta correlación negativa con S y moderadamente negativa con Fe (Fig. 5.20a-b).

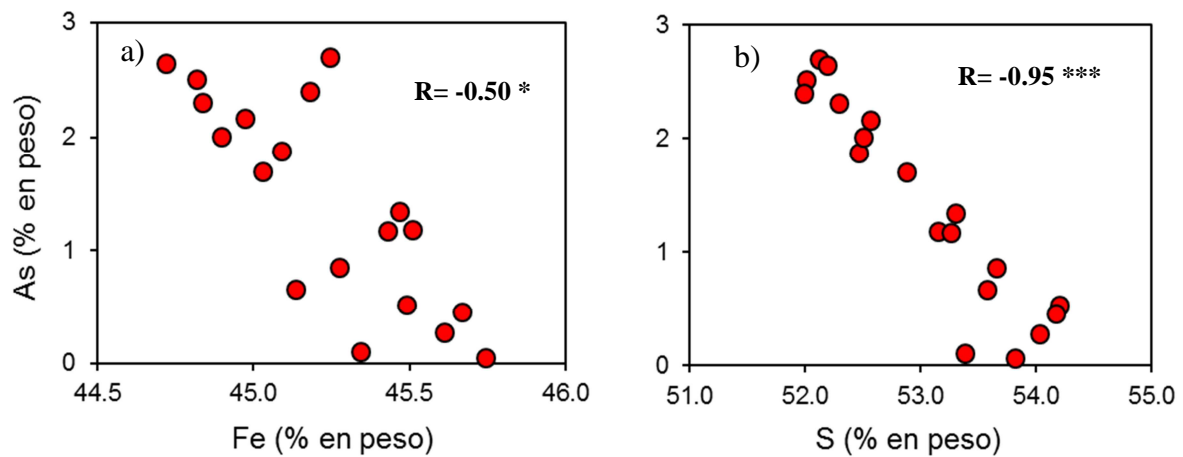
El  $Qz_1$  aparece en forma de cristales de grano fino (< 0.5 mm) en el contacto entre la veta y la roca encajante, apareciendo en forma de cristales más grandes y alargados (> 2 mm) hacia posiciones centrales de la veta. Estos cuarzos desarrollan texturas en peine (Fig. 5.19f), típicas de relleno de espacios abiertos.

→ **Fig. 5.19:** Minerales del estadio 1: (a)  $Py_1$  subeuhedral en el borde de la veta mineralizada con la roca de caja, (b)  $Py_1$  subeuhedral en la parte central de la veta, (c) Grano de  $Py_1$  reemplazado por galena y esfalerita, (d y e) Granos subeuhedrales de  $Py_1$  con zonado composicional donde se aprecian las bandas ricas en As (tonos claros), (f) Típica textura en "peine" del cuarzo ( $Qz_1$ ), (g) Granos euhedrales de  $Py_1$  y  $Apy_1$ , y (h) grano idiomorfo de  $Apy_1$  con bandas ricas en Sb. Abreviaturas: Qz = cuarzo, Py = pirita, Apy = arsenopirita, Gn = galena, Sp = esfalerita. Fotografías de: (a-b) microscopio óptico, luz reflejada con nicoles paralelos, (f) luz transmitida y nicoles cruzados, (d, e y h) de EPMA con electrones retrodispersados y (c-g) de EPMA en secundarios.

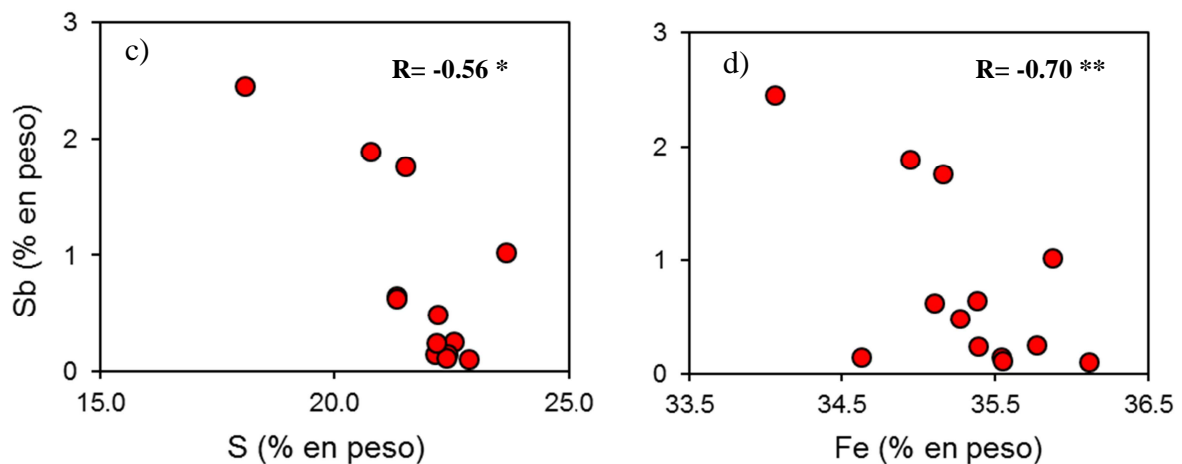


La  $Apy_1$  aparece como granos euhedrales y/o subhedrales (0.5-1 mm) en asociación textural con la  $Py_1$  (Fig. 5.19g). Por lo general, la  $Apy_1$  aparece como cristales zonados con bandas ricas en Sb (hasta 5.8 % en peso) (Fig. 5.19h). El contenido de As en la  $Apy_1$  oscila entre 38.1 y 48.2 % en peso. En los granos zonados el contenido de Sb muestra una correlación moderadamente negativa con el S y Fe (Fig. 5.20c-d).

Pirita ( $Py_1$ ) zonada



Arsenopirita ( $Apy_1$ ) zonada



**Fig. 5.20:** Diagramas binario de correlación As vs Fe (a) y As vs S (b), de cristales zonados de pirita. (c) Diagramas binarios de correlación Sb vs S, y (d) Sb vs Fe, de cristales de arsenopirita del estadio 1. R = Coeficiente de correlación de Pearson; \* = p-valor, o nivel de significación de la regresión lineal: dos estrellas (\*\*): p-valor < 0.01; una estrella (\*): p-valor < 0.05.

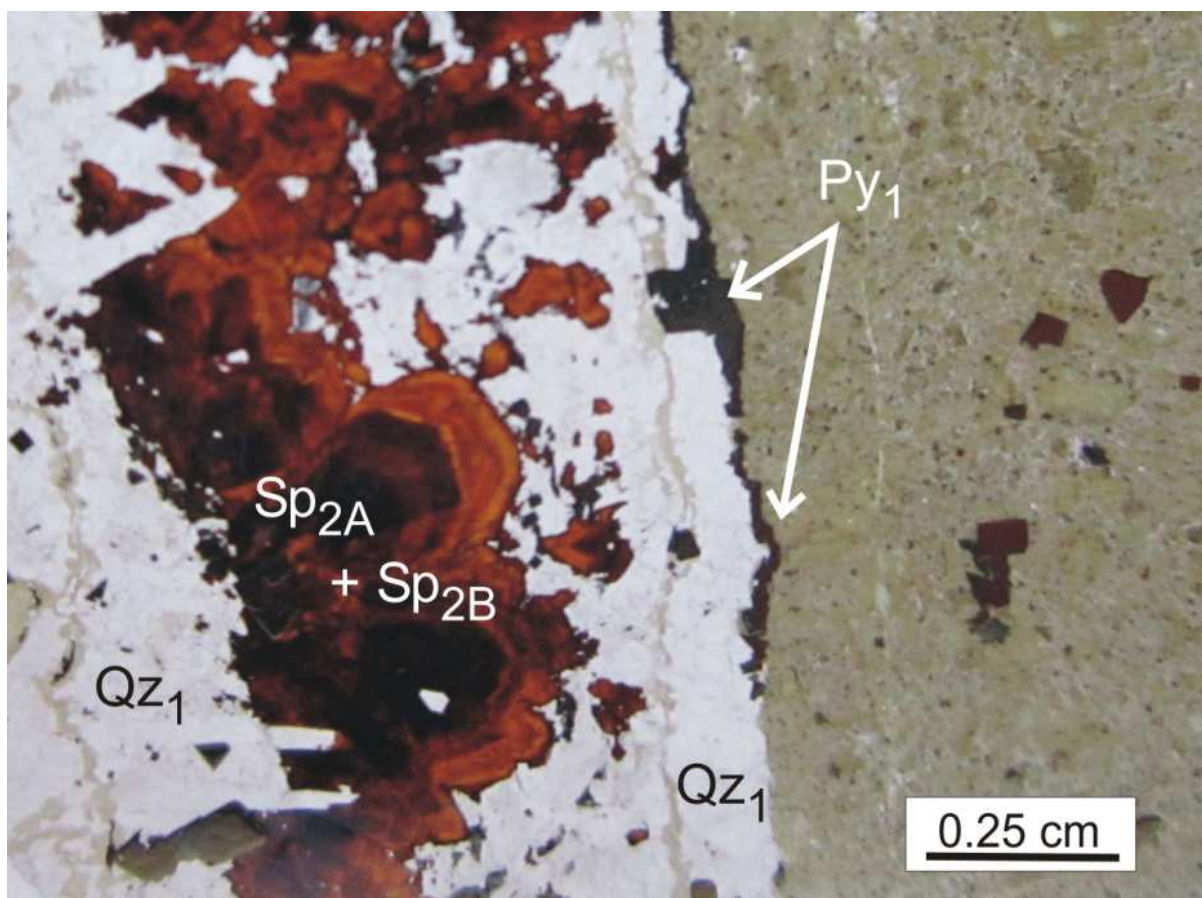
**Tabla 5.** Análisis representativos de microsonda electrónica de cristales individuales de pirita y arsenopirita del estadio 1. (Ver total de análisis en Anexo 1).

Muestra	PT52	PT41	PT52	PT52	PT52	PT35	PT52	PT41	PT52	PT105
	Pirita	Pirita	Pirita	Pirita	Pirita	Arsenopirita	Arsenopirita	Arsenopirita	Arsenopirita	Arsenopirita
n° analisis	7	91	23	9	11	170	153	141	162	170
(% en peso)				rica en As	rica en As				rica en Sb	rica en Sb
As	<l.d	0.83	0.95	1.97	3.13	42.96	42.30	42.83	45.86	41.35
Ag	<l.d	0.02	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Au	0.04	<l.d	0.05	<l.d	<l.d	0.07	0.05	0.09	0.03	<l.d
Fe	47.07	46.91	47.08	46.78	46.12	35.21	35.54	35.00	34.06	34.84
Zn	<l.d	0.27	<l.d	<l.d	0.02	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Co	0.06	0.05	0.07	0.06	0.03	0.04	0.06	0.06	0.05	0.03
Cd	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.03	<l.d	<l.d	<l.d	0.02
S	52.53	52.09	52.23	51.09	50.65	21.01	22.16	21.34	18.10	21.37
Cu	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Pb	0.31	0.29	0.28	0.31	0.24	0.11	0.06	0.14	0.13	0.12
Sb	0.06	l.d	0.04	0.05	0.06	0.22	0.14	0.64	2.45	1.81
Total	100.07	100.49	100.70	100.28	100.26	99.64	100.32	100.11	100.69	99.55
apfu										
As	-	0.01	0.02	0.03	0.05	0.92	0.89	0.92	1.02	0.89
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	1.02	1.02	1.02	1.02	1.01	1.02	1.01	1.00	1.01	1.01
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	1.98	1.96	1.96	1.94	1.93	1.06	1.09	1.07	0.94	1.08
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.03	0.02
Total	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00

<l. d= valores por debajo del límite de detección.

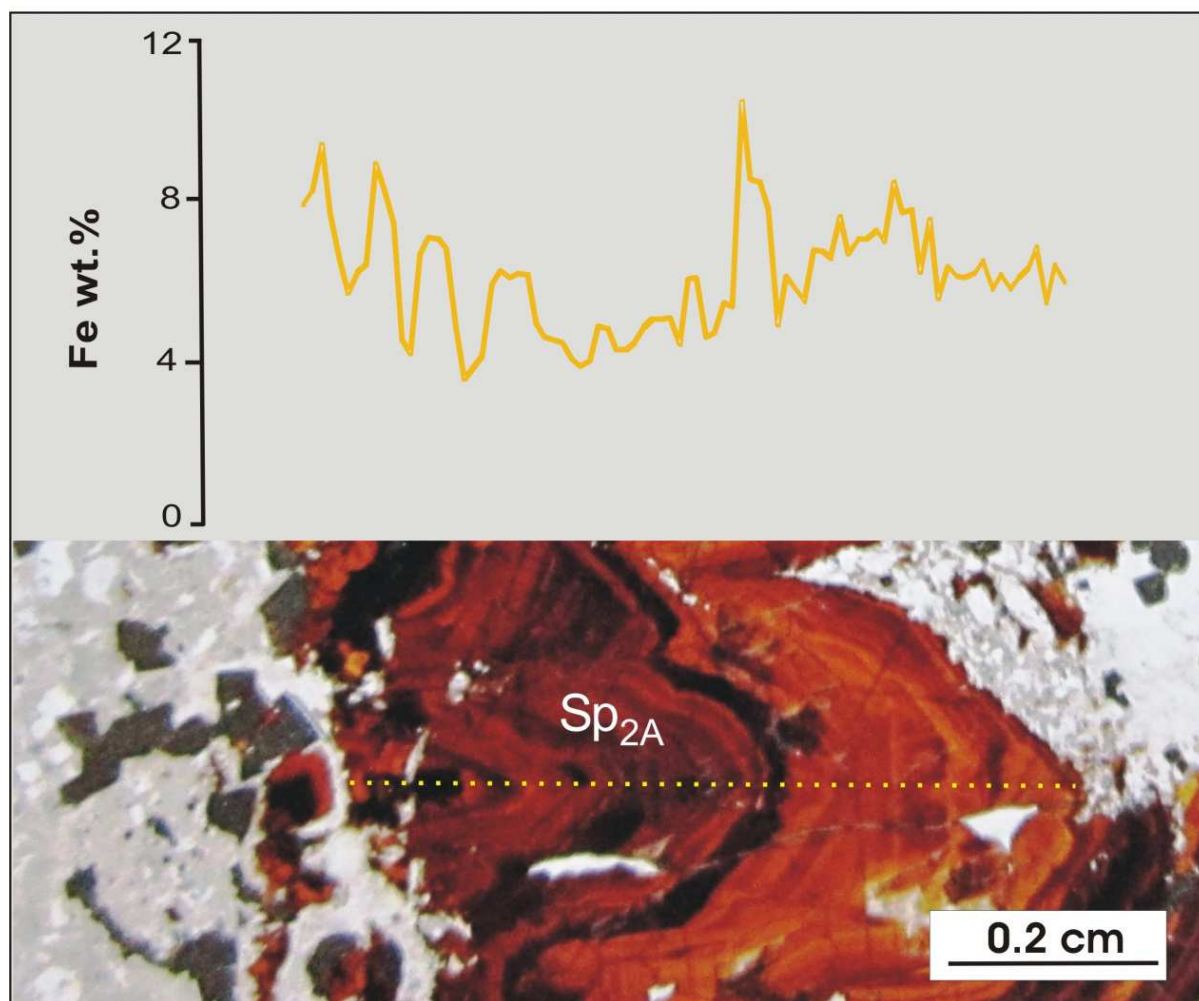
### 5.3.1.2 Estadio 2

El estadio 2 representa el estadio con mayor volumen de mineralización de sulfuros en Patricia. Durante este estadio se formaron los sulfuros de metales base (esfalerita y galena) así como la calcopirita, pirrotina y las sulfosales de Ag. Este estadio se subdivide en dos subestadios (Fig. 5.17 y 5.21): el subestadio 2A, caracterizado por la precipitación casi en exclusiva de esfalerita ( $Sp_{2A}$ ) y cantidades menores de calcopirita y pirrotina; y el subestadio 2B, caracterizado por la precipitación de esfalerita ( $Sp_{2B}$ ), galena ( $Gn_{2B}$ ), calcopirita, pirrotina y las sulfosales de Ag. Estas sulfosales de Ag son, en orden de abundancia: freibergita, polibasita, pirargirita, estefanita, freieslebenita y acantita. En este estadio también se han identificado cantidades menores de cuarzo y pirita.



**Fig. 5.21:** Fotografía de una lámina transparente pulida representativa del estadio 2. En ella se muestra la disposición de la  $Sp_{2A}$  (subestadio 2A) y la  $Sp_{2B}$  (subestadio 2B), en el centro de una veta simétrica con bandas de  $Qz_1$  a ambos lados. Abreviaturas: Qz = cuarzo, Py = pirita y Sp = esfalerita.

La  $Sp_{2A}$  aparece formando agregados de cristales idiomorfos (desde 0.5 a > 2 mm) zonados con bandeo composicional (Fig. 5.22). El contenido de Zn y Fe en la  $Sp_{2A}$  oscila entre 51.9 y 62.7 % en peso, y entre 3.7 y 12.7 % en peso (de 6.4 a 17.6 % mol. FeS), respectivamente (Tabla. 6). El contenido de Cd en la  $Sp_{2A}$  varía normalmente entre 0.2 y 0.3 % en peso.



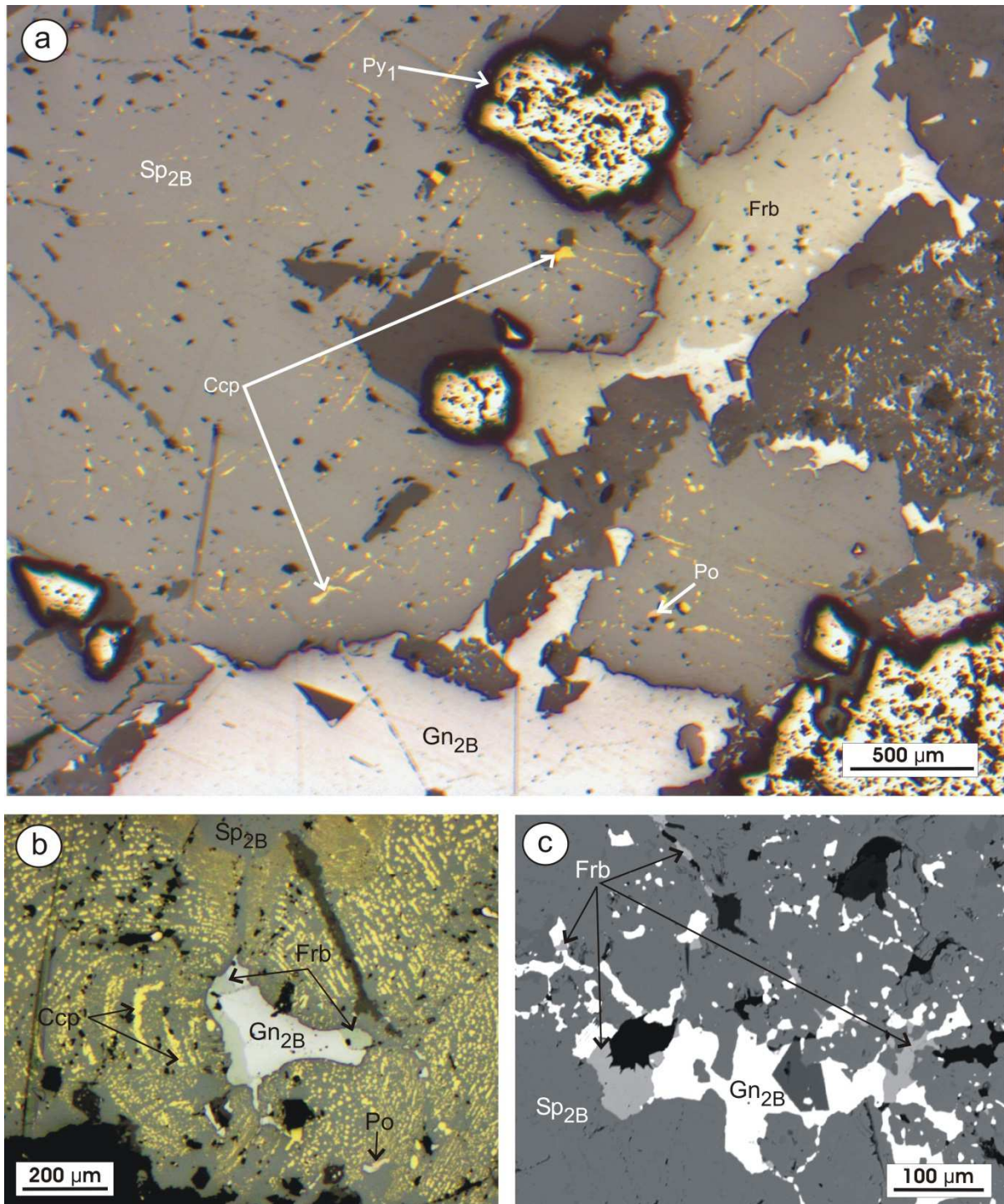
**Fig. 5.22:** Grano de esfalerita zonada,  $Sp_{2A}$ , con un gráfico composicional asociado mostrando la concentración de Fe (% en peso) de las diferentes bandas del cristal. La línea rectilínea discontinua superpuesta a la fotografía indica la traza de los análisis realizados mediante microsonda electrónica.

La  $Sp_{2B}$  también aparece como agregados de cristales zonados idiomorfos de grano grueso (desde 0.5 a  $> 2$  mm) y lleva asociadas  $Gn_{2B}$  y sulfosales de Ag (Fig. 5.23a-c). Además, la  $Sp_{2B}$  alberga numerosas inclusiones de calcopirita (texturalmente conocida como "*chalcopyrite disease*" (Barton & Bethke, 1987) y de pirrotina (Fig. 5.23b). La presencia de calcopirita en la  $Sp_{2B}$  y la aparición de la galena y las sulfosales de Ag coexistiendo con la esfalerita representa la principal característica textural que la diferencia de la  $Sp_{2A}$ . La  $Sp_{2B}$  tiene un contenido similar de Zn y Fe con respecto a la  $Sp_{2A}$  (53.1-60.2 % en peso de Zn y 4.9-10.9 % en peso de Fe) con un % mol. FeS que varía entre 7.7 y 15.5. El contenido de Cd en la  $Sp_{2B}$  varía normalmente entre 0.25 y 0.4 % en peso. El contenido en Cd de la  $Sp_{2B}$  muestra una moderada correlación positiva con Fe y negativa con Zn (Fig. 5.24a-b).

**Tabla 6.** Análisis representativos de microsonda electrónica de los sulfuros mayoritarios en el estadio 2 (esfalerita, galena, calcopirita y pirrotina). (Ver total de análisis en Anexo 2).

Muestra Subestadio	PT96		PT52		PT96		PT52		PT52		PT52		PT41		PT52		PT52		PT41	
	Esfalerita	PT96	Esfalerita	PT52	Esfalerita	PT96	Esfalerita	PT52	Esfalerita	PT52	Galena	PT41	Galena	PT52	Calcopirita	PT52	Calcopirita	PT52	Pirrotina	PT41
n° analisis	26	15	72	15	17	17	175	37	31	29	29	31	29	10	20	15	20	15	39	39
(en % en peso)																				
As	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.06	<l.d	<l.d	0.06	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Ag	<l.d	<l.d	0.03	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.55	0.07	0.07	0.55	0.07	0.06	0.02	<l.d	0.02	<l.d	<l.d	<l.d
Au	<l.d	0.05	<l.d	0.05	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.21	<l.d	<l.d	0.21	<l.d	0.05	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Fe	4.60	12.73	6.20	12.73	5.38	5.38	8.16	11.97	<l.d	0.35	0.35	<l.d	0.35	29.74	28.94	59.17	28.94	59.17	59.54	59.54
Zn	60.60	51.99	59.14	51.99	60.74	60.74	57.05	53.05	0.03	0.59	0.59	0.03	0.59	1.43	0.98	1.78	0.98	1.78	0.45	0.45
Co	<l.d	0.02	<l.d	0.02	0.02	0.02	0.03	<l.d	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05
Cd	0.27	0.29	0.28	0.29	0.30	0.30	0.29	0.29	<l.d	0.07	0.07	<l.d	0.07	0.02	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
S	33.88	34.34	33.74	34.34	33.51	33.51	33.88	34.26	13.56	13.38	13.38	13.56	13.38	35.15	35.17	39.21	35.17	39.21	38.96	38.96
Cu	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	d.l	d.l	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	33.98	34.04	0.03	34.04	0.03	<l.d	<l.d
Pb	0.12	0.20	0.12	0.20	0.13	0.13	0.17	0.17	85.34	85.38	85.38	85.34	85.38	0.12	0.11	0.22	0.11	0.22	0.21	0.21
Sb	0.04	0.10	0.02	0.10	0.09	0.09	0.02	0.04	0.36	0.16	0.16	0.36	0.16	0.08	0.06	0.05	0.06	0.05	<l.d	<l.d
Total	99.51	99.71	99.51	99.71	100.17	100.17	99.59	99.77	100.14	100.02	100.02	100.14	100.02	100.69	99.37	100.51	99.37	100.51	99.21	99.21
(apfu)																				
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0.08	0.11	0.11	0.22	0.09	0.09	0.14	0.20	-	0.01	0.01	-	0.01	0.97	0.95	0.92	0.95	0.92	0.93	0.93
Zn	0.90	0.76	0.87	0.76	0.90	0.90	0.84	0.77	-	0.02	0.02	-	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	1.02	1.02	1.02	1.02	1.01	1.01	1.02	1.02	1.00	0.98	0.98	1.00	0.98	2.00	2.00	1.06	2.00	1.06	1.07	1.07
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.98	0.98	-	0.98	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	-	-	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	4.0	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0

<l. d= valores por debajo del límite de detección

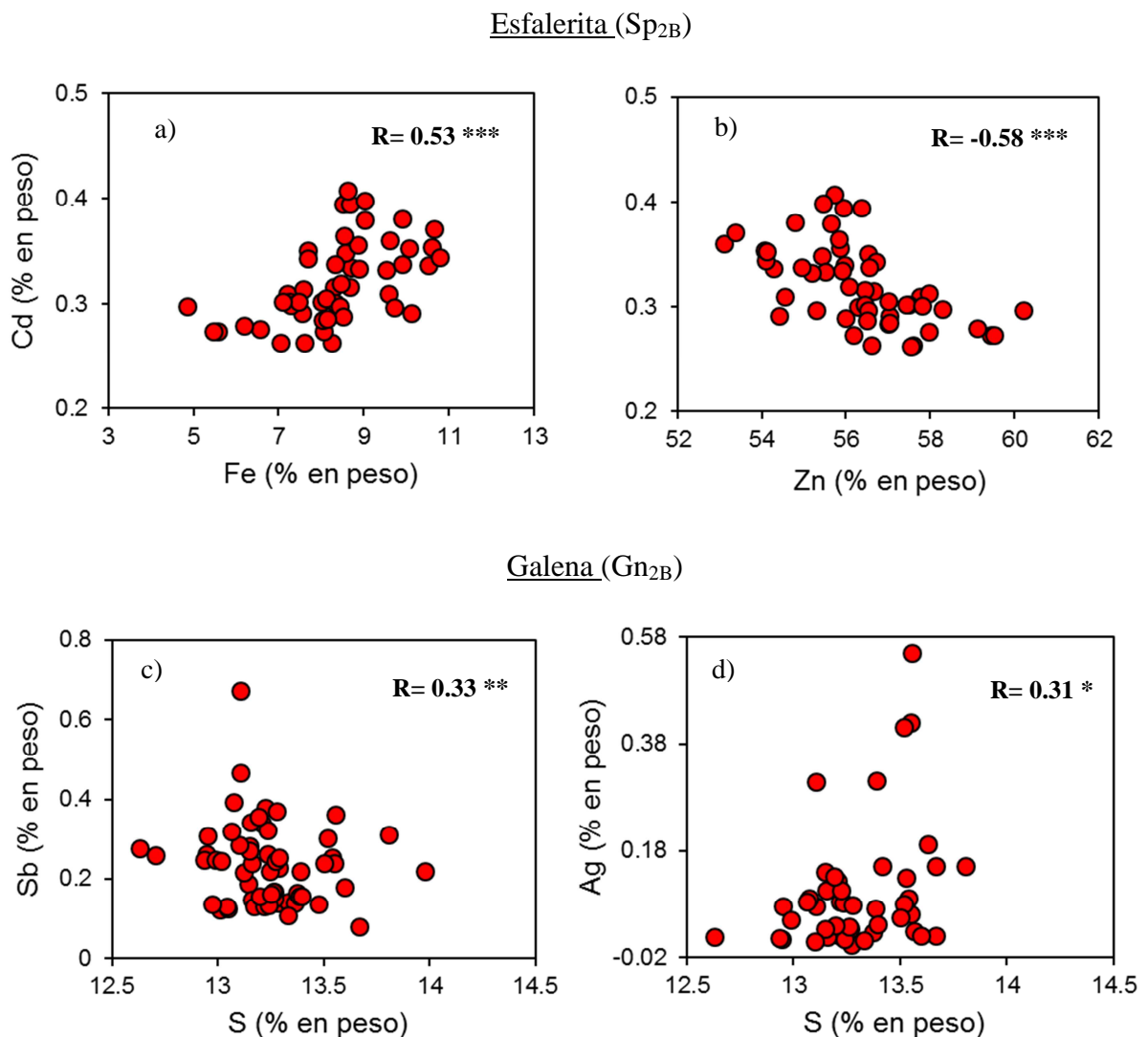


**Fig. 5.23:** Fotografías de microscopio óptico de las fases minerales principales del estadio 2: a) típica textura de la esfalerita Sp<sub>2B</sub> en relación con la calcopirita, galena, pirrotina y freibergita, (b) granos de calcopirita y pirrotina como inclusiones en la Sp<sub>2B</sub>, y (c) Fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) en secundarios mostrando granos de galena y freibergita entre cristales de Sp<sub>2B</sub>. Abreviaturas: Sp = esfalerita, Py = pirita, Frb = freibergita, Gn = galena, calcopirita Ccp =, Po = pirrotina.

La Gn<sub>2B</sub> aparece generalmente rellenando huecos entre granos de Sp<sub>2B</sub> (Fig. 5.23a-c). El contenido de Pb de la galena varía entre 83.9 y 88.1 % en peso. La Gn<sub>2B</sub> contiene también cantidades significativas

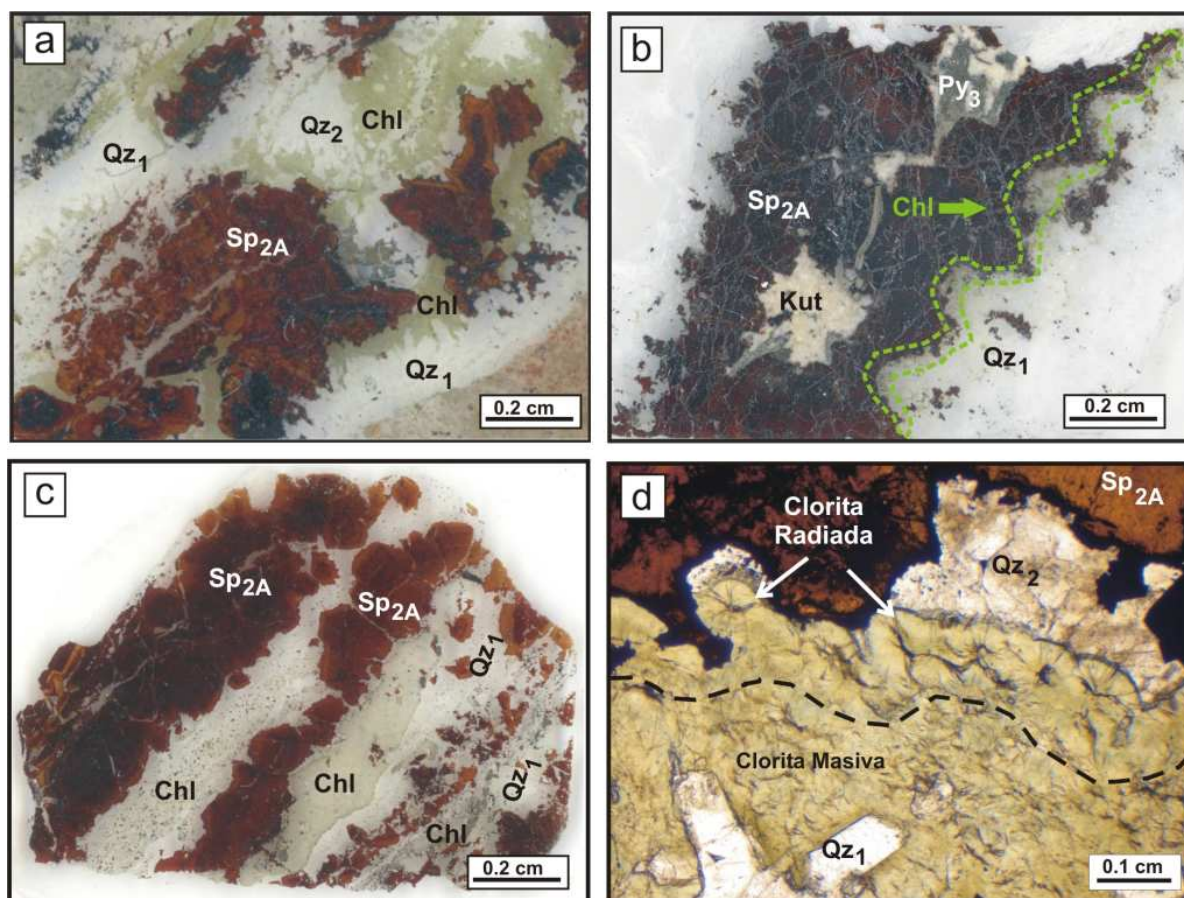
de Sb (generalmente superior a 0.2 % en peso, con un máximo de 0.67 % en peso) y de Ag (promedio de 0.07 % en peso, con un máximo de 0.6 % en peso) (Tabla 6). El Sb muestra cierta correlación negativa con respecto del S y positiva con respecto a la Ag de la  $Gn_{2B}$ , respectivamente (Fig. 5.24c-d).

La calcopirita y la pirrotina aparecen principalmente como pequeñas inclusiones (< 50  $\mu m$ ) dentro de granos de  $Sp_{2B}$  (Fig. 5.23a-c). También aparecen como granos individuales (10-100  $\mu m$ ) relleno de huecos entre  $Sp_{2B}$  y  $Gn_{2B}$ , así como en asociación textural con sulfosales de Ag. Los granos de pirrotina tienen un contenido medio en Fe de 38.9 % en peso (Tabla 6).



**Fig. 5.24:** Diagramas de correlación entre diferentes elementos (en % en peso) de esfalerita: a) Cd vs. Fe; b) Cd vs. Zn, y de galena: c) Sb vs. S; d) Ag vs. S, del estadio 2. R = Coeficiente de correlación de Pearson; \* = p-valor, o nivel de significación de la regresión lineal: tres estrellas (\*\*\*) : p-valor < 0.001; dos estrellas (\*\*): p-valor < 0.01; una estrella (\*): p-valor < 0.05.

En estrecha relación textural con la  $Sp_{2A}$ , se observa clorita y cantidades menores de illita. Se han identificado dos tipos texturales de clorita: 1) agregados masivos de cristales fibrosos denominados cloritas masivas (Fig. 5.25a-c y 5.26a-b), y 2) agregados fibroso radiados denominados cloritas radiadas (Fig. 5.25d y 5.26c-d). La clorita masiva es más abundante que la radiada y aparece sistemáticamente durante el estadio 2, posteriormente a la formación de los cristales prismáticos de cuarzo del estadio 1 (Fig. 5.25a-b). En las posiciones centrales de las vetas la clorita masiva aparece intercrecida con esfalerita y cuarzo del subestadio 2A (Fig. 5.25a) y que se alternan con esfalerita (Fig. 5.25c). Con respecto a la clorita radiada, las relaciones texturales sugieren que se formó con posterioridad a la clorita masiva (Fig. 5.25d).

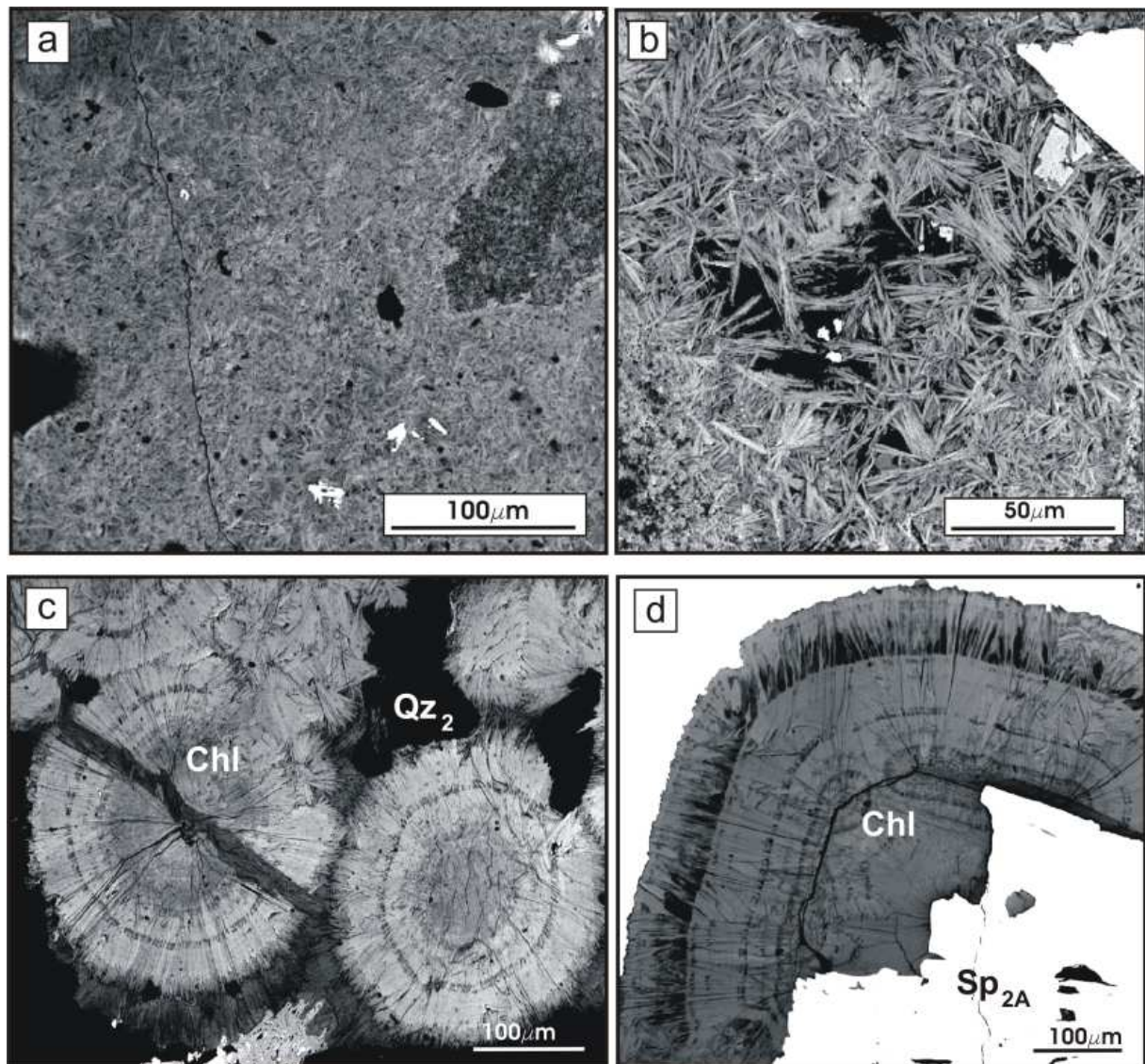


**Fig. 5.25:** Fotografías de detalle de láminas transparentes pulidas: (a-b) Cristales de clorita masiva formados con posterioridad al  $Qz_1$  y de manera coetánea al  $Qz_2$  y  $Sp_{2A}$ , (c) Clorita masiva formando bandas alternantes con  $Sp_{2A}$ , (d) Fotografía de microscopio óptico con luz transmitida y un polarizador donde se observa que la clorita radiada se ha formado con posterioridad a la clorita masiva. Abreviaturas: Qz = cuarzo; Sp = Esfalerita, Py = pirita, Chl = clorita, Kut = kutnohorita.

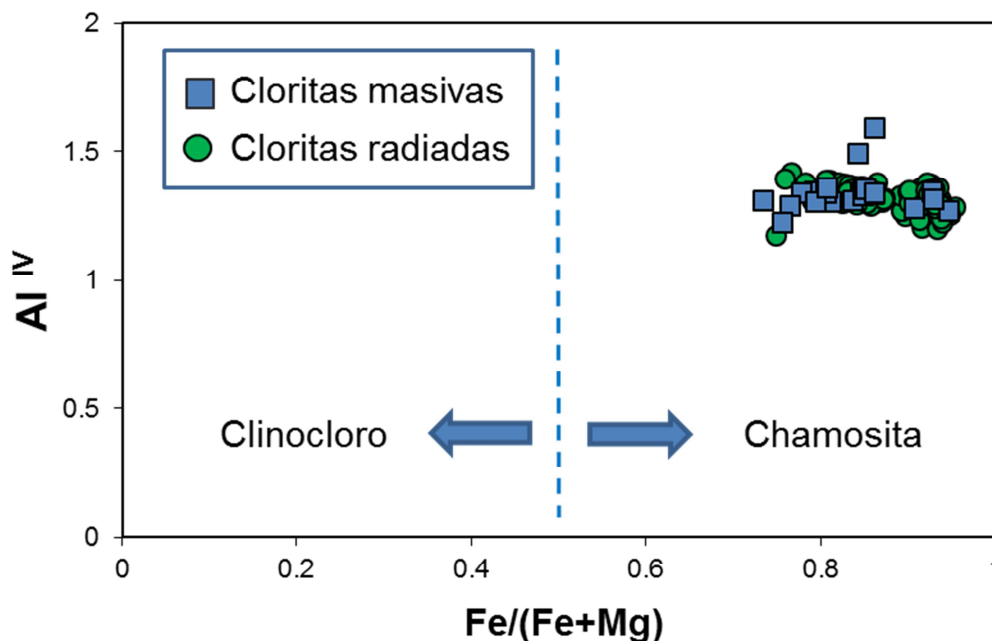
En la Tabla 7 se presentan análisis composicionales representativos de cloritas masivas y zonas recalculadas en base a 14 oxígenos. Se ha observado la presencia de áreas oscuras y claras en la clorita masiva indicando variaciones composicionales en una misma fibra. En los agregados fibroso-radiados de clorita se observan variaciones composicionales que dan lugar a zonados oscilatorios (Fig. 5.26c-d).

Tanto la clorita masiva como la radiada son sistemáticamente cloritas de tipo chamosítico con una relación Fe/(Fe+Mg) que varía entre 0.73 y 0.95, y un contenido en Al<sup>IV</sup> que oscila entre 1.17 y 1.59 (Fig. 5.27).

Las cloritas masivas tienen un alto contenido de FeO con un valor medio de 33 % en peso (desviación estándar 3.77 % en peso) y un máximo de hasta 40 % en peso. El contenido medio de MnO es de 4.9 % en peso (desviación estándar 5.02 % en peso) con variaciones entre 1.87 y 7.49 % en peso. El contenido de MgO es similar al contenido de MnO con un valor medio de 4 % en peso (desviación estándar 1.47 % en peso) y con valores que oscilan entre 1.31 y 7.68 % en peso.



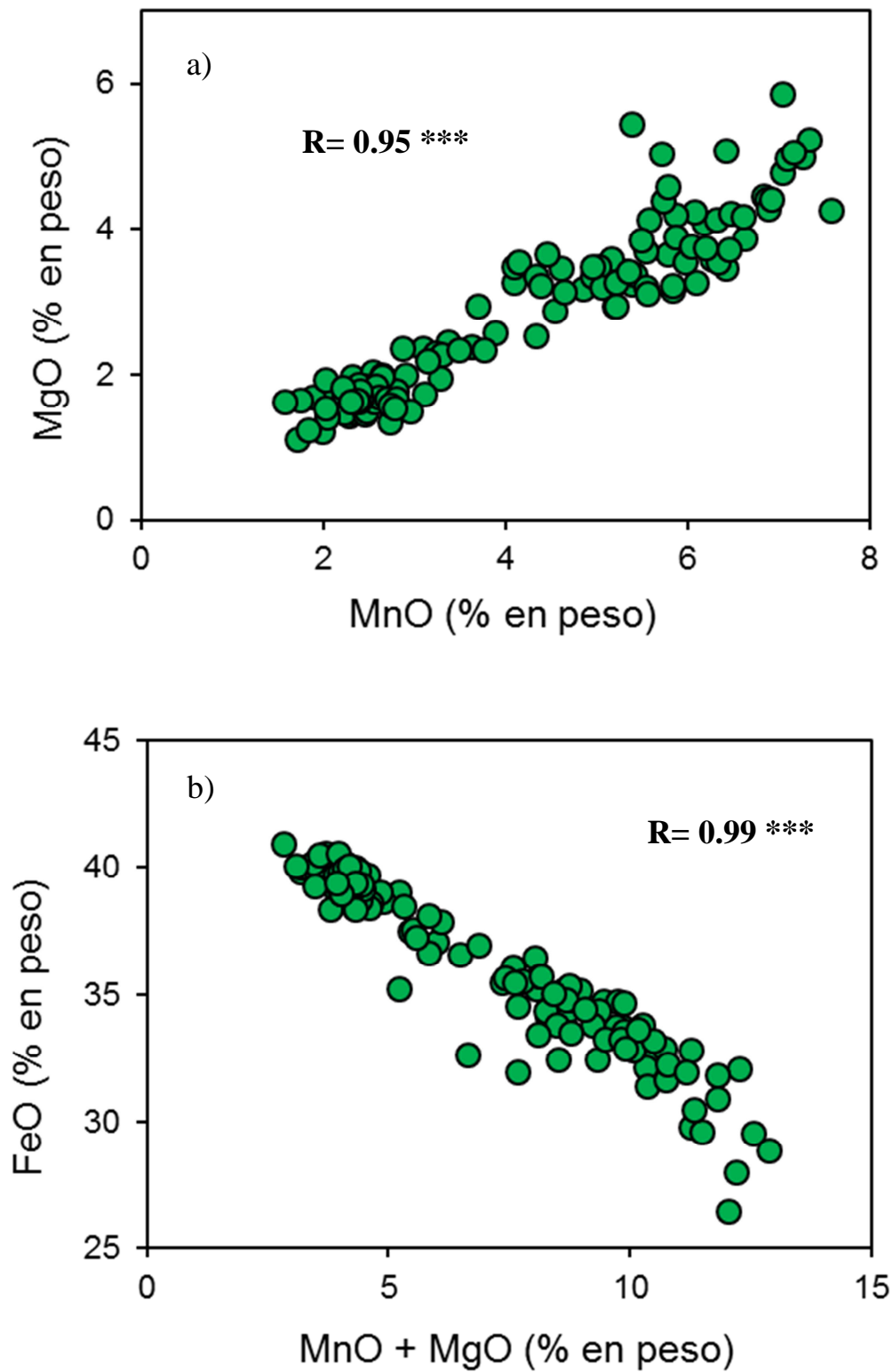
**Fig. 5.26:** Imágenes de microsonda electrónica tomadas con electrones retrodispersados: (a) Textura general de la clorita masiva donde se aprecian cristales con tonos más claros y otros más oscuros debido a variaciones de FeO, (b) Detalle de los cristales fibrosos de la clorita masiva, (c y d) Zonados composicionales concéntricos de tipo oscilatorio en agregados fibroso-radiados de clorita. Abreviaturas: Qz = cuarzo, Sp = esfalerita y Chl = clorita.



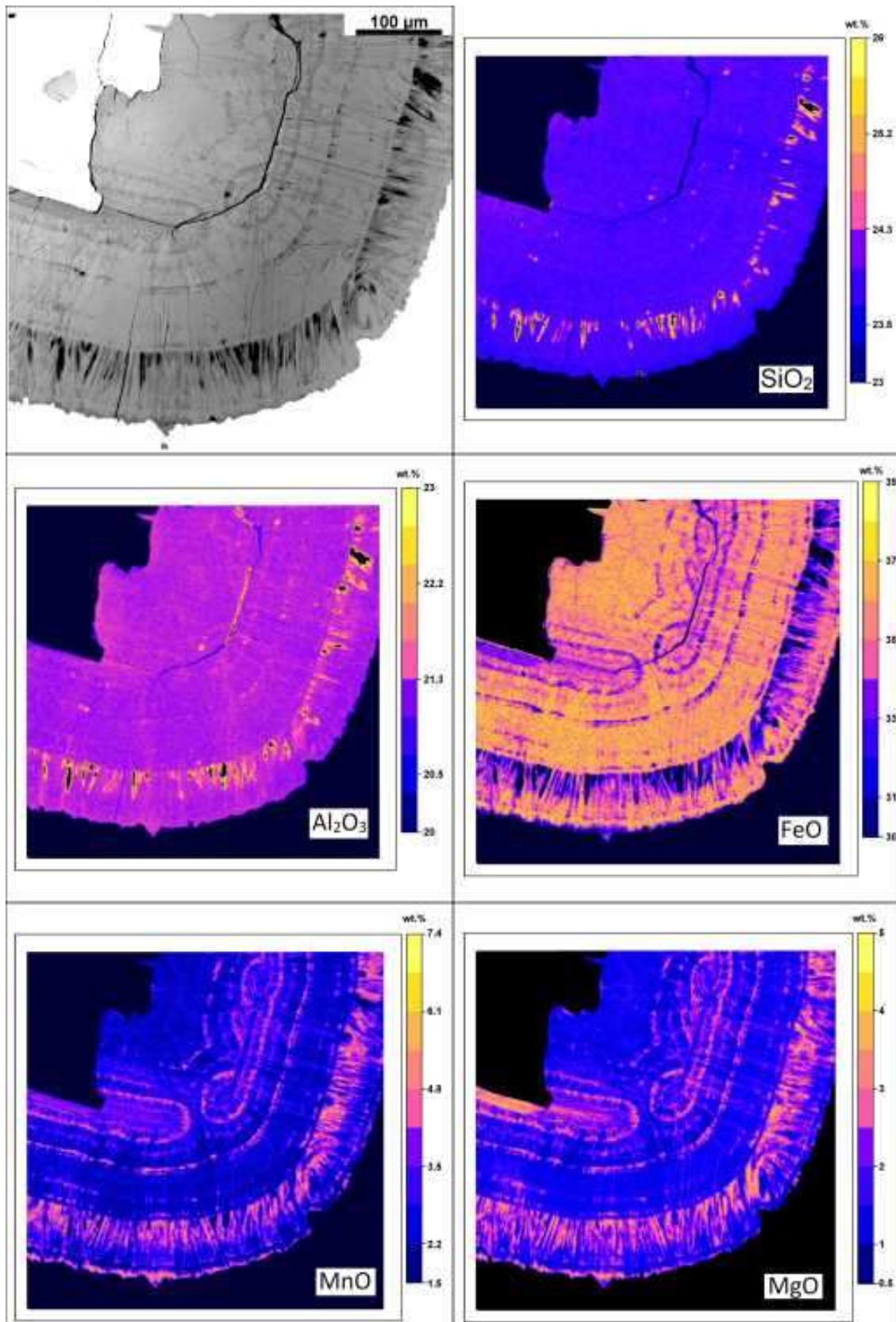
**Fig. 5.27:** Diagrama de clasificación de las cloritas masivas y las cloritas radiadas según la relación  $Fe/(Fe+Mg)$  vs.  $Al^{IV}$ .

En las fibras más oscuras, el contenido de MnO y MgO es más elevado que en las fibras más claras, al contrario que el contenido de FeO, lo que queda muy bien reflejado en la fuerte correlación negativa existente entre el contenido de FeO y los contenidos de MgO y MnO (Fig. 5.28). Existe una fuerte correlación positiva ( $r = 0.95$ ) entre el contenido de MnO y MgO, mientras que el contenido de FeO tiene una fuerte correlación negativa ( $r = -0.99$ ) con el contenido de MgO y MnO (Fig. 5.28). El contenido de  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$  se mantiene prácticamente invariable (desviación estándar de 0.54 y 0.64 % en peso, respectivamente) con un contenido medio de 23.65 y 20.98 % en peso, respectivamente. Los contenidos medios de CaO,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$  y NiO son inferiores a 0.05 % en peso.

La composición química de la clorita radiada es similar a la de la clorita masiva. El zonado oscilatorio que presentan las cloritas radiadas se ha analizado mediante la realización de mapas composicionales de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , FeO, MnO y MgO (Fig. 5.29). Los zonados composicionales consisten principalmente en la formación de bandas concéntricas con diferentes contenidos de FeO,  $Al_2O_3$ , MgO y MnO, mientras que el contenido de  $SiO_2$  se mantiene invariable (Fig. 5.29). Las bandas claras tienen un mayor contenido de FeO (38.35-41.41 % en peso) y menor de MnO y MgO (1.72-2.54 % en peso y 1-2.04 % en peso, respectivamente), mientras que las bandas oscuras tienen un mayor el contenido de MnO y MgO (3.29-9.32 % en peso, y 2.34-5.44 % en peso, respectivamente) y menor contenido de FeO (26.45-38.09 % en peso). No existen variaciones composicionales significativas dentro de las propias bandas claras y oscuras (Fig. 5.29).



**Fig. 5.28:** Diagramas de correlación, en % en peso, entre a) MnO vs. MgO y b) MnO + MgO vs. FeO, de cloritas (masivas y radiadas) presentes en el estadio 2 de las vetas mineralizadas de Patricia. R = Coeficiente de correlación de Pearson; \* = p-valor, o nivel de significación de la regresión lineal: tres estrellas (\*\*\*) : p-valor < 0.001.



**Fig. 5.29:** Mapas composicionales de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  y  $\text{MgO}$  obtenidos mediante microsonda electrónica en una clorita radiada representativa de las vetas mineralizadas de Patricia. Se observa claramente que en aquellas bandas donde los contenidos de  $\text{MnO}$  y  $\text{MgO}$  son altos, el contenido de  $\text{FeO}$  es significativamente menor.

**Tabla 7.** Análisis composicionales representativos de microsonda electrónica de cloritas masivas y radiadas presentes en el estadio 2 de las vetas mineralizadas de Patricia. (Ver total de análisis en Anexo 3).

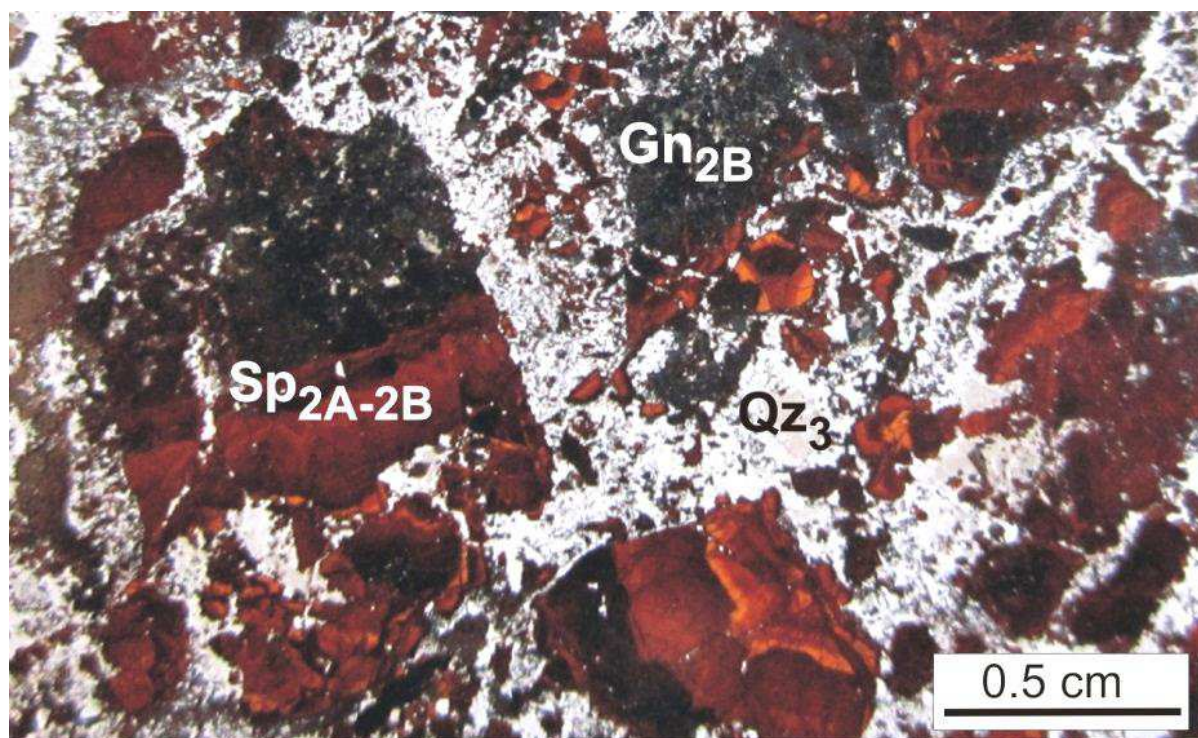
Lámina	Cloritas Masivas						Cloritas Radiadas									
	PT52 - 182.16		PT96 - 166.7		PT96 - 167		PT105 - 178.7		PT96 - 167 Chl 1		PT96 - 167 Chl 2					
	5	14	25	36	54	55	93	101	37	38	39	40	1	2	5	6
N° Analisis	5	14	25	36	54	55	93	101	37	38	39	40	1	2	5	6
SiO <sub>2</sub>	23.60	26.69	23.95	23.35	23.54	23.85	23.02	23.18	23.07	23.45	22.57	23.09	24.16	23.84	23.10	23.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.51	21.82	21.34	19.37	20.81	20.10	20.63	20.82	20.63	20.69	20.09	20.31	20.98	21.44	22.44	21.16
FeO	34.14	28.61	29.97	35.58	38.27	39.63	39.79	38.44	31.85	34.40	38.49	40.49	40.08	39.61	31.94	33.77
MnO	5.39	1.87	6.40	3.50	3.50	2.26	2.07	3.12	5.85	5.64	2.71	1.79	2.02	2.21	5.39	6.19
MgO	3.87	7.68	5.78	3.04	1.88	1.46	1.31	1.88	4.25	3.47	2.24	1.37	1.65	1.70	5.44	4.08
CaO	0.03	0.03	0.03	0.11	0.01	0.03	0.05	0.04	0.05	0.05	0.01	0.02	-	0.02	-	0.04
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.03	0.05	0.07	0.02	0.06	0.07	0.06	0.02	0.03	-	-	0.02	-	0.07
K <sub>2</sub> O	0.02	0.30	0.17	0.01	0.03	-	0.08	0.02	-	0.03	-	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.06	0.03	0.02	-	0.04	0.04	0.02	0.03	-	0.03	0.05	0.03	0.01	0.02	0.03
NiO	-	-	-	-	-	0.03	-	-	0.02	-	-	0.03	-	0.01	-	0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.04	-	0.03	0.05	-	0.02	0.01	-	-	-	-	-	0.02	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	0.01	-	0.05	0.01	0.02	0.04	-	0.05	-	0.01	0.01	0.01	-
F	0.01	0.02	-	0.01	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	0.02	0.02	0.02	0.03	0.06	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01	-	0.01	0.03	0.02	0.04
Total	87.60	87.11	87.69	85.08	88.22	87.47	87.10	87.63	85.86	87.76	86.22	87.17	88.95	88.89	88.37	89.00
apfu	2.70	2.89	2.68	2.76	2.71	2.77	2.69	2.68	2.67	2.68	2.66	2.70	2.75	2.71	2.58	2.66
Si	2.76	2.79	2.82	2.70	2.82	2.75	2.84	2.84	2.82	2.79	2.79	2.80	2.81	2.87	2.95	2.81
Al	3.26	2.59	2.81	3.52	3.68	3.84	3.89	3.72	3.09	3.29	3.80	3.96	3.81	3.76	2.98	3.18
Fe	0.52	0.17	0.61	0.35	0.34	0.22	0.21	0.31	0.57	0.55	0.27	0.18	0.19	0.21	0.51	0.59
Mn	0.66	1.24	0.97	0.54	0.32	0.25	0.23	0.32	0.73	0.59	0.39	0.24	0.28	0.29	0.91	0.68
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	-	-	0.01	0.01	0.01	-	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	0.02
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	0.01	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	0.01	0.01	-	0.01	0.01	-	-	-	-	-	0.01	-	0.01
Al <sup>VI</sup>	1.46	1.68	1.50	1.46	1.53	1.52	1.53	1.52	1.49	1.48	1.46	1.50	1.56	1.58	1.54	1.46
Al <sup>IV</sup>	1.30	1.11	1.32	1.24	1.29	1.23	1.31	1.32	1.33	1.32	1.34	1.30	1.25	1.29	1.42	1.34
S <sup>IV</sup>	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
S <sup>VI</sup>	4.44	4.01	4.39	4.42	4.38	4.32	4.34	4.37	4.41	4.44	4.47	4.38	4.28	4.27	4.40	4.48
S <sup>inter</sup>	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02

Al<sup>VI</sup>, Al<sup>IV</sup>: % aluminio octaédrico y tetraédrico, respectivamente; S<sup>IV</sup>, S<sup>VI</sup>, S<sup>inter</sup>: Σ espacios tetraédricos, octaédricos y de interstratificados (Σ Na+K+Ca), respectivamente

### 5.3.1.3 Estadio 3

El estadio 3 está caracterizado por: (a) la formación de cuarzo ( $Qz_3$ ) y arsenopirita ( $Apy_3$ ) (Fig. 5.17 y 5.30), (b) finas vetas (0.2-5 cm) de pirita ( $Py_3$ ) y esfalerita ( $Sp_3$ ) (Fig. 5.15c) y (c) la formación de kutnohorita. El  $Qz_3$  y la  $Apy_3$  están generalmente cementando brechas de esfalerita y galena del estadio 2 (Fig. 5.31a). Estas texturas de brecha aparecen en numerosas zonas del yacimiento.

Durante el estadio 3 también se formaron cantidades menores de galena ( $Gn_3$ ), fases de Ag (freibergita, freieslebenita y acantita) y sulfosales de Pb (boulangerita y jamesonita).



**Fig. 5.30:** Fotografía de una lámina transparente pulida representativa del estadio 3. En ella se muestran como  $Qz_3$  y  $Apy_3$  se encuentran cementado las brechas de sulfuros del estadio 2. Abreviaturas:  $Qz$  = cuarzo,  $Py$  = pirita y  $Sp$  = esfalerita.

El  $Qz_3$  aparece con texturas en mosaico rellenando la matriz de la brecha. Los cristales son de pequeño tamaño ( $< 0.2$  mm) en el contacto con los fragmentos y aumentan al alejarse de las brechas hasta tamaños de 5cm (Fig. 5.31b), formando en ocasiones pequeñas geodas.

La  $Apy_3$  aparece asociada con el  $Qz_3$  en forma de cristales subeuhedrales con un zonado composicional consistente en núcleos y bandas con contenidos variable de Sb (Fig. 5.31c). El contenido de As de la  $Apy_3$  es ligeramente inferior al de la  $Apy_1$  (40.1-45.2 % en peso), mientras que el contenido en Sb de las bandas ricas en este elemento es similar, con valores de hasta 5.2 % en peso (Tabla 8). El contenido de Sb muestra una moderada correlación negativa con los contenidos de S y Fe (Fig. 5.32a-b).

La  $Py_3$  aparece como cristales subeuhedrales y/o anhedrales (0.2-1 mm) (Fig. 5.31d) y, por lo general, contiene bandas relativamente ricas en As (hasta 1.85 % en peso). Como se observó en la  $Py_1$ , en estas bandas, el As muestra una correlación moderadamente negativa con el S (Fig. 5.32c).

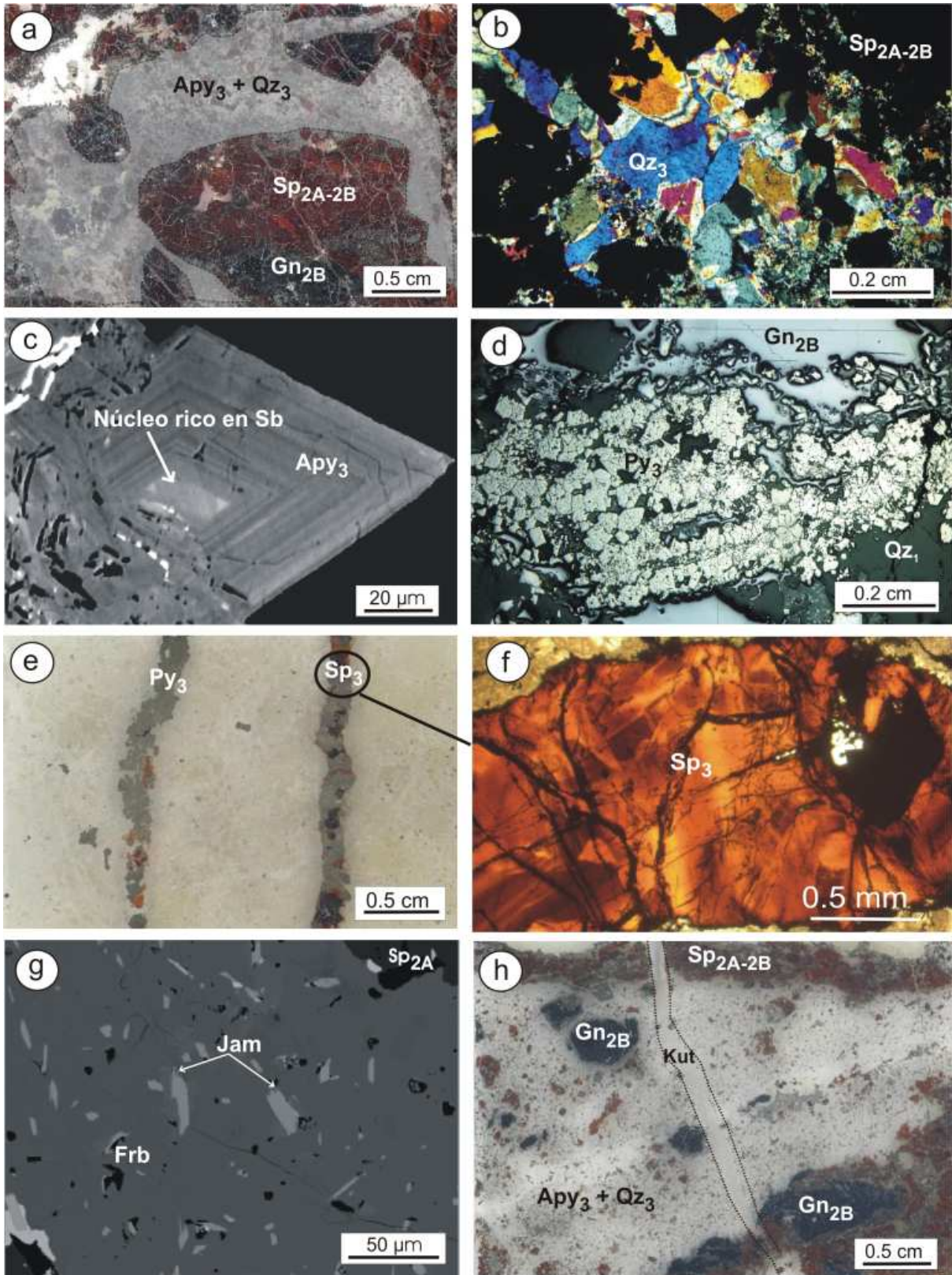
La  $Sp_3$  es de composición similar a la  $Sp_{2A}$  y la  $Sp_{2B}$ , apareciendo también como agregados masivos de cristales zonados (Fig. 5.31e-f). El contenido de Zn y Fe de la  $Sp_3$  oscila entre 54.9 y 60.6 % en peso, y entre 4.6 y 9.2 % en peso (7.5-13.2 % mol. FeS), respectivamente. El contenido de Cd (0.1 % en peso) es inferior al de la  $Sp_{2A}$  y la  $Sp_{2B}$ .

La  $Gn_3$  aparece como una fase minoritaria en este estadio. Tiene un contenido casi invariable de Pb (83.7-86.5 % en peso) y cantidades significativas de Sb (promedio de 0.45 % en peso y un máximo de 2 % en peso), y de Ag (promedio de 0.1 % en peso, con un máximo de 0.7 % en peso) (Tabla 8). Asociada a la  $Gn_3$  aparecen fases minoritarias de Ag como freibergita, freieslebenita y acantita, y sulfosales de Pb-Sb como boulangerita y jamesonita (Fig. 5.31g). Estas fases aparecen o bien como inclusiones en la  $Gn_3$  con tamaños de grano entre 5 y 25  $\mu m$ , o rellenando huecos dentro de la propia  $Gn_3$ .

Finalmente, la kutnohorita aparece en forma de granos euhedrales y subeuhedrales formando finas vetas (< 0.5 cm) que cortan tanto a las brechas de sulfuros (esfalerita y galena) del estadio 2 como a la  $Apy_3$  y  $Qz_3$  (Fig. 5.31h).

---

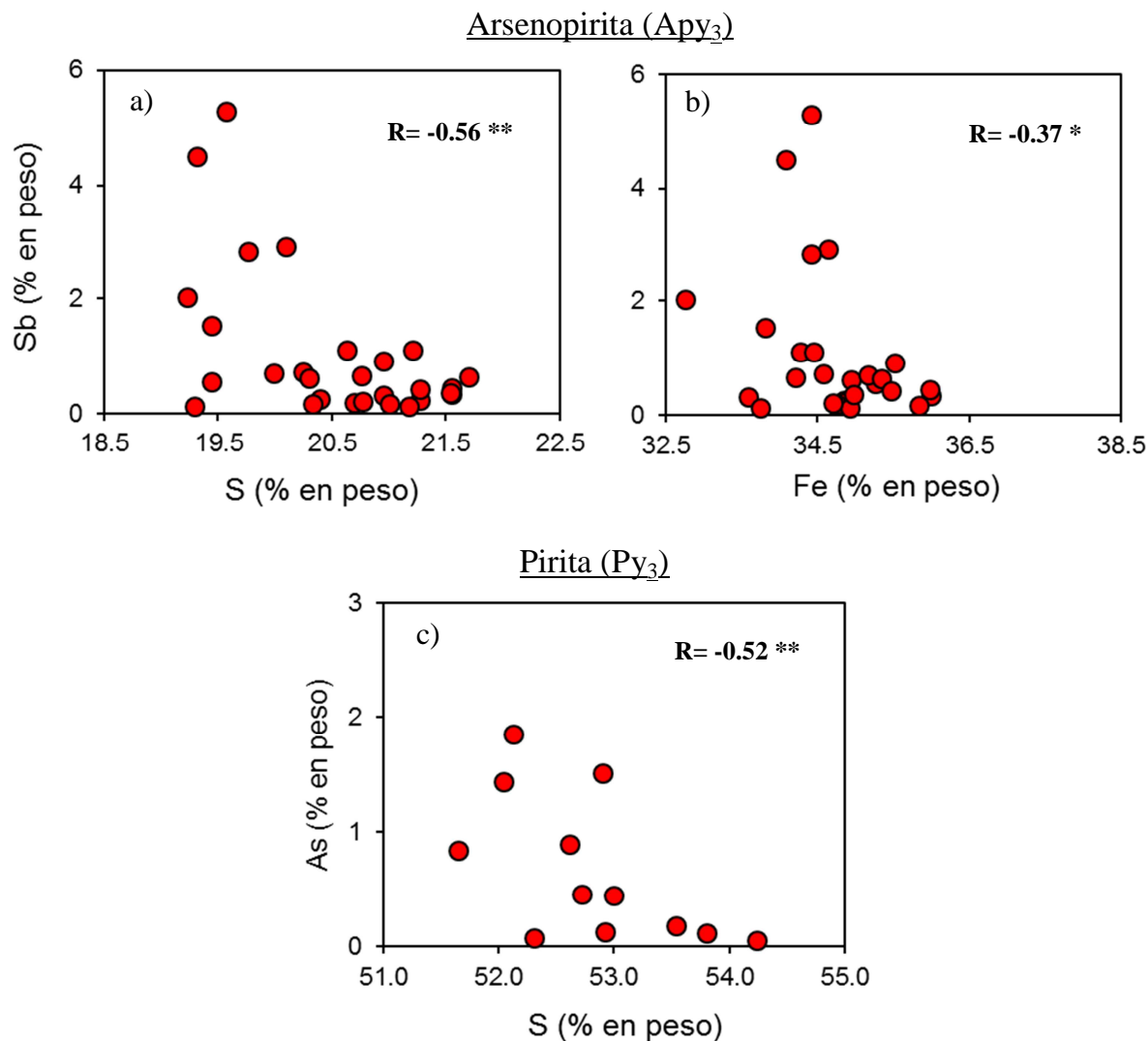
→**Fig. 5.31:** Fases minerales del estadio 3: (a) Detalle de una sección delgada mostrando la textura brechificada de los sulfuros del estadio 2, cementados por  $Qz_3$  y  $Apy_3$ , (b) Textura en mosaico del  $Qz_3$ , (c) Grano de  $Apy_3$  con un núcleo rico en Sb y un zonado composicional concéntrico paralelo a los bordes de grano, (d) Agregado de  $Py_3$  cortando una veta de  $Gn_{2B}$ , (e) Detalle de una lámina transparente pulida con dos finas vetas formadas por  $Py_3$  y  $Sp_3$ , (f) Detalle de cristales zonados de  $Sp_3$  de una de las dos vetas mostradas en la imagen (e), (g) sulfosales de Pb-Sb (jamesonita) incluidos dentro de una sulfosal de plata (freibergita), y (h) Veta de espesor milimétrico de Kut cortando a  $Qz_3$  y a esfalerita y galena del estadio 2. Abreviaturas: Frb = freibergita, Apy = arsenopyrite, Jam = jamesonita, Gn = galena, Kut = kutnohorita, Qz = cuarzo, Py = pirita, Sp = esfalerita. Fotografías de microscopio óptico con luz transmitida y nicoles paralelos (a, e, f y h); con nicoles cruzados (b), con luz reflejada y nicoles paralelos (d). Imágenes de microsonda electrónica tomada con electrones retrodispersados (c y g) .



**Tabla 8.** Análisis composicionales representativos (dato de EPMA en % en peso) de pirita, arsenopirita, esfalerita y galena del estadio 3 (Ver total de análisis en Anexo 4).

Muestra	PT52 Pirita	PT52 Pirita	PT52 Pirita	PT96 Arsenopirita	PT96 Arsenopirita	PT96 Arsenopirita	PT105 Esfalerita	PT105 Esfalerita	PT41 Galena	PT96 Galena
N° analisis	3	7	14	206	75	205	23	35	24	73
Rica en As										
Rica en Sb										
(% en peso)										
As	<ld	0.17	1.85	43.33	42.07	41.04	<ld	<ld	<ld	<ld
Ag	<ld	0.06	<ld	<ld	0.02	<ld	<ld	<ld	0.03	0.17
Au	<ld	<ld	<ld	0.05	0.05	0.05	<ld	<ld	<ld	<ld
Fe	46.38	46.51	45.86	36.00	35.39	35.77	5.90	8.72	0.14	0.04
Zn	<ld	<ld	0.05	0.03	<ld	0.03	59.69	55.96	0.09	0.05
Co	0.06	0.09	0.07	0.05	0.06	0.03	<ld	0.03	<ld	<ld
Cd	0.06	0.08	0.06	<ld	<ld	<ld	0.22	0.29	0.07	0.04
S	53.95	53.54	52.13	20.90	22.18	20.62	33.74	33.78	13.23	13.07
Cu	<ld	0.06	0.07	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	0.58	<ld
Pb	0.17	0.07	0.15	0.13	0.07	0.08	0.14	0.15	85.28	84.74
Sb	<ld	0.05	0.05	0.50	0.25	3.14	0.02	0.04	0.16	0.45
Total	100.62	100.63	100.29	101.00	100.09	100.78	100.01	99.69	99.57	98.56
(apfu)										
As	-	-	0.03	0.92	0.89	0.88	-	-	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0.99	1.00	0.99	1.03	1.01	1.03	0.10	0.15	0.01	-
Zn	-	-	-	-	-	-	0.88	0.83	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	2.01	2.00	1.97	1.04	1.10	1.04	1.01	1.02	0.98	0.99
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	0.98	0.99
Sb	-	-	-	0.01	-	0.04	-	-	-	0.01
Total	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0

<ld = valores por debajo del límite de detección



**Fig. 5.32:** Diagrama binario de correlación Sb vs S (a) y Sb vs Fe (b) de cristales zonados de arsenopirita del estadio 3. (c) Diagrama binario de correlación As vs S de cristales de pirita del estadio 3. R= Coeficiente de correlación de Pearson; \* = p-valor, o nivel de significación de la regresión lineal: dos estrellas (\*\*): p-valor < 0.01; una estrella (\*): p-valor < 0.05.

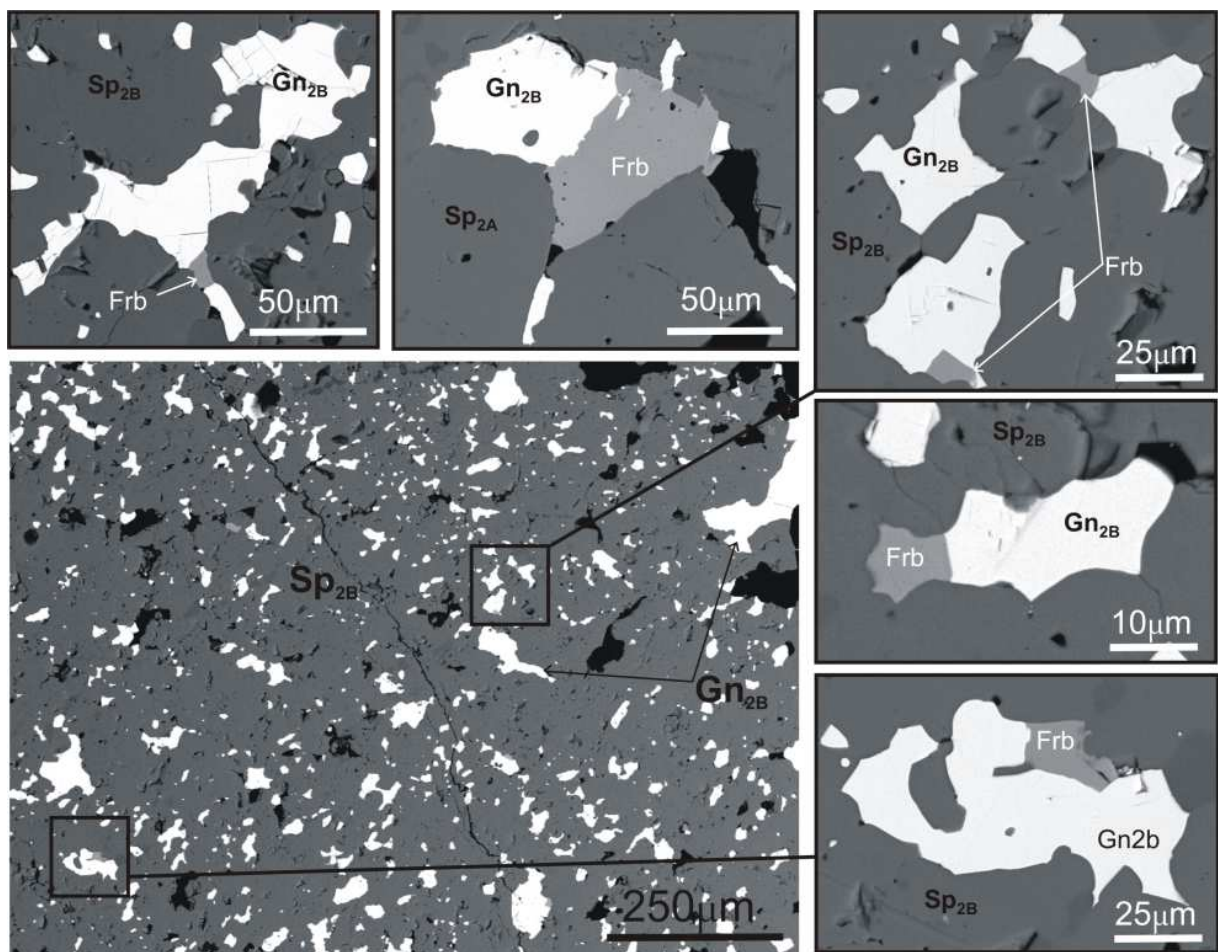
### 5.3.2 Mineralogía de los minerales de Ag y de las sulfosales de Pb-Sb

Se han identificado un total de 270 granos correspondientes en su mayoría a minerales de Ag y, en menor medida, a sulfosales de Pb-Sb. Los minerales de Ag aparecen como inclusiones dentro de la galena y se localizan generalmente en los límites de grano (Fig. 5.33). Además, también puede aparecer en relación textural con calcopirita, pirrotina o sulfosales de Pb – Sb, rellenando huecos entre granos de esfalerita, pirita o kutnohorita (Fig. 5.34).

Los minerales de Ag que se han identificado son, en orden decreciente de abundancia: freibergita, polibasita, estefanita, pirargirita, freieslebenita y acantita. Estos minerales aparecen normalmente

como granos anhedrales con tamaños que oscilan desde menos de 10  $\mu\text{m}$  hasta 200  $\mu\text{m}$ , con un tamaño medio de grano de alrededor de 40  $\mu\text{m}$ . Las sulfosales asociadas con las fases de Ag son boulangerita y jamesonita. En las Tablas 9 y 10 se incluyen análisis composicionales representativos de los diferentes minerales de Ag y de las sulfosales de Pb-Sb. Los resultados analíticos completos pueden consultarse en el anexo 5.

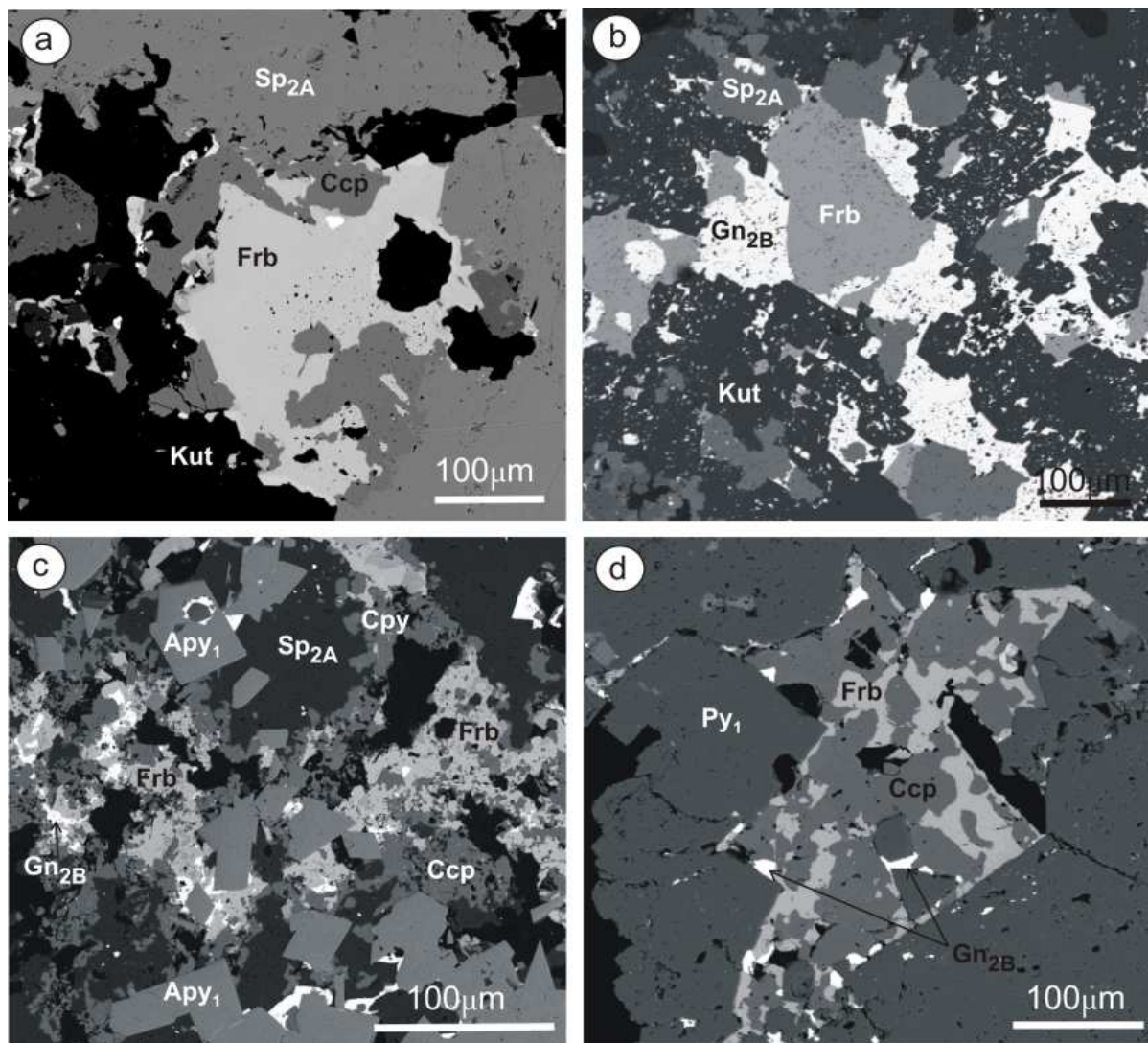
La **freibergita**  $(\text{Ag,Cu})_{10}(\text{Fe,Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  representa el 90 % del total de las fases de Ag identificadas en las vetas mineralizadas. Aparece como granos anhedrales (15-500  $\mu\text{m}$ , comúnmente < 60  $\mu\text{m}$ ) en el interior de  $\text{Gn}_{2\text{B}}$  (Fig. 5.33 y 5.34) o bien rellenando huecos entre granos de esfalerita, pirita, cuarzo o kutnohorita.



**Fig 5.33:** Fotografías de SEM que muestran la distribución más común de freibergita en la mineralización de Patricia. Como se observa, los granos de freibergita son principalmente de  $\sim 30 \mu\text{m}$  y están como inclusiones dentro de galena ( $\text{Gn}_{2\text{B}}$ ) en contacto con esfalerita ( $\text{Sp}_{2\text{A-2B}}$ ).

→**Fig. 5.34:** Imágenes de microsonda electrónica, con electrones retrodispersados, de granos de freibergita de tamaños superiores a 100  $\mu\text{m}$ : (a) Freibergita asociada con calcopirita entre granos de esfalerita y kutnohorita, (b) Freibergita dentro de galena y asociada kutnohorita, (c) Freibergita asociada a calcopirita y galena entre granos de esfalerita y arsenopirita y (d) Freibergita intercrecida con calcopirita en un hueco entre granos de  $\text{Py}_1$ . Abreviaturas: Py = pirita, Apy = arsenopirita, Sp = esfalerita, Gn = galena, Ccp = calcopirita, Frb = freibergita y Kut = kutnohorita.

La freibergita forma parte de la solución sólida existente entre la tetraedrita ( $(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$ ) y la argentotetraedrita ( $Ag_{10}(Fe,Zn)_2Sb_4S_{13}$ ), de modo que la freibergita es una sulfosal de Sb con contenidos variables de Ag y Cu. Esta solución sólida fue definida por Moëlo et al., (2008), como parte de un informe sobre la nomenclatura y sistemática de las sulfosales de la Comisión de la IMA (*International Mineralogical Association*). En el caso de las freibergita de Patricia, el contenido de Ag oscila entre 18.7 y 34.9 % en peso con un contenido medio de 25.9 % en peso, mientras que el contenido de Cu oscila entre 10.9 y 27.3 % en peso con un contenido medio de 18.4 % en peso. El contenido de Fe y Zn en granos individuales de freibergita es homogéneo, siendo el contenido de Fe sistemáticamente superior al Zn. El contenido de Sb oscila entre 22 y 28 % en peso con una media de 26.5 % en peso, mientras que el contenido medio de As es de 0.1 % en peso con valores máximos de hasta 0.8 % en peso (Tabla 9). Los análisis muestran que el contenido de Ag y Cu están correlacionados negativamente ( $R = -0.75$ ) (Fig. 5.35).



**Tabla 9.** Análisis composicionales representativos de microsonda electrónica de freibergita. (Ver tabla completa en el Anexo 5).

Muestra	PT 52	PT 52	PT 41	PT 52	PT 41	PT 52	PT 41	PT 52	PT 41	PT 52	PT 41	PT 52	PT 41	PT 52	PT 41
N° analisis	15	137	196	49	28	16	61	164	55	12					
(% en peso)															
As	0.11	0.08	0.06	<ld	0.09	0.12	0.09	0.10	<ld	<ld					
Ag	21.86	33.28	28.28	23.23	22.48	22.98	25.17	22.26	29.54	33.66					
Au	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld					
Fe	5.33	4.50	5.34	5.34	5.26	5.89	3.26	5.45	4.98	5.25					
Zn	1.08	1.76	0.68	1.02	0.29	4.22	0.41	0.92	0.89	0.78					
Cd	<ld	0.27	0.39	<ld	0.35	0.19	0.39	0.33	<ld	<ld					
S	22.01	20.30	21.05	22.13	22.57	22.49	21.96	22.35	20.87	19.89					
Cu	22.72	13.49	15.86	20.91	21.28	18.15	20.05	20.98	15.96	14.11					
Pb	0.15	0.11	1.89	<ld	0.07	0.05	0.11	0.08	<ld	0.42					
Sb	27.73	25.93	27.18	27.75	27.28	25.67	27.64	27.04	27.07	26.29					
Total	100.98	99.73	100.73	100.38	99.66	99.76	99.06	99.51	99.31	100.40					
(apftu)															
As	0.03	0.02	0.01	-	0.02	0.03	0.02	0.02	-	-					
Ag	3.70	6.05	5.03	3.97	3.84	3.90	4.42	3.81	5.29	6.12					
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Fe	1.74	1.58	1.84	1.76	1.73	1.93	1.10	1.80	1.72	1.84					
Zn	0.30	0.53	0.20	0.29	0.08	1.18	0.12	0.26	0.26	0.23					
Cd	-	0.05	0.07	-	0.06	0.03	0.07	0.05	-	-					
S	12.53	12.42	12.60	12.72	12.96	12.84	12.98	12.86	12.58	12.17					
Cu	6.53	4.16	4.79	6.06	6.17	5.23	5.98	6.09	4.85	4.36					
Pb	0.01	0.01	0.18	-	0.01	-	0.01	0.01	-	0.04					
Sb	4.16	4.18	4.28	4.20	4.13	3.86	4.30	4.10	4.29	4.24					
Total	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00	29.00					
Ø	250 µm	40 µm	100 µm	35 µm	40 µm	35 µm	100 µm	40 µm	35 µm	55 µm					
Min Asoc.	Py / Gn / Ccp	Sp / Gn	Sp	Gn	Sp / Gn	Sp / Gn	Gn	Sp	Sp / Gn	Sp / Gn					

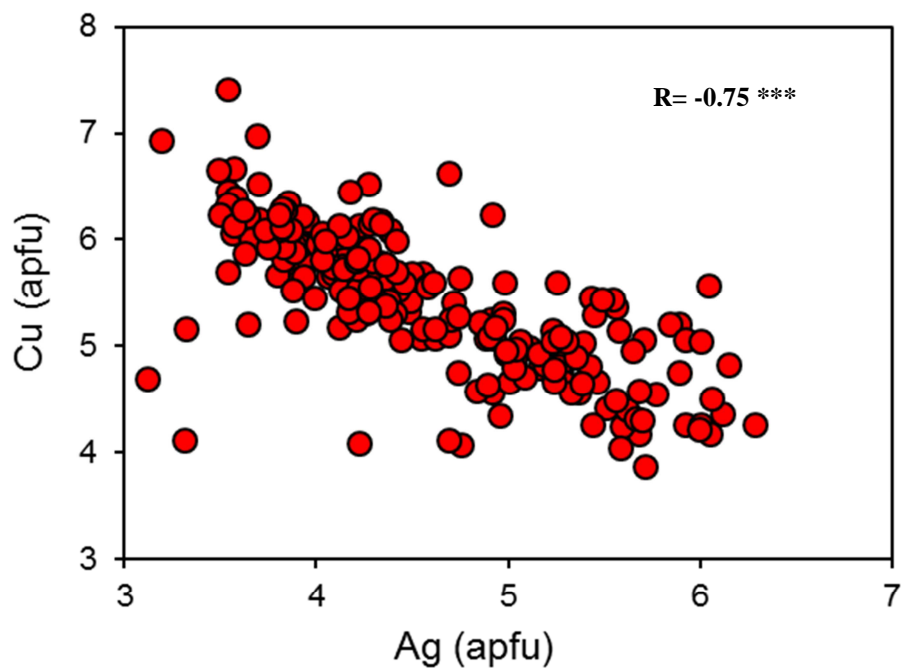
<ld= valores por debajo del límite de detección. Ø = tamaño de los granos; Min Asoc. = mineral asociado.

**Tabla 10.** Análisis composicionales representativos de microsonda electrónica de las fases de Ag más minoritarias (polibasita, pirargirita, estefanita, freieslebenita, acantita, boulangerita y jamesonita). (Ver tabla completa en el Anexo 5).

Muestra	Polibasita		Pirargirita		Estefanita		Freieslebenita		Acantita		Boulangerita		Jamesonita	
	PT52	PT52	PT52	PT41	PT52	PT52	PT35	PT41	PT41	PT52	PT41	PT41	PT41	PT41
N° análisis	53	77	94	275	62	98	105	183	230	60	179	78	26	100
(% en peso)														
As	<l.d	0.31	0.13	<l.d	0.32	<l.d	<l.d	<l.d	0.06	0.23	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Ag	67.80	68.24	60.52	60.66	72.69	75.19	21.90	24.16	82.16	87.26	<l.d	<l.d	0.14	<l.d
Au	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d
Fe	3.24	0.30	0.34	0.05	0.26	0.04	0.44	0.03	0.31	0.04	<l.d	0.02	1.69	1.60
Zn	0.03	0.16	0.09	<l.d	1.64	0.03	<l.d	0.10	0.08	0.03	<l.d	0.06	0.08	0.04
Cd	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	0.34	1.22	<l.d	0.04	0.11	0.04	<l.d
S	16.25	15.35	16.84	17.09	13.74	14.48	19.71	18.61	15.47	10.04	18.22	18.28	21.20	21.03
Cu	4.42	3.37	0.12	0.06	2.81	2.04	<l.d	<l.d	0.22	0.04	<l.d	<l.d	0.99	0.33
Pb	<l.d	<l.d	0.19	0.96	0.35	0.24	30.93	31.06	0.38	2.21	54.64	54.84	39.64	39.99
Sb	9.14	11.36	22.54	22.81	8.97	8.42	27.93	26.55	0.10	<l.d	25.18	26.17	35.18	35.39
Total	100.92	99.09	100.77	101.66	100.78	100.44	100.92	100.85	100.01	99.85	98.10	99.48	98.98	98.38
(apfu)														
As	0.01	-	0.01	-	0.03	-	-	-	-	0.01	-	-	-	-
Ag	13.61	14.55	3.06	3.05	5.37	5.57	1.01	1.14	1.80	2.13	-	-	0.03	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	1.26	0.12	0.03	-	0.04	0.01	0.04	-	0.01	-	-	0.01	0.63	0.61
Zn	0.01	0.06	0.01	-	0.20	-	-	0.01	-	-	-	0.02	0.03	0.01
Cd	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.03	-	0.01	0.02	0.01	-
S	10.98	10.94	2.86	2.89	3.41	3.61	3.06	2.96	1.14	0.83	10.93	10.84	13.89	13.97
Cu	1.51	1.21	0.01	0.01	0.35	0.26	-	-	0.01	-	-	-	0.33	0.11
Pb	-	-	0.01	0.03	0.01	0.01	0.74	0.76	-	0.03	5.07	5.03	4.02	4.11
Sb	1.63	2.14	1.01	1.02	0.59	0.55	1.14	1.11	-	-	3.98	4.09	6.07	6.19
Total	29.0	29.0	7.0	7.0	10.0	10.0	6.0	6.0	3.0	3.0	20.0	20.0	25.0	25.0
Ø	20µ	45µ	15µ	20µ	65µ	145µ	10µ	15µ	15µ	12µ	150µ	85µ	15µ	25µ
Min asoc.	Sp/Gn	Sp/Gn	Gn	Gn	Sp/Gn	Gn	Gn	Gn	Gn	Gn	Gn	Gn	Gn	Gn

< l. d.= valores por debajo del límite de detección. Ø = tamaño de los granos; Min Asoc. = mineral asociado.

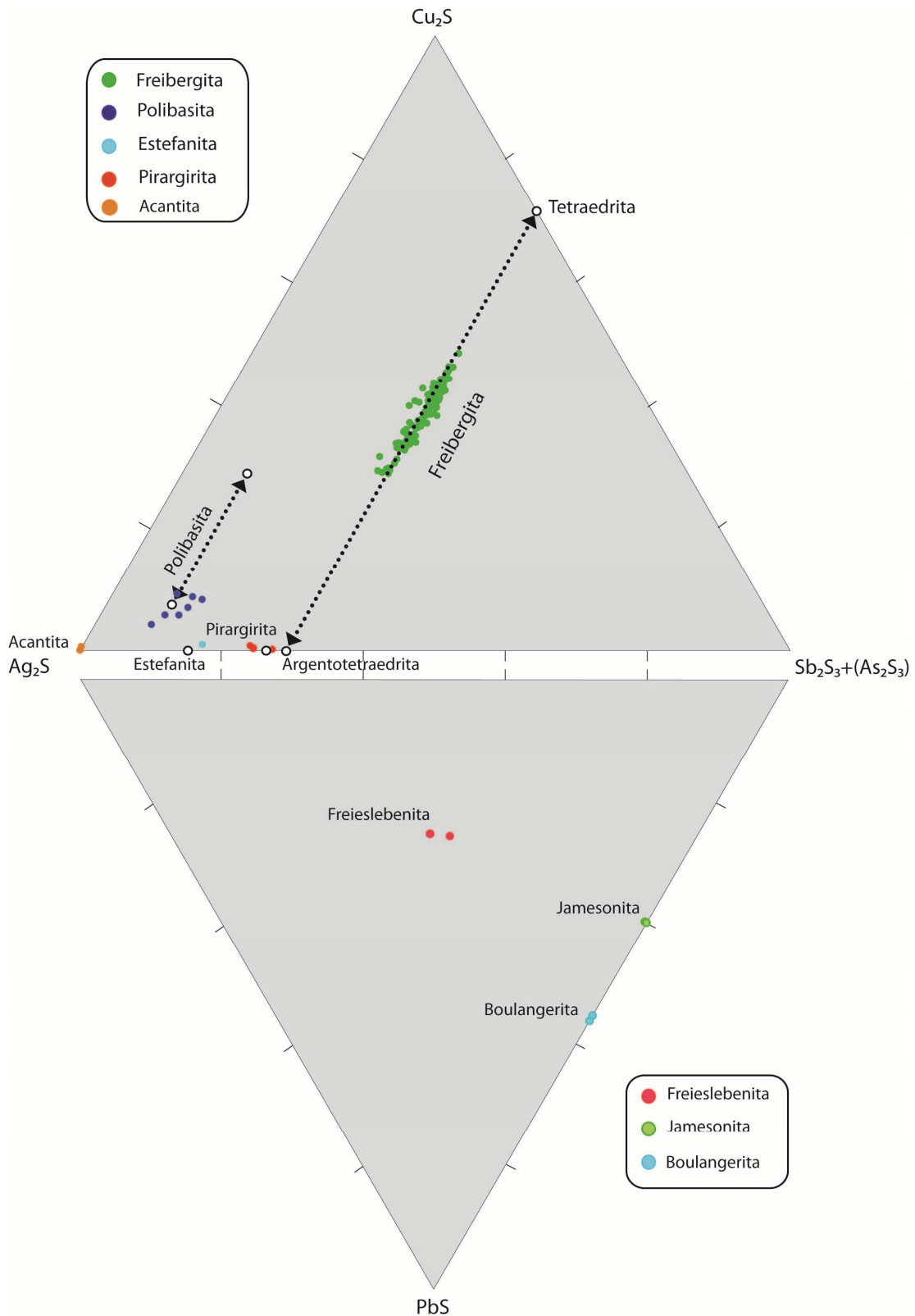
Según Moëlo et al, (2008), dentro de la solución sólida, tetraedrita-argentotetraedrita, las variedades con contenidos de Ag por debajo de 4 apfu, deberían de ser denominadas tetraedritas ricas en Ag, aunque se necesita un estudio más profundo para solucionar este problema. Todos los análisis de freibergita de Patricia han sido proyectadas en un diagrama triangular ( $Ag_2S-Cu_2S-Sb_2S_3$ ), donde puede observarse la distribución de las muestras a lo largo de la traza de la solución sólida entre tetraedrita y argentotetraedrita (Fig. 5.36).



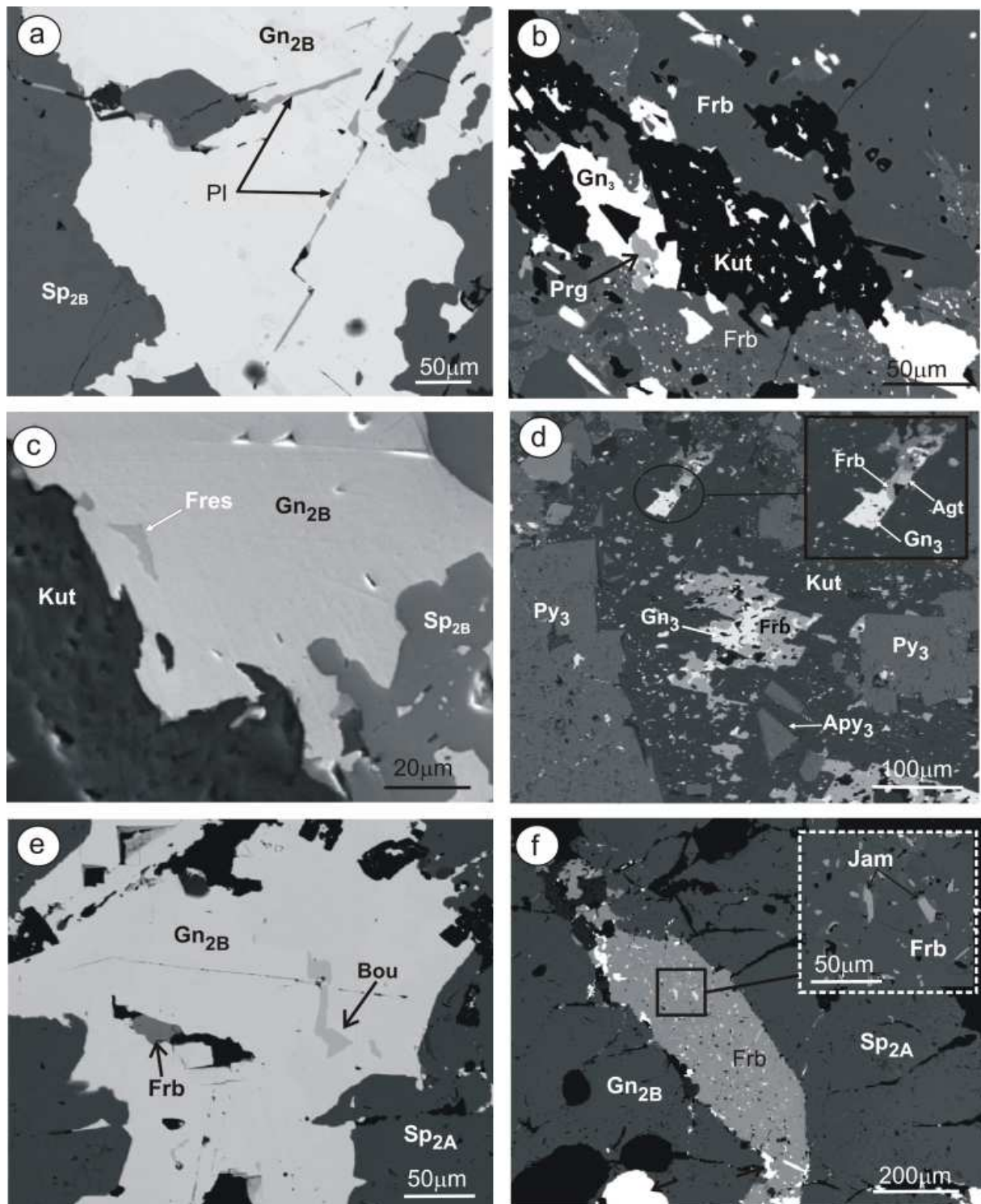
**Fig. 5.35:** Diagrama de correlación de los contenidos de Ag y Cu (en apfu: átomos por fórmula unidad) de cristales individuales de freibergita. R= Coeficiente de correlación de Pearson; \* = p-valor, o nivel de significación de la regresión lineal: tres estrellas (\*\*\*) : p-valor < 0.001.

La **polibasita**  $(Ag,Cu)_{16}(Sb,As)_2S_{11}$  aparece comúnmente formando cristales de grano fino (10-60  $\mu m$ ) intercrecidos con freibergita o como granos alargados a lo largo de los planos de fractura dentro de  $Gn_{2B}$  (Fig. 5.37a). Los análisis de microsonda electrónica revelan que el contenido de Ag varía entre 66.5 y 71.8 % en peso. El contenido de Sb oscila entre 9.1 y 13.3 % en peso, mientras que contenido de As está por debajo de 0.3 % en peso.

La **pirargirita**  $(Ag_3SbS_3)$  aparece en forma de granos anhedrales (5-40  $\mu m$ ), incluidos dentro de  $Gn_{2B}$  y  $Gn_3$ . Además, también aparece comúnmente asociada con la presencia de kutnohorita (Fig. 5.37b). Esta fase es particularmente común en las muestras con una alta abundancia modal de minerales de Ag. El contenido de Ag oscila entre 56 y 60.6 % en peso.



**Fig. 5.36:** Diagrama triangular de sulfosales de  $\text{Ag}_2\text{S}+\text{CuS}+(\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{As}_2\text{S}_3)$  donde se han representado con diferentes colores las distintas fase de Ag (freibergita, polibasita, estefanita, pirargirita y acantita) identificadas en la mineralización de Patricia. Como referencia, se ha representado mediante una flecha discontinua el rango composicional de la soluciones solidas de la freibergita (entre argentotetraedrita y tetraedrita), y de la polibasita. Además, en la parte inferior de ha representado mediante un diagrama triangular invertido ( $\text{PbS}+\text{Ag}_2\text{S}+(\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{As}_2\text{S}_3)$ ) a la sulfosales boulangerita, jamesonita y freieslebenita.



**Fig. 5.37:** Imágenes de microsonda electrónica tomadas mediante electrones retrodispersados: (a) Cristales alargados de polibasita relleno de fracturas en  $Gn_{2B}$ , (b) Pirargirita y freibergita dentro de  $Gn_3$ , y asociados a Kut, (c) Freieslebenita dentro  $Gn_{2B}$ , (d) Pequeño grano de acantita y freibergita dentro de  $Gn_3$  en una matriz de Kut, (e) Boulangerita y freibergita dentro de  $Gn_{2B}$ , y (f) Granos de jamesonita como inclusiones en freibergita, la cual, está asociada a  $Gn_{2B}$  que está entre cristales de  $Sp_{2A}$ . Abreviaturas: Apy = arsenopirita; Agt = acanthita, Bou = boulangerita, Fres = freieslebenita, Frb = freibergita, Gn = galena, Jam= jamesonita; Kut = kutnohorita, Pl = polibasita, Py = pirita, Prg = pirargirita, Sp = esfalerita.

La **estefanita** ( $Ag_5SbS_4$ ) es una sulfosal rica en Ag que aparece de manera muy minoritaria en las vetas mineralizadas de Patricia. Comúnmente aparece con tamaños de grano inferiores a 30  $\mu\text{m}$ , coexistiendo junto con polibasita y freibergita. Contiene entre un 68 y 75.2 % en peso de Ag y hasta 4.5 % en peso de Cu. El contenido en Sb oscila entre 8.4 y 16 % en peso.

La **freieslebenita** ( $AgPbSbS_3$ ) aparece formando granos pequeños y alargados (30-200  $\mu\text{m}$ ), dentro de  $Gn_{2B}$  y  $Gn_3$  (Fig. 5.37c). Suele aparecer asociada junto a las sulfosales de Pb-Sb, boulangerita y jamesonita. Los contenidos de Ag y Pb oscilan entre 16 y 24 % en peso y entre 30.9 y 31.3 % en peso, respectivamente. El contenido de Sb oscila entre 26.5 y 29 % en peso.

La **acantita** ( $Ag_2S$ ) representa el mineral más rico en Ag (82.2-89.5 % en peso) identificado en la mineralización de Patricia. Constituye una fase muy minoritaria y, por lo general, aparece como cristales anhedrales de entre 5 y 10  $\mu\text{m}$  de tamaño. Suele aparecer texturalmente asociada con freibergita y pirargirita (Fig. 5.37d). También se ha identificado en los límites entre esfalerita y  $Gn_3$  o asociada a kutnohorita.

La **boulangerita** ( $Pb_5Sb_4S_{11}$ ) es una sulfosal con cantidades de Pb y Sb de 54 % y 25 % en peso, respectivamente, muy minoritaria en la mineralización de Patricia. Aparece normalmente en forma de cristales de entre 5 y 25  $\mu\text{m}$  de tamaño, con excepción de algunos granos mayores de 200  $\mu\text{m}$ , en el interior de  $Gn_{2B}$  (Fig. 5.37e). Se forma también al final de la etapa 3 o de postmineralización, como inclusiones en  $Gn_3$  y asociada kutnohorita.

La **jamesonita** ( $Pb_4Sb_6S_{14}$ ) se trata de una sulfosal con cantidades de Pb y Sb de 40 % y 35 % en peso, respectivamente. Es una fase muy minoritaria en la mineralización de Patricia y forma normalmente cristales de tamaños entre 5 y 20  $\mu\text{m}$ . Aparece en forma de pequeñas inclusiones dentro de freibergita (Fig. 5.37f).

### 5.3.3 Geoquímica de roca total de las vetas mineralizadas

Los resultados de los análisis de multielementos (Ag, Au, As, Cd, Cu, Ge, Pb, Sb, W y Zn) en las 10 muestras seleccionadas de vetas mineralizadas están recogidos en la Tabla 11. Las matrices de correlación y los diagramas de dispersión más significativos para pares de elementos se muestran en la Fig. 5.38. De acuerdo con el valor-p de la regresión lineal robusta, los metales analizados se han clasificado en dos grupos. El primer grupo está formado por los metales que se correlacionan

positivamente con Ag, es decir, Zn, Pb, Cu y Cd, mientras que el segundo grupo es el de los metales que se correlacionan positivamente con Au, es decir, As, Sb, Ge y W. No se han observado correlaciones adicionales entre los restantes elementos analizados y los metales de ambos grupos.

Las abundancias relativas de Zn y Pb pueden expresarse como cocientes simples (por ejemplo Pb/Zn) o como la relación de zinc ( $\#Zn = 100 * Zn / (Zn + Pb)$ ), definida por Huston & Large (1987) para los sistemas de sulfuros masivos Huston et al., (2006) extendiendo el uso de esta relación a los yacimientos de Zn-Pb-Ag. En las vetas mineralizadas analizadas, la relación de Zn ( $\#Zn$ ) oscila entre 37.3 en las muestras ricas en galena y 92.8 para la muestra con mayor contenido en esfalerita, estando el valor promedio en 64.4 (desviación estándar, 13.81). La relación Ag: Zn oscila entre 0.001 y 0.016 con un valor medio de 0.005 que corresponde a una relación Ag: Zn de 1:206. El contenido de Au está por debajo de 1 ppm en todas las muestras analizadas y la relación Ag: Au oscila entre 200 y 6000 (media: 1:1300).

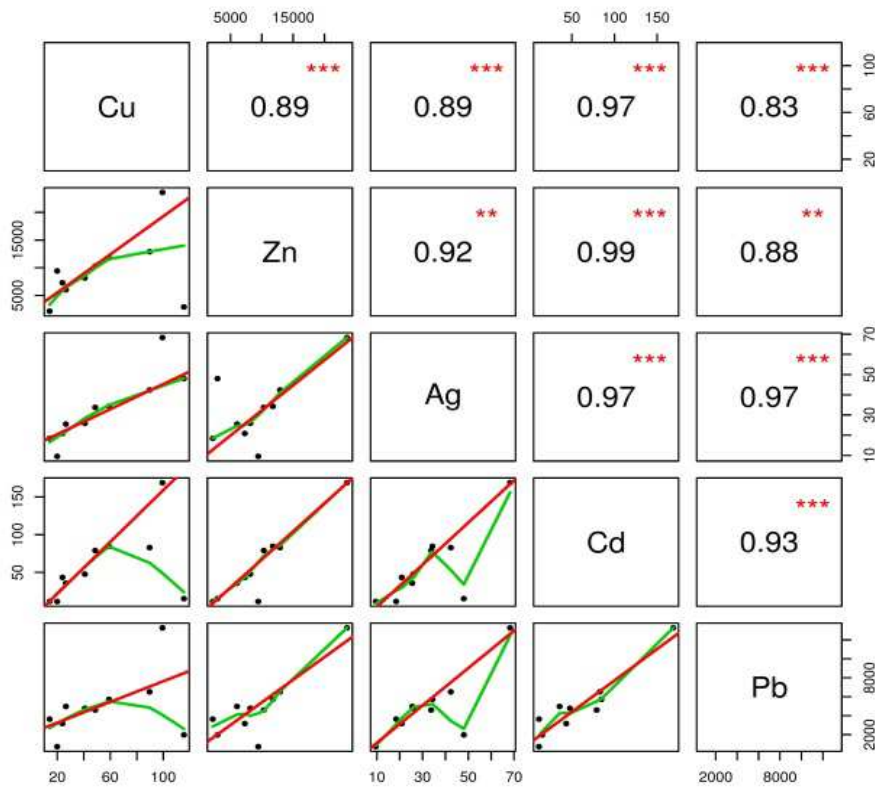
**Tabla 11:** Análisis de roca total de las vetas mineralizadas del yacimiento de Patricia.

Muestras	L.d	Unidades	PT41	PT52	PT52	PT73	PT73	PT41	PT41	PT41	PT41	PT41
			210.77	215.15	188.15	204.6	236.6	192.9	194.29	194.55	207.65	79.2
Nº			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Cu</b>	0.5	ppm	59	23.9	48.6	115.6	14.2	99.4	40.8	26.5	89.7	19.9
<b>Zn</b>	1	ppm	11757	7286	10304	2919	2165	23597	8155	6047	12903	9423
<b>Ag</b>	0.01	ppm	34.31	20.87	33.75	48.03	18.42	68.3	25.91	25.48	42.36	9.56
<b>Cd</b>	0.02	ppm	84.53	43.42	79.08	15.22	11.52	168.87	47.76	35.65	82.92	11.5
<b>In</b>	0.005	ppm	0.065	0.02	0.054	0.065	0.056	0.056	0.054	0.054	0.067	0.044
<b>As</b>	0.5	ppm	215.2	13257	2107.2	457.2	1142.7	7758	14842	13363	8911	982.3
<b>S</b>	0.01	% en peso	6.16	11.66	2.96	3.71	7.39	8.83	6.18	8.66	11.8	1.94
<b>Sb</b>	0.05	ppm	68.16	200.56	82.98	102.99	43.06	177.76	579	213.77	235.53	38.1
<b>Se</b>	0.5	ppm	0.7	6.2	2.5	l.d	2.7	3.5	2.4	3.2	1.3	2.1
<b>Pb</b>	0.5	ppm	5717	3166	4592	1969.7	3635	13265	4775	4967	6512	732.5
<b>Bi</b>	0.01	ppm	0.13	0.86	0.42	1.03	0.08	0.3	0.17	0.33	0.41	0.84
<b>Te</b>	0.05	ppm	l.d	l.d	l.d	l.d	l.d	0.59	l.d	0.37	l.d	l.d
<b>Co</b>	0.1	ppm	17.5	16.7	8.9	15	12.2	22.3	8.4	14.4	8.7	27.7
<b>Mo</b>	0.1	ppm	1	0.7	0.9	0.8	0.6	3.3	0.6	0.7	0.8	10.1
<b>Au</b>	1	ppb	10	85	30	8	65	79	162	129	106	36
<b>Ge</b>	0.05	ppm	0.97	0.85	0.96	0.85	0.81	1.06	1.35	1.35	1.24	1.05
<b>W</b>	1	ppm	2	21	14	5	9	17	22	26	21	4

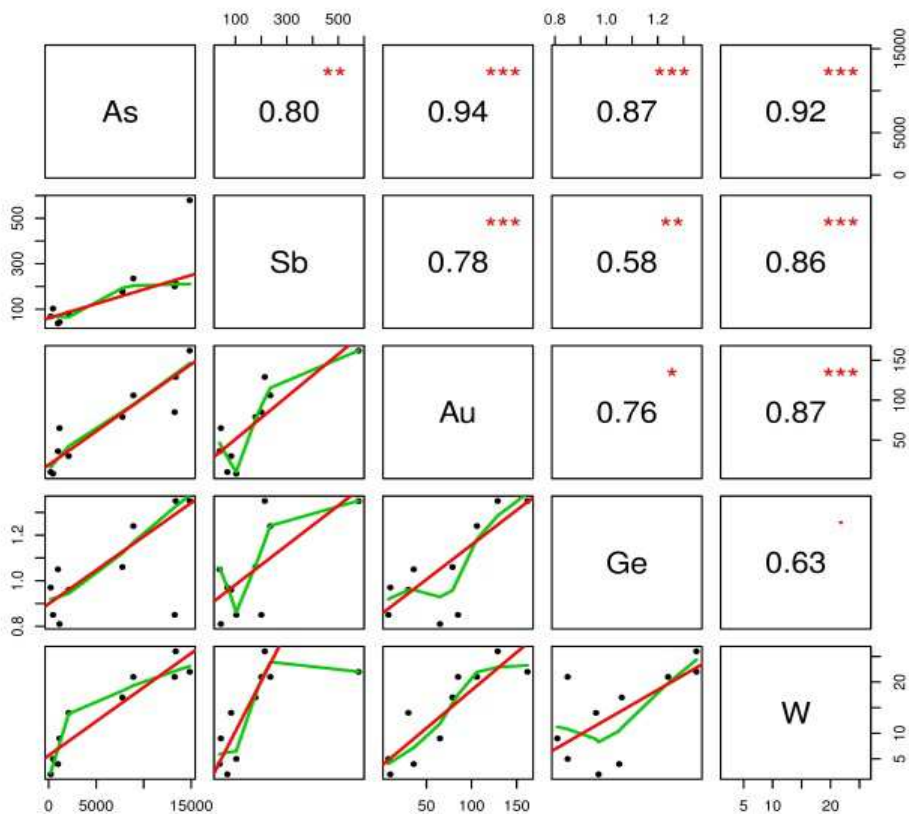
L. d= límite de detección (en ppm; excepto S en % en peso y Au en ppb)

→Fig. 5.38: Matriz de dispersión de los dos grupos de elementos (grupos de Ag y Au) con correlaciones positivas calculadas a partir de la composición de roca total de las vetas mineralizadas. Los paneles inferiores contienen el diagrama de dispersión de cada par de elementos, el modelo de la regresión lineal robusta (rojo) y la línea Tukey (verde). Los paneles superiores contienen el coeficiente r cuadrado y el nivel de significación de la regresión lineal robusta (\*\*\* = 0,999; \*\* = 0,99; \* = 0,95; · = 0,90). Las unidades están en ppm a excepción de Au que está en ppb.

**Grupo relacionado con Ag**

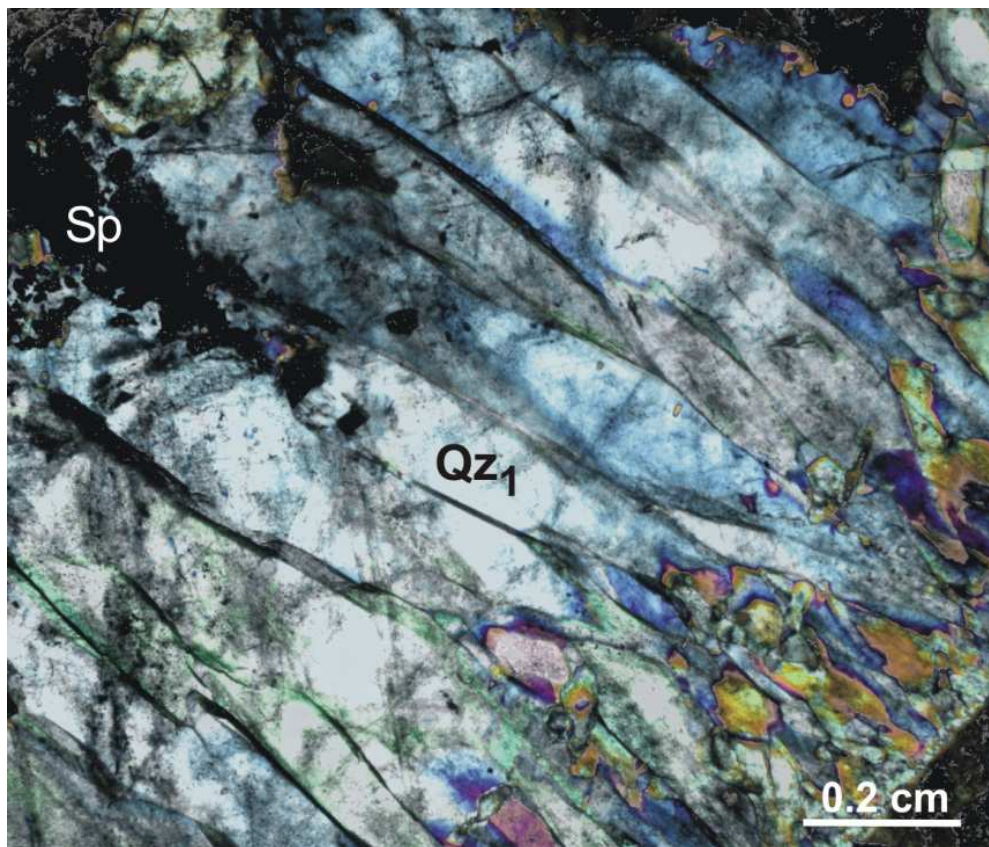


**Grupo relacionado con Au**



#### 5.4 Inclusiones fluidas

El estudio de inclusiones fluidas se ha llevado a cabo en cristales de cuarzo y esfalerita presentes en las vetas mineralizadas de Patricia. Se han estudiado inclusiones fluidas en el cuarzo del estadio 1 (QZ<sub>1</sub>) y 3 (QZ<sub>3</sub>), e inclusiones fluidas en la esfalerita de los dos sub-estadios (Sp<sub>2A</sub> y Sp<sub>2B</sub>) en los que se ha dividido el estadio 2. En total, se han estudiado 108 inclusiones fluidas, tanto primarias como secundarias. Las inclusiones fluidas estudiadas son sistemáticamente inclusiones bifásicas, ricas en líquido a temperatura ambiente. Las inclusiones primarias se sitúan a lo largo de las caras de crecimiento del cuarzo y la esfalerita (Fig. 5.39-46), mientras que las inclusiones secundarias se localizan fundamentalmente a lo largo de planos de fractura (Fig. 5.41b y 5.43a). Las inclusiones fluidas cuyo origen no es ni claramente primario ni secundario se han incorporado al estudio sólo cuando tienen las características específicas que permitan acotar o delimitar el momento del atrapamiento, como por ejemplo, cuando se forman inclusiones fluidas en torno a un grano de calcopirita dentro de esfalerita, lo cual indica que la inclusión y la calcopirita son coetáneas y, muy probablemente, de origen primario (Fig. 5.43b).

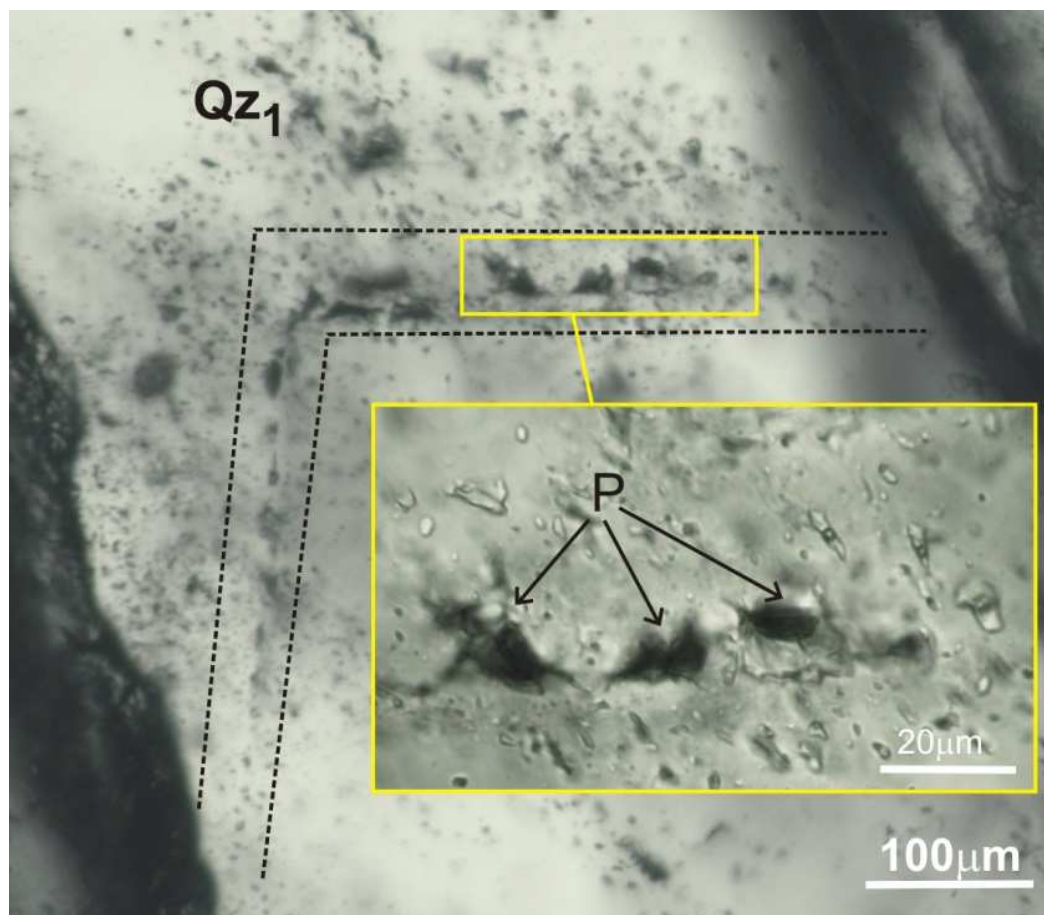


**Fig. 5.39:** Microfotografías de microscopio óptico con nicoles cruzados mostrando cristales de cuarzo con texturas en peine donde se han estudiado las FIAs de inclusiones primarias.

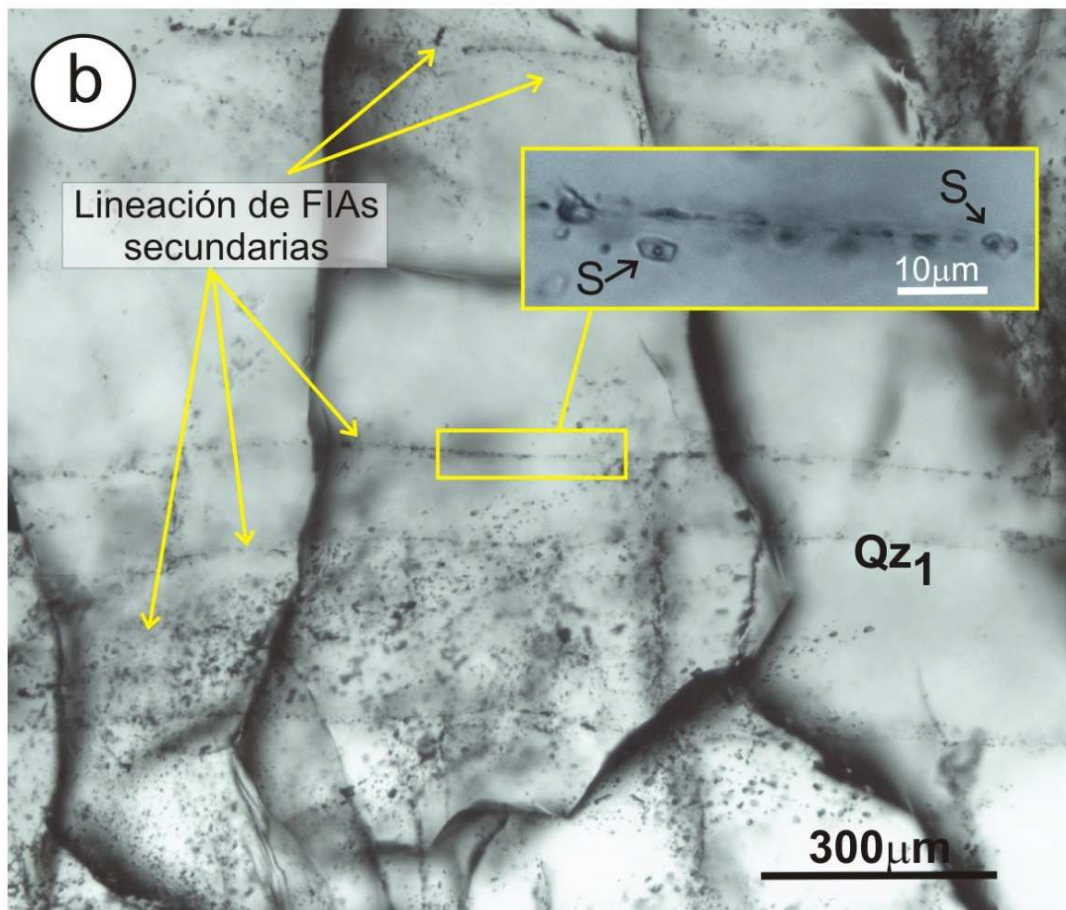
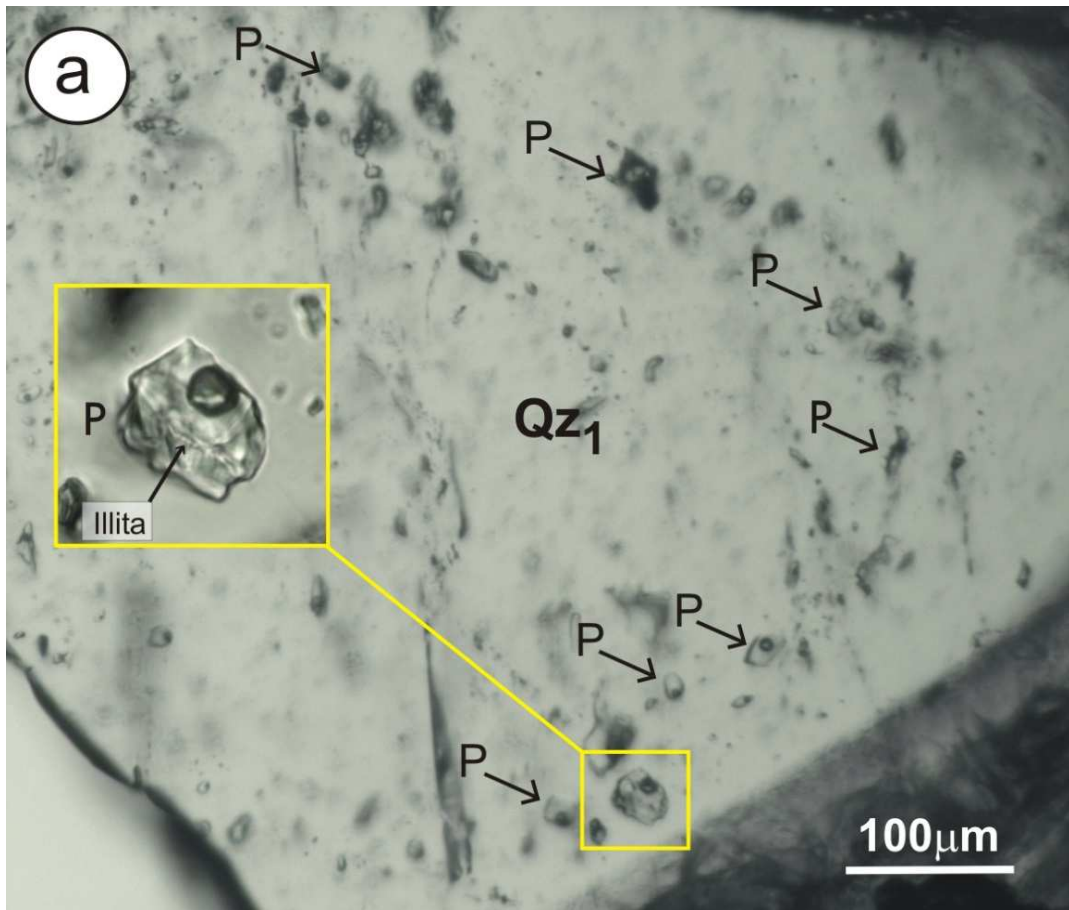
### 5.4.1 Estudio petrográfico y microtermométrico

#### 5.4.1.1 Estadio 1

Se ha estudiado un total de 39 inclusiones fluidas (agrupadas en 9 FIAs, Fig. 5.47) en cristales de  $Qz_1$  localizados principalmente en las bandas más exteriores de vetas mineralizadas simétricas. Los cristales de  $Qz_1$  de grano fino que aparecen en el contacto con las paredes de las vetas contienen inclusiones fluidas demasiado pequeñas ( $<5 \mu\text{m}$ ) para su óptimo estudio microtermométrico. Por tanto, los datos de inclusiones fluidas que se obtuvieron corresponden a los cristales más grandes de  $Qz_1$ , que aun apareciendo en las zonas más exteriores de la veta, se disponen relativamente alejados del contacto con la roca encajante. Estos cristales muestran texturas en peine y se localizan muy próximos a la esfalerita y galena de la etapa 2 (Fig. 5.39). A pesar de que las FIAs de inclusiones primarias son más escasas (Fig. 5.40-41a), que las FIAs de inclusiones secundarias (Fig. 5.41b) se han obtenido datos para ambos tipos de inclusiones. En general, las FIAs de inclusiones secundarias son de menor tamaño ( $< 10 \mu\text{m}$ ) que las FIAs de inclusiones primarias ( $> 50 \mu\text{m}$ ) (Fig. 5.41a-b).



**Fig. 5.40:** Microfotografías de microscopio óptico mostrando un grupo de inclusiones fluidas primarias en una banda de crecimiento de un cristal de  $Qz_1$ .



←**Fig. 5.41:** Microfotografías de microscopio óptico de inclusiones fluidas en el Qz<sub>1</sub>: (a) Detalle de una inclusión primaria con un cristal atrapado, probablemente illita y (b) Lineación de FIAs de inclusiones fluidas secundarias atravesando cristales de Qz<sub>1</sub>.

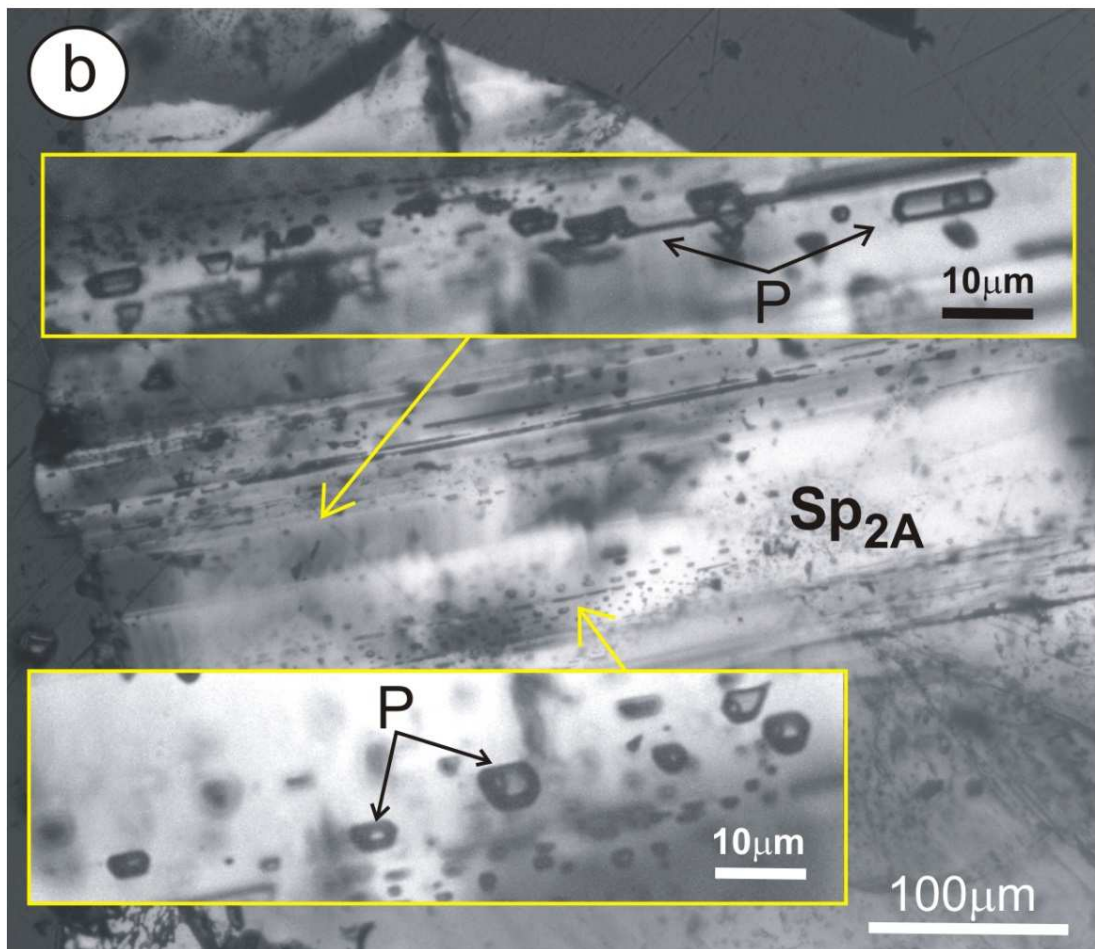
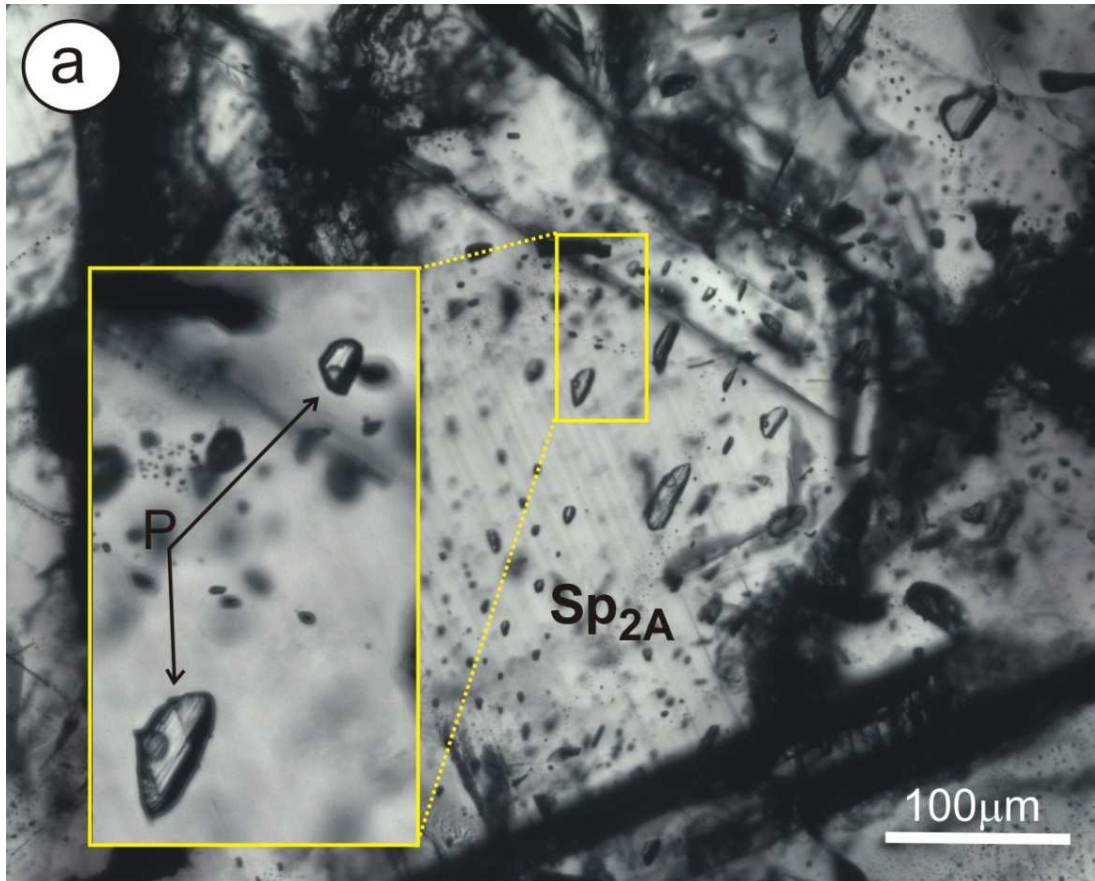
Los valores de salinidad estimados en las FIAs primarias oscilan entre 6.4 y 21.5 % en peso de eq. NaCl, mientras que en las FIAs secundarias varían entre 3.1 y 15.4 % en peso de eq. NaCl (Tabla 12). No se ha observado la presencia de clatrato, lo que descarta la presencia de CO<sub>2</sub> y/o CH<sub>4</sub> en las inclusiones fluidas. Las temperaturas de homogeneización (Th) medidas en las FIAs primarias oscilan entre 205 y 236° C y para las secundarias entre 165 y 270° C (Fig. 5.48).

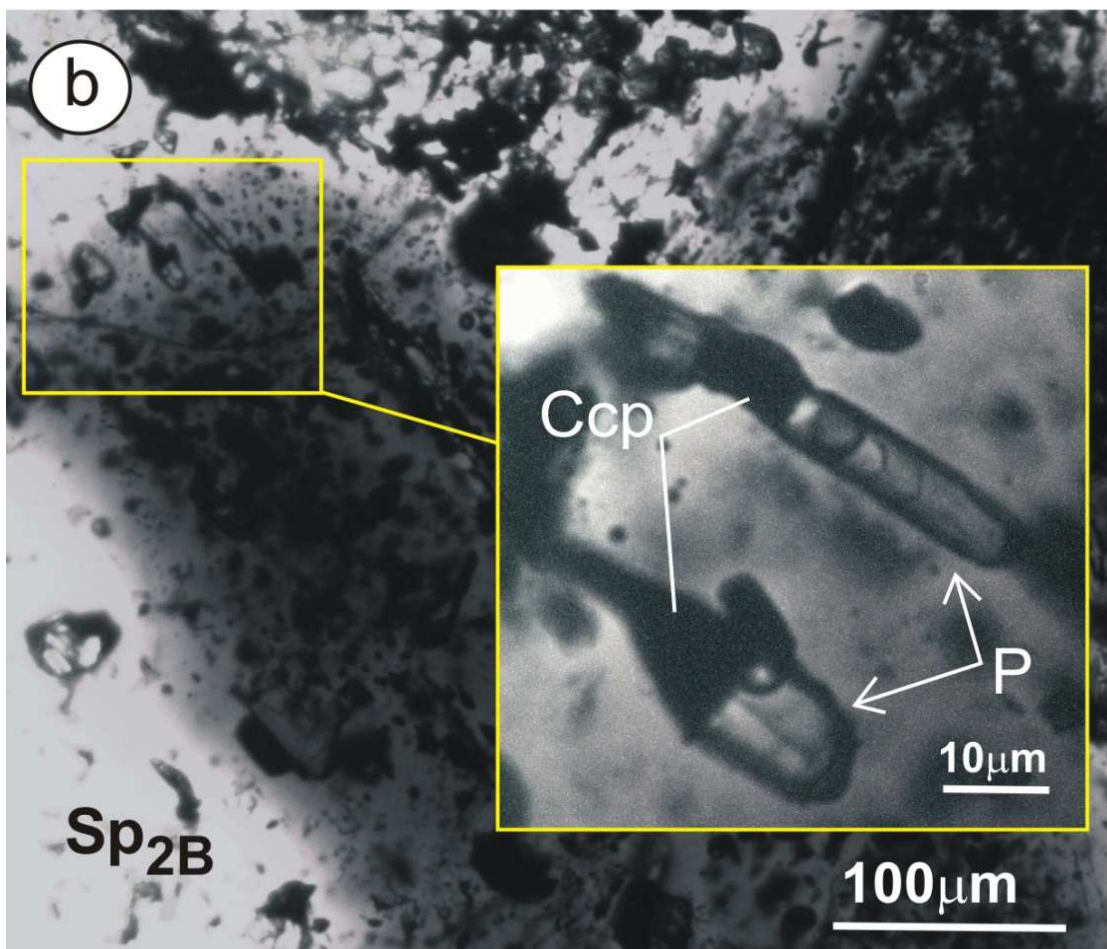
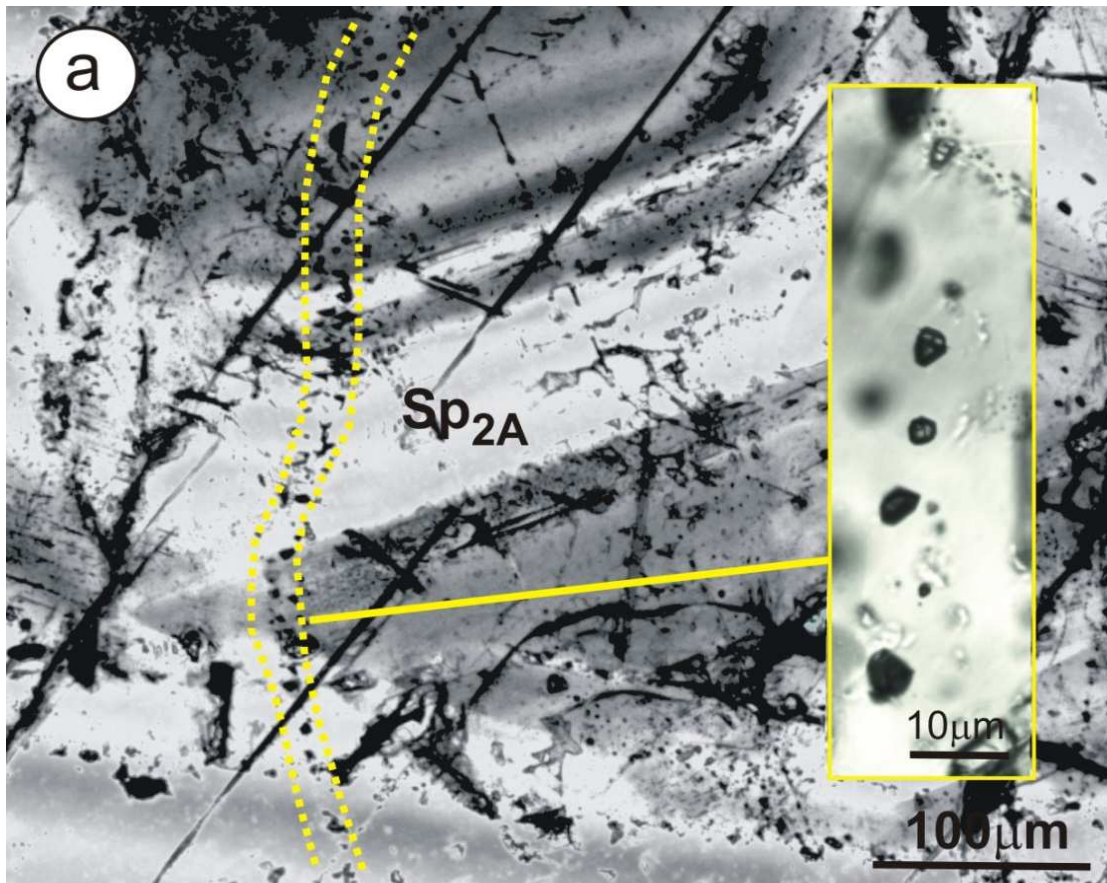
#### 5.4.1.2 Estadio 2

Se han estudiado un total de 62 inclusiones fluidas (agrupadas en 13 FIAs, Fig. 5.47) en cristales de esfalerita de ambos subestadios de la etapa 2 (Sp<sub>2A</sub> y Sp<sub>2B</sub>). En la Sp<sub>2A</sub>, las inclusiones fluidas primarias son muy comunes, apareciendo con formas alargadas a lo largo de las bandas de crecimiento de los cristales zonados de esfalerita (Fig. 5.42a-b). En general, las inclusiones fluidas primarias son más grandes que las secundarias, las cuales se disponen formando alineaciones que cortan a las bandas de crecimiento de la esfalerita (Fig. 5.43a). La identificación de inclusiones fluidas en la Sp<sub>2B</sub> fue más difícil que en la Sp<sub>2A</sub>, ya que la Sp<sub>2B</sub> es más rica en Fe y, por tanto, más oscura, lo que dificulta la identificación de las inclusiones fluidas (Fig. 5.43b). Las inclusiones fluidas observadas en la Sp<sub>2B</sub> están generalmente asociadas con inclusiones sólidas tales como calcopirita, pirrotina y/o minerales de Ag, (Fig. 5.43b). Estas inclusiones suelen tener una zona completamente oscura que corresponden a una de estas inclusiones sólidas, las cuales, en el caso de las muestras estudiadas, aparecen rodeando a la inclusión y no como cristales atrapados en el interior de la inclusión.

Los valores de salinidad estimados en las FIAs primarias del subestadio 2A oscilan entre 1.2 y 9.1 % en peso de eq. NaCl y en las FIAs secundarias varían entre 3.1 y 3.4 % en peso de eq. NaCl (Tabla 12). Las temperaturas de homogeneización medidas en las FIAs primarias oscilan entre 172 y 248° C, mientras que para las FIAs secundarias son muy homogéneas. Los valores de salinidad estimados en las FIAs primarias del subestadio 2B varían entre 2.2 y 9.5 % en peso de eq. NaCl, mientras que las temperaturas de homogeneización oscilan entre 138 y 182° C (Fig. 5.48). No se ha observado la presencia de hidratos de gases, por lo que se excluye la presencia de CO<sub>2</sub> y/o CH<sub>4</sub> en las inclusiones fluidas.

→**Fig. 5.42:** (a y b) Microfotografías de microscopio óptico mostrando FIAs de inclusiones fluidas primarias en Sp<sub>2A</sub> localizadas a lo largo de bandas de crecimiento. P = inclusión fluida primaria.



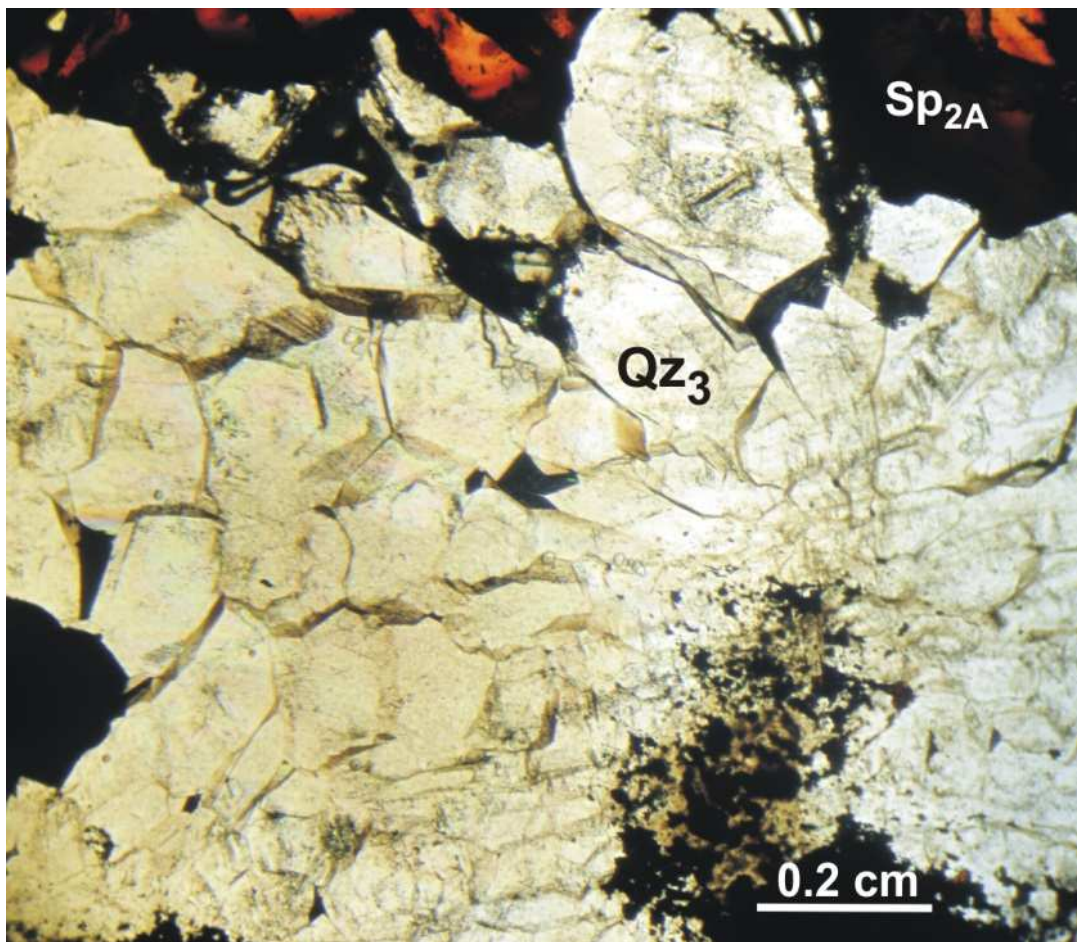


←-**Fig. 5.43:** Microfotografías de microscopio óptico de inclusiones fluidas en la Sp<sub>2A</sub> y Sp<sub>2B</sub>: (a) FIA de inclusiones fluidas secundarias en Sp<sub>2A</sub>, atravesando las caras de crecimiento del mineral y (b) FIA de inclusiones primarias en Sp<sub>2B</sub> asociadas a inclusiones de calcopirita (Ccp). P = inclusión fluida primaria; S = inclusión fluida secundaria.

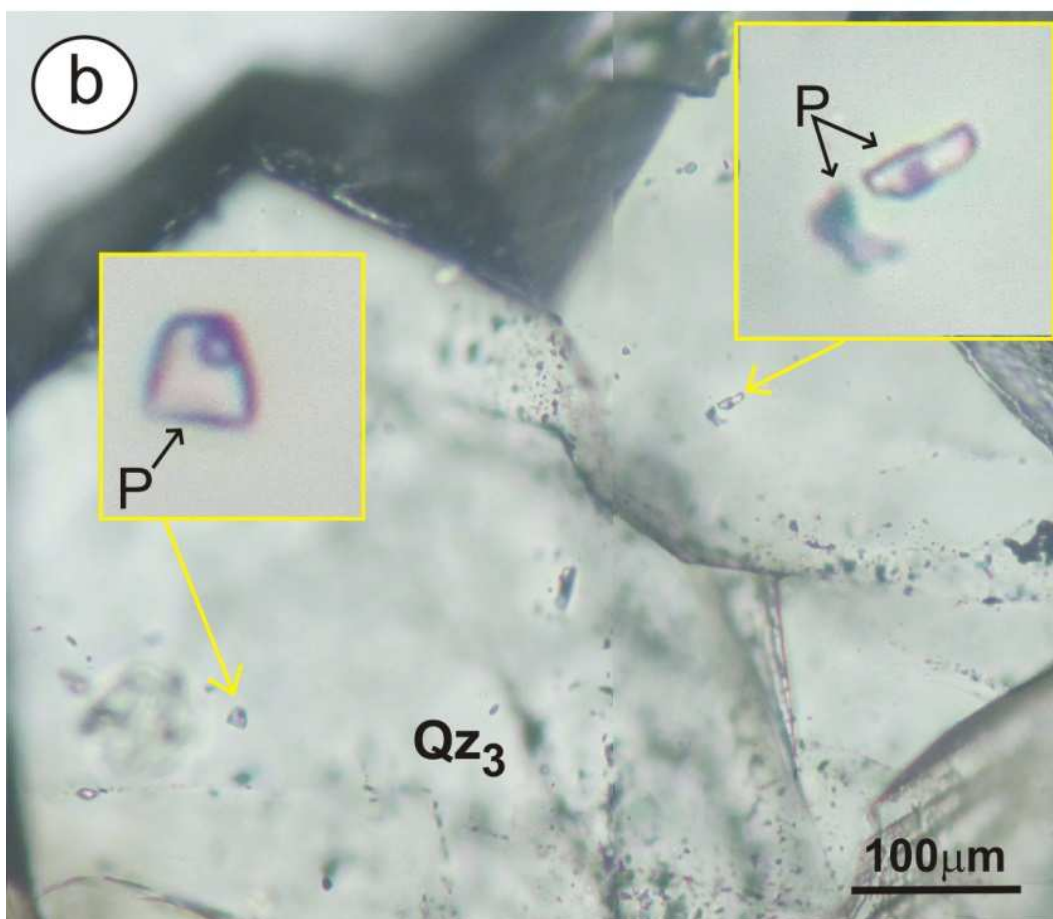
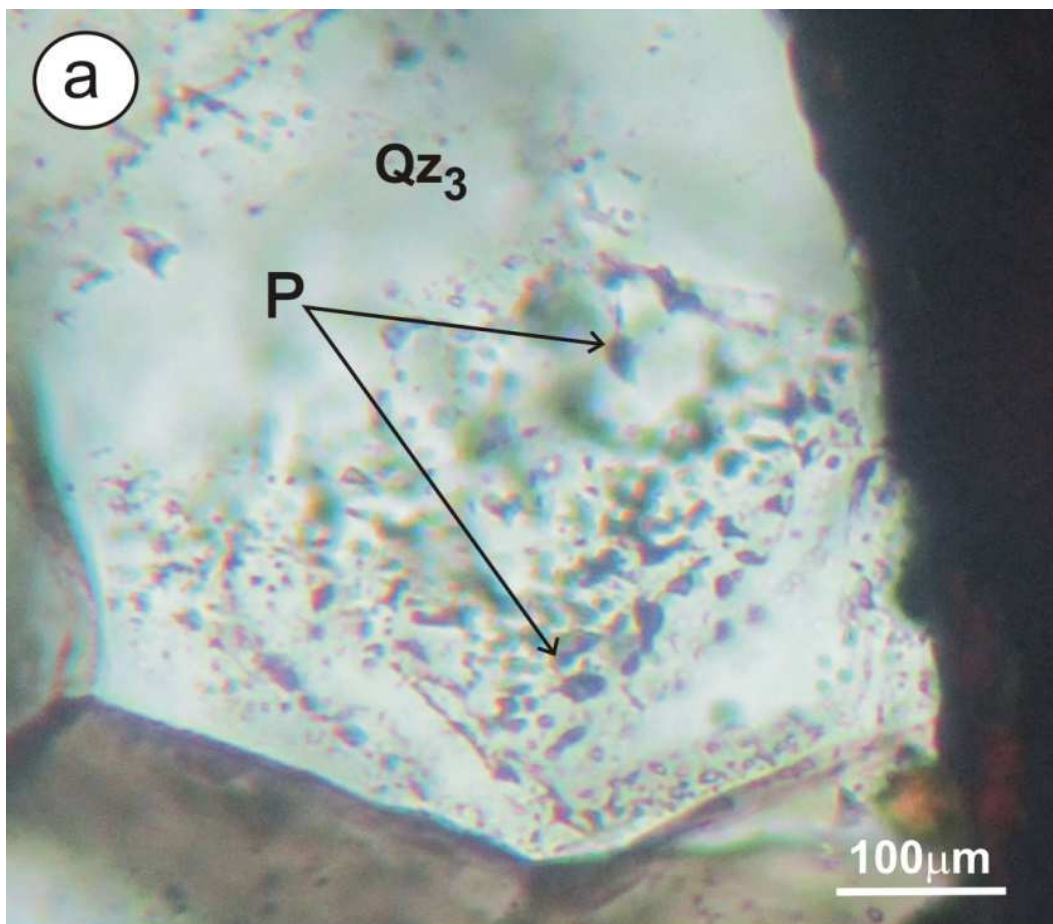
---

### 5.4.1.3 Estadio 3

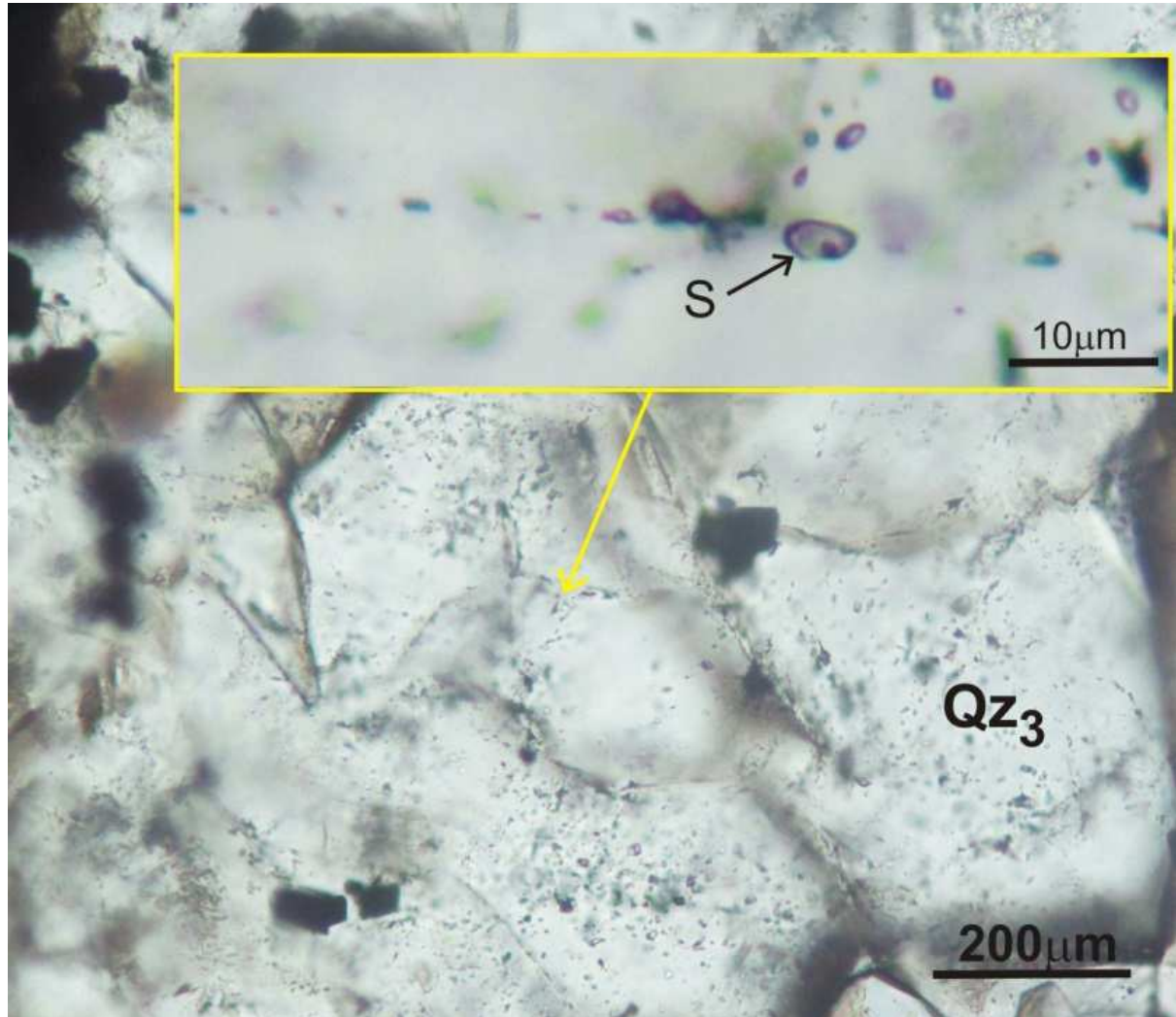
Se han estudiado un total de 19 inclusiones fluidas (agrupadas en 4 FIAs, Fig. 5.47) en grandes cristales de cuarzo (Qz<sub>3</sub>) con texturas en mosaico (Fig. 5.44). Los cuarzos de esta etapa contiene numerosas inclusiones fluidas primarias en las bandas de crecimiento pero resultaron ser tan opacas que fue casi imposible su estudio (Fig. 5.45a), de modo que, el número de FIAs de inclusiones primarias visibles son bastante escasas y de pequeño tamaño (~ 10 μm) (Fig. 5.45b-c). También se observaron abundantes inclusiones secundarias a lo largo de fracturas en el Qz<sub>3</sub> (Fig. 5.46) pero sólo se han podido analizar un número reducido de ellas debido a su pequeño tamaño, comúnmente inferior a 5μm.



**Fig. 5.44:** Microfotografías de microscopio óptico donde se observan cristales de Qz<sub>3</sub> con textura en mosaico, en donde se han estudiado las FIAs del estadio 3.



←**Fig. 5.45:** Microfotografías de microscopio óptico mostrando: (a) FIAs de inclusiones fluidas primarias muy oscuras y que están distribuidas a lo largo de las bandas de crecimiento en un cristal de  $Qz_3$  y (b) Grupos individuales de inclusiones fluidas primarias en  $Qz_3$ . P = inclusión fluida primaria.



**Fig. 5.46:** Microfotografías de microscopio óptico mostrando varias fracturas rellenas de FIAs de inclusiones fluidas secundarias en el  $Qz_3$ . S = inclusión fluida secundaria.

Las FIAs de inclusiones primarias están caracterizadas por valores de salinidad entre 2.1 y 8.1 % en peso de eq. NaCl, y valores de Th que oscilan entre 175 y 215° C (Tabla 12). Las FIAs de inclusiones secundarias tienen menor salinidad que las primarias, con valores que oscilan entre 2.1 y 4.2 % en peso de eq. NaCl, y Th que varían entre 150 y 242° C (Fig. 5.48).

En las inclusiones fluidas de este estadio tampoco se ha observado la presencia de clatrato, lo que excluye la presencia de  $CO_2$  y/o  $CH_4$  en las inclusiones fluidas.

**Tabla 12:** Resultados de microtermometría para cada grupo de inclusiones fluidas (FIA) en cuarzo y esferalita de cada estado de mineralización. \*Profundidad de la muestra bajo la superficie topográfica actual. Salinidad calculada mediante la ecuación de Bodnar (1993) para el sistema NaCl-H<sub>2</sub>O. Presión de homogenización (Ph) calculada mediante la aplicación de las fórmulas de Bakker (Programa BULK; Bakker, 2003).

Muestra	Veta	Profundidad (m)*	Estadio	Mineral	Tipo	FIA	n° de IF	Tfhielo (°C)	Tfhielo (°C)	Promedio Tfhielo (°C)	Salinidad (% eq. NaCl)	Promedio (% eq. NaCl)	Th (°C)	Promedio (°C)	Ph (bar)	Minerales atrapados
PT105-177.60	Catedral	145.8	1	Cuarzo	P	1p1	3	(-4)-(-12.7)	-9.2	-9.2	6.4-16.6	12.7	220-231	225	21.7	-
PT109-235.85	Catedral	204.3	1	Cuarzo	P	1p2	2	(-4.4)-(-6.1)	-5.3	-5.3	7.9-9.3	8.2	228-236	232	25.2	Ilita
PT96-161	Catedral	117.7	1	Cuarzo	P	1p3	8	(-10.1)-(-18.7)	-16.9	-16.9	14.0-21.5	20	205-236	224	21.4	Ilita
PT96-158.70	Catedral	116	1	Cuarzo	S	1s1	3	(-2.4)-(-2.8)	-2.6	-2.6	4.0-4.6	4.3	248-269	256	-	Ilita
PT96-161	Catedral	117.7	1	Cuarzo	S	1s2	4	(-8.4)-(-11.4)	-9.3	-9.3	12.0-15.4	13.1	165-175	172	-	-
PT109-235.85	Catedral	204.3	1	Cuarzo	S	1s3	8	(-2.7)-(-4.9)	-3.8	-3.8	4.5-7.7	6.2	245-252	248	-	Ilita
PT109-235.85	Catedral	204.3	1	Cuarzo	S	1s4	3	(-5)-(-5.6)	-5.4	-5.4	7.9-8.7	8.4	242-266	254	-	Ilita
PT109-235.85	Catedral	204.3	1	Cuarzo	S	1s5	4	(-1.8)-(-5.4)	-3.5	-3.5	3.1-8.4	5.6	226-241	234	-	Ilita
PT109-235.85	Catedral	204.3	1	Cuarzo	S	1s6	4	(-3.2)-(-4)	-3.6	-3.6	5.3-6.4	5.9	246-248	247	-	Ilita
PT73-115.95	Catedral	93.8	2A	Esferalita	P	2p1	4	(-4.7)-(-5.9)	-5.6	-5.6	7.4-9.1	8.6	205-214	211	16.0	-
PT73-115.95	Catedral	93.8	2A	Esferalita	P	2p2	5	(-1.2)-(-1.6)	-1.4	-1.4	2.1-2.7	2.4	173-186	177	7.7	-
PT73-115.95	Catedral	93.8	2A	Esferalita	P	2p3	3	(-3.5)-(-3.6)	-3.6	-3.6	5.7-5.9	5.8	202-232	222	21.1	-
PT96-199.20	Catedral	145.7	2A	Esferalita	P	2p4	7	(-0.7)-(-1.3)	-1.1	-1.1	1.2-2.2	1.8	176-200	185	9.1	-
PT96-199.20	Catedral	145.7	2A	Esferalita	P	2p5	5	(-3)-(-4)	-3.5	-3.5	5.0-6.4	5.7	190-201	193	10.9	-
PT96-199.20	Catedral	145.7	2A	Esferalita	P	2p6	2	(-3)-(-3.3)	-3.2	-3.2	5.0-5.4	5.2	172-196	184	9.2	-
PT105-182.80B	Catedral	149.7	2A	Esferalita	P	2p7	3	(-3.3)-(-4.3)	-3.7	-3.7	5.4-6.9	6	177-178	177	7.7	-
PT105-182.80A	Catedral	149.8	2A	Esferalita	P	2p8	9	(-2.6)-(-2.8)	-2.7	-2.7	4.0-4.6	4.5	207-212	208	15.2	-
PT96-199.20	Catedral	145.7	2A	Esferalita	P	2p9	6	(-2.6)-(-3.1)	-2.9	-2.9	4.3-5.1	4.8	240-248	244	32.2	-
PT105-183.20	Catedral	150	2A	Esferalita	P	2p10	6	(-1.8)-(-2.7)	-2.1	-2.1	2.7-4.5	3.5	189-198	192	10.6	-
PT96-199.20	Catedral	145.7	2A	Esferalita	S	2s1	2	(-1.8)-(-2)	-1.9	-1.9	3.1-3.4	3.2	196-197	196	-	-
PT73-241.40	Cartos	195.3	2B	Esferalita	P	2bp1	7	(-1.3)-(-4.6)	-3	-3	2.2-7.3	5	168-182	173	7.0	-
PT109-263.40	Catedral	228.1	2B	Esferalita	P	2bp2	5	(-3.4)-(-6.7)	-5.4	-5.4	5.6-9.5	7.6	134-168	149	5.0	-
PT96-199.20	Catedral	145.7	3	Cuarzo	P	3p1	3	(-4.5)-(-5.2)	-4.9	-4.9	7.2-8.1	7.7	172-186	179	8.0	-
PT96-199.20	Catedral	145.7	3	Cuarzo	P	3p2	5	(-2.4)-(-3.6)	-3	-3	2.1-5.9	5	190-216	201	13.2	-
PT73-115.90	Catedral	93.8	3	Cuarzo	S	3s1	9	(-1.2)-(-1.7)	-1.4	-1.4	2.1-2.9	2.5	227-242	235	-	Ilita
PT96-199.20	Catedral	145.7	3	Cuarzo	S	3s2	2	(-2.1)-(-2.5)	-2.3	-2.3	3.6-4.2	3.9	148-149	149	-	Ilita

P = inclusiones fluidas primarias; S = inclusiones fluidas secundarias

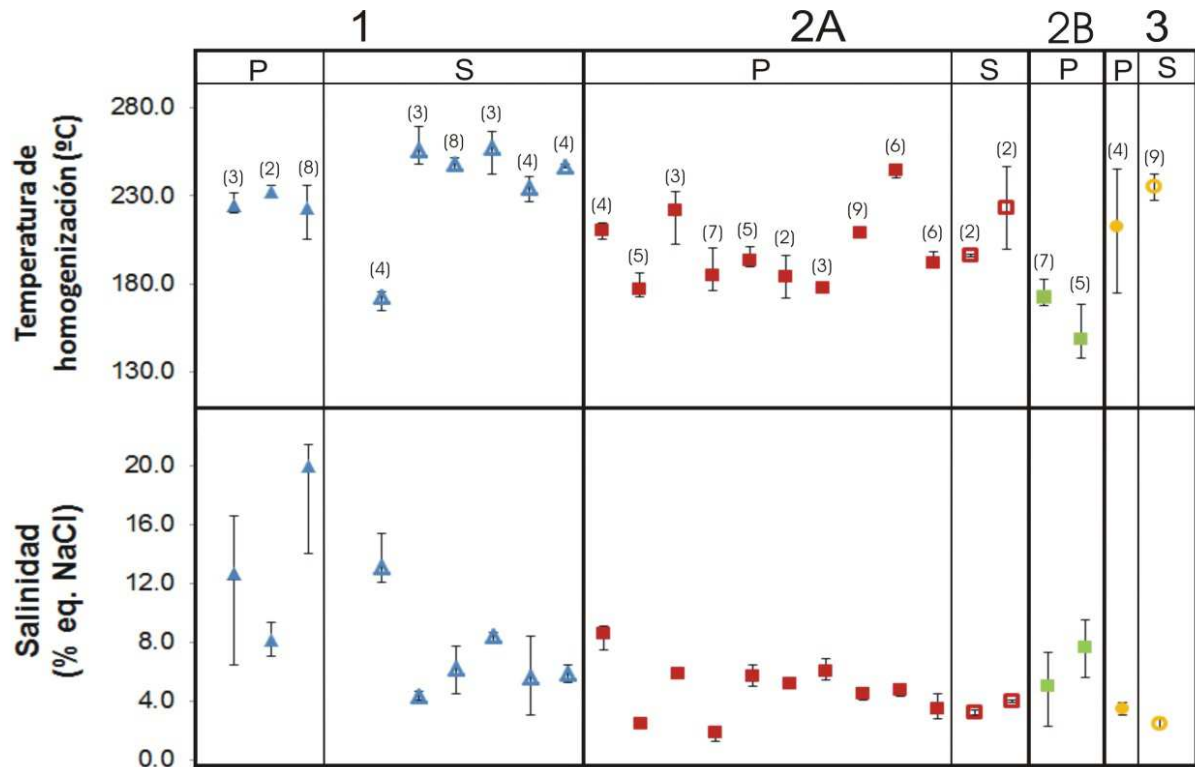


Fig. 5.47: Diagrama mostrando los rangos de temperatura de homogenización y salinidad medidos en cada FIA, según el tipo de inclusión (P= primarias; S= secundarias) y el estado de mineralización al que pertenecen. Las barras representan los valores máximos y mínimos de cada FIA. (n) Número de inclusiones en cada FIA.

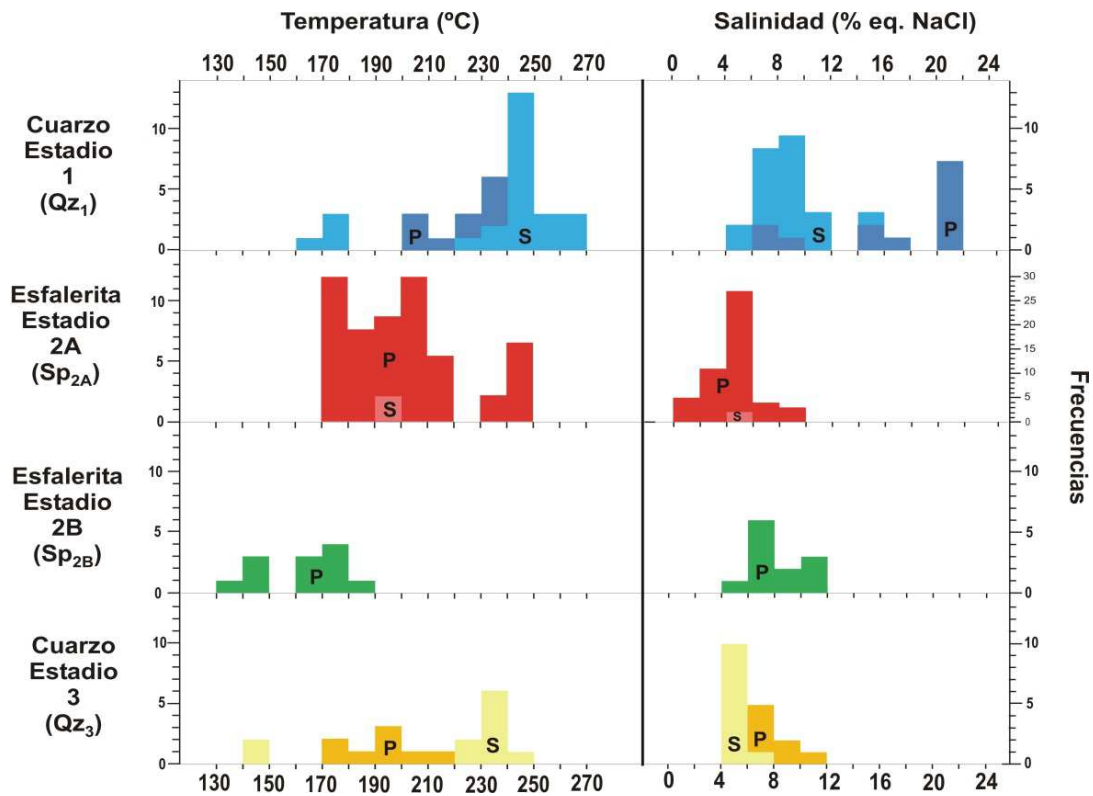
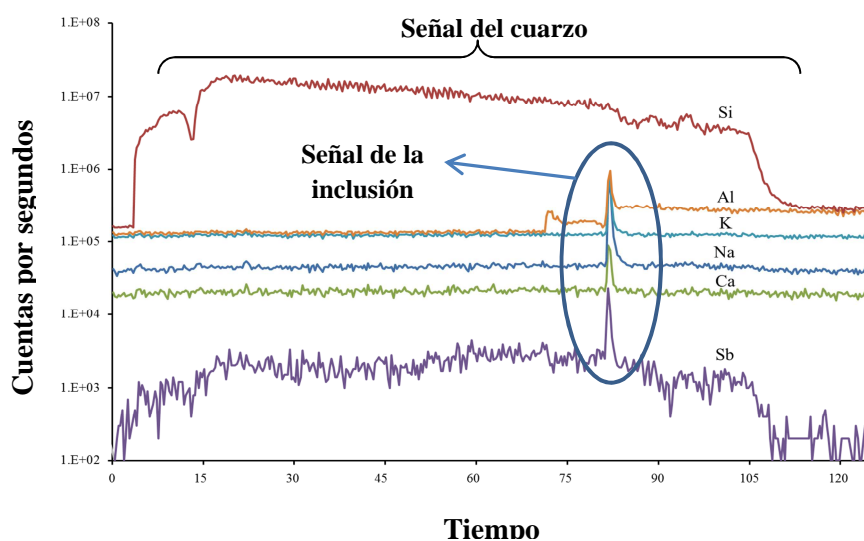


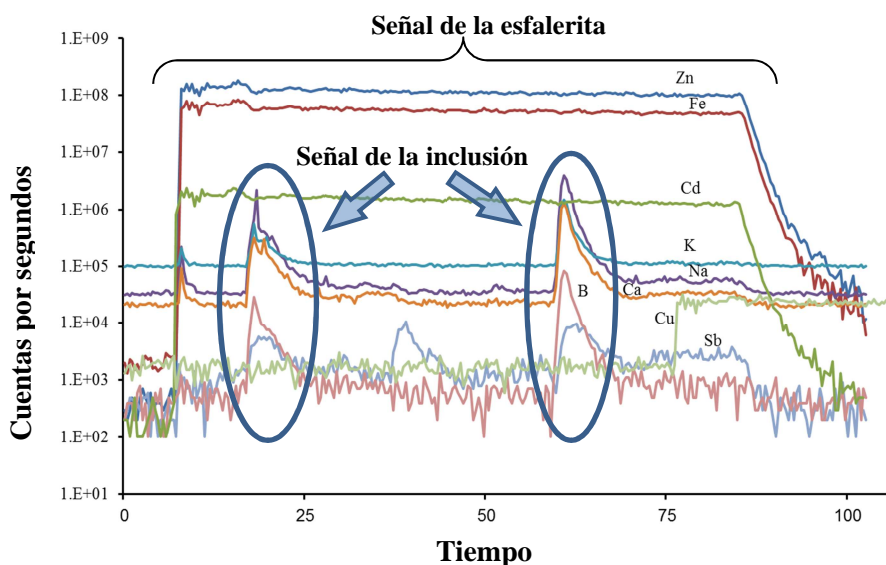
Fig. 5.48: Histogramas de frecuencias mostrando los valores de las temperaturas de homogeneización (°C) y salinidad (% eq. NaCl) de las inclusiones fluidas divididas por tipo y estadio de mineralización (P = primarias; S= secundarias) (\*rango de frecuencias).

### 5.4.2 Análisis mediante LA-ICP-MS

Las concentraciones absolutas de los elementos Al, Ag, As, Au, B, Ca, Cd, Cu, Fe, Ge, K, Mg, Na, Pb, Re, Sb, Se, Te y Zn, se han analizado mediante la técnica de ablación laser (LA-ICPMS) en 46 inclusiones fluidas primarias y secundarias, tanto en el cuarzo ( $Qz_1$ ), como en la esfalerita ( $Sp_{2A}$  y  $Sp_{2B}$ ). Un ejemplo de los espectros obtenidos mediante el análisis con LA-ICP-MS de las inclusiones fluidas en cuarzo y esfalerita se muestran en la Fig. 5.49 y Fig. 5.50. Los resultados de los análisis de LA-ICP-MS están recogidos en la Tabla 13.



**Fig. 5.49:** Espectro representativo obtenido mediante LA-ICP-MS mostrando la abundancia de una serie de elementos en una inclusión fluida primaria de un cristal de  $Qz_1$ .



**Fig. 5.50:** Espectro representativo obtenido mediante LA-ICP-MS mostrando la abundancia de una serie de elementos en dos inclusiones fluidas primarias de un cristal de  $Sp_{2A}$ . Se observa también un aumento en el contenido de Cu inmediatamente después de abrir la segunda inclusión, pudiendo estar indicando la presencia de calcopirita rodeando a la inclusión o en el interior de la misma.

**Tabla 13:** Concentraciones absolutas (en ppm) de los elementos analizados mediante LA-ICP-MS en las inclusiones fluidas en cuarzo y esfalerita en cada estadio de mineralización.

Muestra	Mineral	Estadio	Tipo IF	B	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Zn	Ag	Cd	Sb	Pb
PT96 - 161	Cuarzo	I	P	-	125.8	-	243.2	(33616.5)	12.0	95.4	2.1	-	-	-	-	4.6	-
PT105 - 177.60	Cuarzo	I	P	-	340.3	39.7	638.3	(26622.5)	124.6	183.3	10.3	-	69.2	-	-	1.0	1.3
PT109 - 235.85	Cuarzo	I	P	-	5.3	24.7	53.8	(11540.8)	2.1	7.3	1.1	-	-	-	-	-	6.0
PT96 - 158.70	Cuarzo	I	S	-	25.2	-	5.1	(6635.0)	1.3	4.9	1.0	-	-	-	-	-	-
PT96 - 158.70	Cuarzo	I	S	-	24.8	29.0	155.1	(16545.3)	7.2	10.3	1.3	-	1.7	-	-	1.5	-
PT96 - 158.70	Cuarzo	I	S	-	12.0	-	70.8	(16003.6)	29.9	3.8	-	-	-	-	-	-	-
PT96 - 161	Cuarzo	I	S	-	47.6	-	109.3	(19785.5)	1.9	37.2	-	-	-	-	-	2.2	-
PT109 - 235.85	Cuarzo	I	S	-	143.0	-	89.4	(12857.2)	3.0	12.2	-	-	-	-	-	5.6	-
PT109 - 235.85	Cuarzo	I	S	-	30.6	-	117.4	(13568.6)	-	-	-	-	-	-	-	1.9	-
PT109 - 235.85	Cuarzo	I	S	-	239.3	-	59.4	(13726.7)	18.8	44.2	-	-	-	-	-	2.3	-
PT109 - 235.85	Cuarzo	I	S	6.4	122.6	-	7.9	(14229.4)	3.0	110.3	-	-	-	-	-	-	-
PT73 - 115.95	Esfalerita	2A	P	-	4.3	-	-	6.6	-	-	(1172.8)	-	(26715.2)	-	(124.9)	-	-
PT73 - 115.95	Esfalerita	2A	P	1.3	3.9	-	-	5.9	-	-	(914.6)	-	(26288.8)	-	(119.1)	-	-
PT73 - 115.95	Esfalerita	2A	P	5.0	31.1	-	-	5.5	8.8	13.1	(1484.0)	-	(26305.5)	-	(127.8)	-	-
PT105 - 182.80A	Esfalerita	2A	P	-	4.1	-	-	4.5	-	1.4	(1577.4)	(32.6)	(18959.6)	-	(111.7)	-	-
PT105 - 182.80B	Esfalerita	2A	P	1.1	10.2	-	-	3.5	1.4	5.0	(1844.5)	(10.1)	(30851.4)	-	(138.2)	-	-
PT105 - 182.80B	Esfalerita	2A	P	1.0	15.7	-	-	2.8	2.8	5.2	(1403.0)	(9.2)	(25739.4)	-	(116.3)	-	-
PT105 - 182.80B	Esfalerita	2A	P	-	6.5	-	-	2.6	1.4	2.8	(1334.8)	(7.2)	(24399.7)	-	(110.8)	-	-
PT105 - 183.20	Esfalerita	2A	P	-	16.0	-	-	-	-	34.6	(556.9)	(2.6)	(14745.9)	-	(64.2)	-	-
PT105 - 183.20	Esfalerita	2A	P	-	15.2	-	-	-	-	1.4	(486.0)	-	(14082.1)	-	(62.5)	-	-
PT105 - 183.20	Esfalerita	2A	P	-	8.1	-	2.2	-	2.1	-	(495.8)	(8.9)	(12516.1)	-	(60.1)	-	-

PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	-	27.0	-	4.1	1.9	4.8	(1830.9)	(9.6)	(21623.4)	1.0	(132.4)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	-	10.2	-	-	-	2.2	(1319.6)	(9.8)	(24379.9)	-	(159.8)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	-	18.6	-	5.0	6.4	10.7	(1993.3)	(1.4)	(29279.0)	-	(162.0)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	-	82.0	-	1.7	4.3	42.9	(792.0)	<1.d	(12044.3)	-	(74.8)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	-	13.8	-	6.1	1.4	-	(2189.0)	<1.d	(30468.6)	-	(160.9)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	-	72.5	-	4.9	6.5	15.3	(1403.7)	(6.9)	(24192.5)	-	(143.4)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	5.2	33.8	-	4.7	11.6	10.6	(2027.8)	(2.3)	(24265.0)	-	(149.2)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	2.5	14.5	-	4.2	5.1	4.9	(2091.1)	(1.7)	(23534.0)	-	(136.4)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	-	7.3	-	6.5	-	4.1	(2763.3)	(6.0)	(34521.1)	-	(206.9)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	-	3.0	-	3.8	1.3	1.3	(2497.5)	(4.9)	(32843.5)	-	(182.6)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	-	4.7	-	2.7	1.6	1.7	(2275.5)	(5.0)	(28290.3)	-	(186.6)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	1.1	18.5	-	4.2	1.2	8.7	(2852.8)	(5.8)	(33758.1)	-	(189.1)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	3.2	18.0	-	4.9	4.2	5.6	(1922.5)	(12.8)	(22242.3)	-	(139.4)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	4.1	22.6	-	5.0	5.4	5.4	(1869.2)	(10.8)	(20094.9)	-	(126.8)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	P	14.1	77.0	-	4.8	21.8	24.2	(1783.6)	(12.6)	(19303.0)	-	(122.6)	-	-
PT105 - 182.80A	Esfalerita	2A	S	-	6.2	-	5.2	-	2.3	(1419.7)	(9.2)	(25711.2)	-	(146.4)	-	-
PT105 - 182.80A	Esfalerita	2A	S	-	4.2	-	3.9	-	2.5	(1377.3)	(12.0)	(22885.0)	-	(126.5)	-	-
PT105 - 182.80A	Esfalerita	2A	S	-	5.9	-	3.8	-	3.0	(1233.6)	(11.8)	(21576.8)	-	(118.9)	-	-
PT96 - 199.20	Esfalerita	2A	S	-	11.6	-	3.7	4.0	5.6	(1162.3)	(5.8)	(17169.5)	-	(97.5)	-	-
PT73 - 241.40	Esfalerita	2B	P	-	67.9	-	6.7	23.4	21.8	(4013.6)	(48.2)	(30329.6)	-	(197.2)	-	-
PT73 - 241.40	Esfalerita	2B	P	-	8.7	-	7.1	3.6	3.1	(2853.5)	(2.6)	(23430.2)	-	(142.6)	-	-
PT73 - 241.40	Esfalerita	2B	P	-	24.7	-	6.6	-	9.0	(2569.8)	(2.7)	(22995.2)	-	(141.8)	-	-
PT109 - 263.55	Esfalerita	2B	P	-	7.3	-	9.9	-	2.5	(2880.5)	(20.7)	(45019.8)	21.6	(303.9)	9.9	36.9
PT73 - 115.90	Cuarzo	3	S	-	5.5	-	194.9	(3812.3)	4.1	2.2	1.4	-	-	-	-	1.3
PT73 - 115.90	Cuarzo	3	S	-	9.1	-	72.1	(3624.1)	6.0	26.1	3.5	-	-	-	-	-

P = inclusión fluida primaria; S = inclusión fluida secundaria. (-) valores por debajo del límite de detección. Los valores entre (paréntesis) corresponden a las concentraciones de elementos del mineral donde se formaron las inclusiones (cuarzo: Si) y (esfalerita: Zn, Fe, Cu y Cd).

Las inclusiones fluidas en el cuarzo de los estadios 1 y 3 contienen principalmente Na, Al, K, Ca y Sb (Tabla 13 y 14). El resto de elementos analizados (Ag, As, Au, B, Cd, Cu, Ge, Re, Se y Te) se encuentran por debajo del límite de detección en todas las inclusiones fluidas en cuarzo analizadas (QZ<sub>1</sub> y QZ<sub>3</sub>).

**Tabla 14.** Tabla resumen con los valores mínimos y máximos (expresados en ppm), obtenidos mediante LA-ICPMS en cada estadio de mineralización y según el tipo de inclusión (P = primaria, S = secundaria).

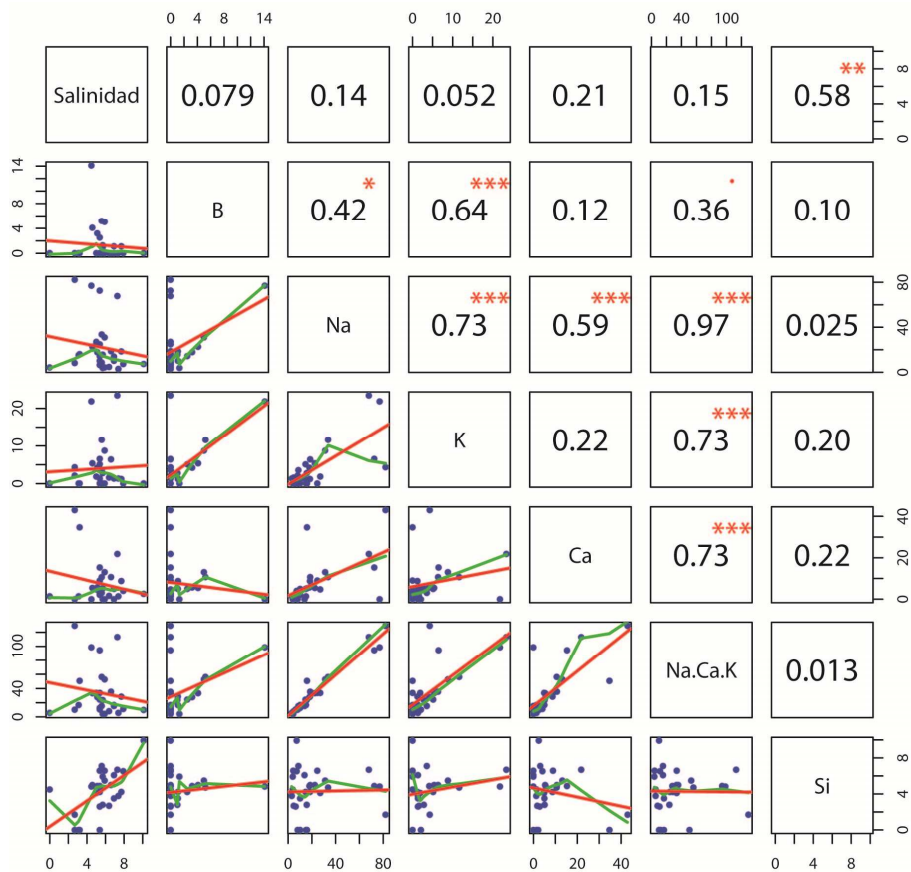
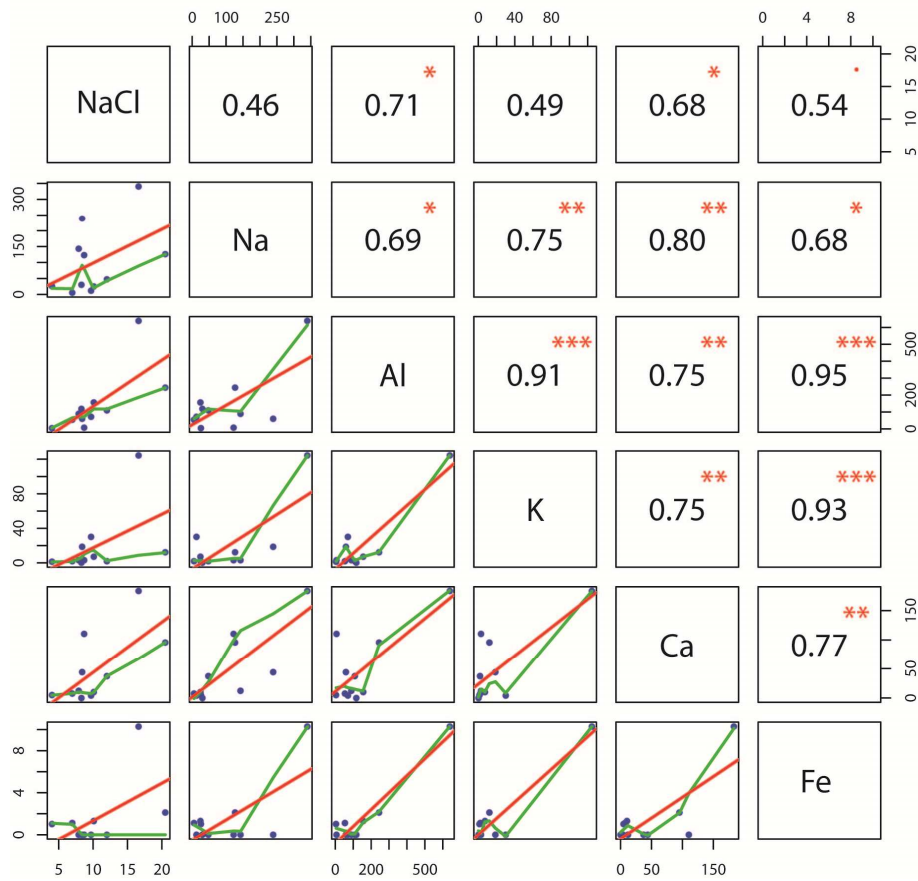
	Tipo	Na	Al	K	Ca	Sb	Fe	Mg	Zn	Pb	B
<b>Estadio 1</b>	P	5 - 340	53 - 638	2 - 124	7 - 183	1 - 4	1 - 10	24 - 40	70	1 - 6	-
	S	12 - 239	5 - 155	1 - 29	5 - 44	1 - 6	1 - 2	29	1	-	-
<b>Estadio 2A</b>	P	3 - 73	-	1 - 23	1 - 43	-	-	-	-	-	1 - 14
	S	4 - 12	-	4	2 - 6	-	-	-	-	-	-
<b>Estadio 2B</b>	P	7 - 69	-	3 - 23	2 - 22	-	-	-	-	-	-
<b>Estadio 3</b>	S	5 - 9	72 - 195	4 - 6	2 - 26	-	1 - 4	-	3	1	-

El contenido de Na, Ca, Al, K y Fe de las inclusiones fluidas en el cuarzo del estadio 1 está en términos generales positivamente correlacionado con los valores de salinidad estimados mediante microtermometría (Fig. 5.51), siendo el Ca y Al los elementos que presentan una mejor correlación con la salinidad (R= 0.68 y 0.71, respectivamente) en comparación con el Na, K y Fe (Fig. 5.51).

Las inclusiones fluidas de la esfalerita de los subestadios 2A y 2B contienen principalmente Na, K, Ca y Si (Tabla 13 y 14). El resto de elementos analizados (Ag, Al, As, Au, Ge, Mg, Pb, Re, Se y Te) están por debajo del límite de detección en todas las inclusiones fluidas analizadas (Tabla 13). Los valores de Na + Ca + K muestran una correlación nula con respecto a los valores de salinidad estimados mediante microtermometría (Fig. 5.52).

→**Fig. 5.51 (arriba):** Matriz de correlación entre el contenido (en ppm) de Na, K, Ca, Al y Fe, y los valores de salinidad (% eq. NaCl) estimados en las inclusiones fluidas primarias de QZ<sub>1</sub>. R = Coeficiente de correlación de Pearson; \* = p-valor, o nivel de significación de la regresión lineal: tres estrellas (\*\*\*) : p-valor < 0.001; dos estrellas (\*\*): p-valor < 0.01; una estrella (\*): p-valor < 0.05.; un punto (.) : p-valor < 0.1, y nada: p-valor > 0.1.

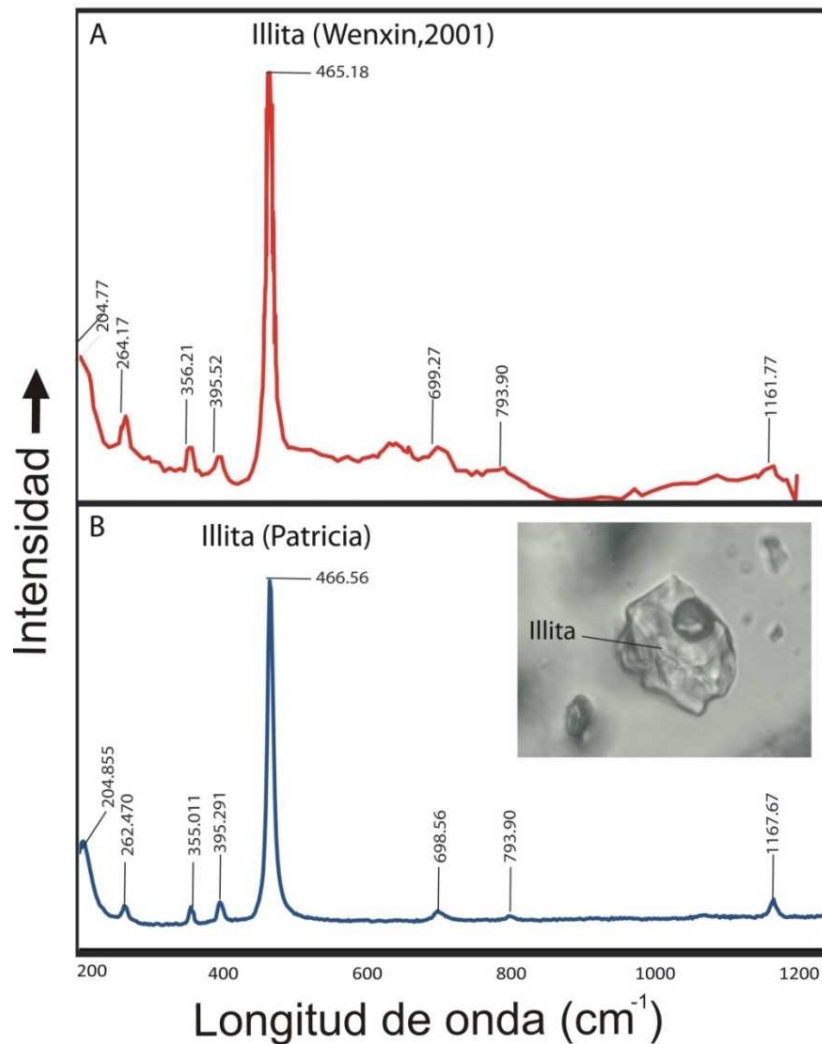
→**Fig. 5.52 (abajo):** Diagrama de correlación entre el contenido (en ppm) de los elementos B, Na, K, Ca, Σ Na+K+Ca y Si, con los valores de salinidad (% eq. NaCl) estimados en las inclusiones fluidas primarias de Sp<sub>2A</sub> y Sp<sub>2B</sub>. R = Coeficiente de correlación de Pearson; \* = p-valor, o nivel de significación de la regresión lineal: tres estrellas (\*\*\*) : p-valor < 0.001; dos estrellas (\*\*): p-valor < 0.01; una estrella (\*): p-valor < 0.05.; un punto (.) : p-valor < 0.1, y nada: p-valor > 0.1.



### 5.4.3 Espectroscopia Raman

Se han analizado inclusiones fluidas de los tres estadios de mineralización mediante espectroscopia Raman con el objetivo de identificar la posible presencia de fases gaseosas como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> o N<sub>2</sub> en las inclusiones. La ausencia de estos gases confirma la naturaleza acuosa de las inclusiones fluidas como también ha sido sugerido por el estudio microtermométrico.

Con esta técnica, también se han analizado las fases sólidas presentes en las inclusiones de Q<sub>Z1</sub> y Q<sub>Z3</sub>. En todos los casos, los análisis realizados muestran la presencia de un mineral fibroso con picos en 204, 262, 355, 395, 466, 698, 798 y 1167 (cm<sup>-1</sup>), que coinciden con los obtenidos experimentalmente por Wenxin (2001), para la illita (Fig. 5.53).



**Fig. 5.53:** (a) Espectro de Raman obtenido por Wenxin (2001) para la illita, y (b) espectro Raman obtenido al analizar una inclusión primaria de cuarzo del estadio 1 (Q<sub>Z1</sub>) de la mineralización de Patricia.

## 5.5 Geotermómetros minerales

### 5.5.1 Geotermometría de la clorita

El empleo de la clorita como geotermómetro se basa en el hecho de que su composición química es sensible a cambios en los valores de temperatura y de presión durante su formación. Existen un gran número de métodos geotermométricos basados en la clorita (Cathelineau, 1988; Hillier & Velde, 1991; Walshe, 1986; Vidal et al., 2001, 2005; Parra et al., 2005; Inoue et al., 2009; Bourdelle et al., 2013; Lanari et al., 2014), que se han aplicado en diferentes contextos geológicos (p. ej. Kranidiotis & MacLean, 1987; De Caritat et al., 1993; Vidal et al., 2006; Dora & Randive, 2015; Bourdelle & Cathelineau, 2015; Trincal et al., 2015), incluyendo los sistemas geotermales (Cathelineau & Nieva, 1985; Inoue et al., 2010; Rae et al., 2011; Vázquez et al., 2014). Los primeros geotermómetros como los de Cathelineau & Nieva (1985) y Cathelineau (1988) se basaron en estimaciones empíricas que consistían en comparar la composición química de un caso particular de clorita con valores conocidos de temperaturas estimadas por otros métodos. Estas primeras estimaciones fueron muy discutidas debido a la gran influencia que ejercen la presencia de interestratificados (Essene & Peacor, 1995) y la geoquímica del sistema (Xie et al., 1997; López-Munguira et al., 2002; De Caritat et al., 1993), sobre la propia composición de la clorita. Posteriormente, se desarrollaron otros métodos geotermométricos basados en enfoques termodinámicos (p. ej: Vidal et al, 2005, 2006; Inoue et al, 2009, 2010), que han mejorado ostensiblemente la validez y las limitaciones de los métodos anteriores. No obstante, estos nuevos métodos siguen teniendo una limitación importante: la necesidad de conocer la relación  $Fe^{3+}/Fe$  de la clorita. Más recientemente, los nuevos geotermómetros desarrollados por Bourdelle et al., (2013) y Lanari et al., (2014), así como su aplicación gráfica en Bourdelle & Cathelineau (2015), han solucionado este problema combinando los cálculos termodinámicos con estimaciones semiempíricas basadas en bases de datos composicionales de clorita. En la práctica, ambos métodos utilizan un promedio de la relación  $Fe^{3+}/Fe$  de la base de datos de clorita y, en consecuencia, debido a la falta de la relación de  $Fe^{3+}/Fe$  para cada caso particular, aceptan un nivel de error de alrededor de 50° C. Una limitación común a todos los métodos geotermométricos conocidos hasta la fecha es que sólo se han desarrollado para cloritas cuyas composiciones se definen en el sistema  $SiO_2-Al_2O_3-FeO-MgO-H_2O$ , sin tener en consideración otros componentes menores como, por ejemplo, Mn, Ni y Zn, que en algunos casos como en Patricia, pueden llegar a ser importantes componentes de la clorita.

Las cloritas de Patricia presentan contenidos relativamente altos de MnO (>1.50 % en peso), al contrario de lo que ocurre en las cloritas presentes en muchos yacimientos hidrotermales donde el

contenido en MnO es inferior al 1 % en peso (p. ej. Salton Sea, McDowell & Elders, 1980; Los Azufres, Cathelineau, 1988; Bouillante, Mas et al., 2006; Tinguiririca, Vázquez et al., 2014). A pesar de que los geotermómetros no tienen en cuenta el papel del MnO en la estimación de las temperaturas, y en ausencia de trabajos específicos sobre la termodinámica de cloritas ricas en Mn, en Patricia se han empleado cuatro de los geotermómetros más recientes, los geotermómetros de Vidal et al., (2005, 2006), Inoue et al. (2009, 2010), Bourdelle et al., (2013) y el Chl (2) de Lanari et al., (2014), para estimar las temperaturas de formación de los dos tipos texturales de clorita (masiva y radiada) identificadas en el subestadio 2A.

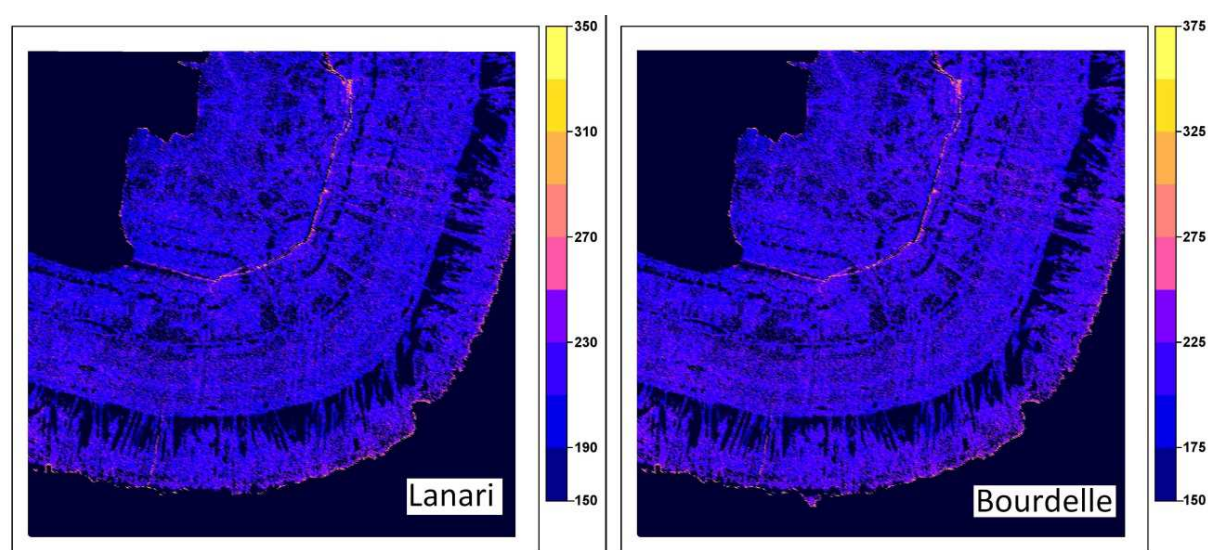
Los dos tipos texturales de clorita cumplen el requisito imprescindible para la aplicación de los cuatro geotermómetros consistente en la total ausencia de interestratificados esmectíticos ( $\text{Na} + \text{K} + \text{Ca} < 0,1$  ap.f.u.) en la clorita, la cual debe estar además en equilibrio con cuarzo y agua. Adicionalmente cada método tiene sus propias condiciones específicas para su empleabilidad: el método de Bourdelle et al., (2013) solo es válido para cloritas formadas a temperaturas y presiones inferiores a 350° C y 4 kbar, respectivamente. El geotermómetro Chl (2) de Lanari et al., (2014), solo es válido para temperaturas entre 100 y 500° C, y presiones de hasta 20 kbar. Para el geotermómetro de Vidal et al., (2005, 2006), se ha calculado la relación más probable de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  para cada análisis teniendo en cuenta la intersección en el espacio P/T de diversas reacciones entre los diferentes componentes de la clorita, cuarzo y agua, a una presión determinada. Para la aplicación del geotermómetro de Inoue et al., (2009, 2010) se han usado las mismas relaciones  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  estimadas para el geotermómetro de Vidal et al., (2005, 2006). Todas estas condiciones se cumplen en las cloritas de la mineralización de Patricia (ver Fig. 5.17 y Tabla. 7). Para los métodos de Vidal et al., (2005, 2006) e Inoue et al., (2009, 2010) se ha considerado una presión de 1Kbar. Además, se ha tenido en cuenta que de acuerdo con Bourdelle & Cathelineau (2015) y Vidal et al., (2016), los análisis con bajos valores de vacancias octaédricas (i.e vacancias < 0.1) pueden producir estimaciones erráticas de temperatura, por lo que sólo se han considerado análisis con valores totales de sitios octaédricos inferior a 5.9 a.p.f.u. (vacancias > 0.1).

Las temperaturas estimadas para la clorita masiva y radiada con los cuatro geotermómetros seleccionados están resumidas en la Tabla 15. En las cloritas masivas, el rango de temperaturas medias oscila entre 188° C correspondiente al geotermómetro de Inoue, hasta 260° C del geotermómetro Chl (2) de Lanari. Con los geotermómetros de Bourdelle y de Vidal se han obtenido valores medios de 247° C y 256° C, respectivamente. No se han observado diferencias significativas en las temperaturas estimadas para las áreas claras (más ricas en Fe) y oscuras (más ricas en Mg y Mn) de la clorita masiva. Para las cloritas radiadas, el rango de temperaturas medias oscila entre 213°C, correspondiente al geotermómetro de Inoue, hasta 263° C con el geotermómetro Chl (2) de Lanari. Con los geotermómetros de Bourdelle y de Vidal se han obtenido valores medios de 250° C y 257° C, respectivamente.

**Tabla 15.** Temperaturas estimadas (valores máximos, mínimos y promedios) para las cloritas masivas y las cloritas radiadas (basado en Bourdelle et al., (2013) y Lanari et al., (2014), Vidal et al., (2006) o Inoue et al., (2010).

	n	95% intervalo		Desviación típica	Mínimos	Máximos
		Media	Inferior Superior			
<b>Bourdelle et al (2013)</b>						
<b>Clorita masiva</b>	31	247	241 254	35	156	299
<b>Clorita radiada</b>	62	250	247 254	25	192	298
<b>Lanari et al (2014) Chl(2)</b>						
<b>Clorita masiva</b>	31	260	254 266	33	152	305
<b>Clorita radiada</b>	62	263	259 267	30	179	308
<b>Vidal et al (2006)</b>						
<b>Clorita masiva</b>	31	256	250 261	30	167	307
<b>Clorita radiada</b>	62	257	254 261	26	180	299
<b>Inoue et al (2010)</b>						
<b>Clorita masiva</b>	31	188	183 192	25	142	241
<b>Clorita radiada</b>	62	213	210 216	22	167	259

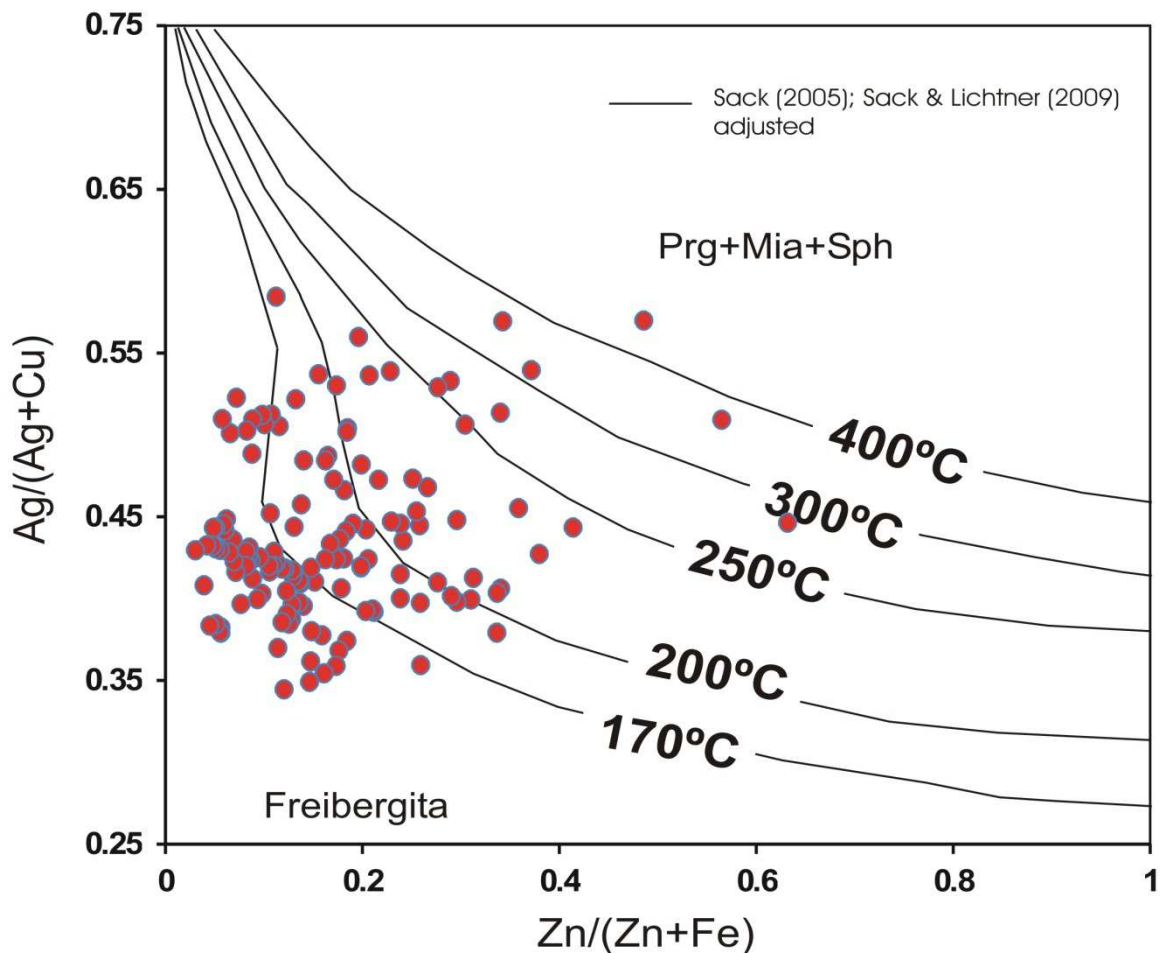
En el caso de la clorita fibroso-radiada no se han observado variaciones significativas en las temperaturas desde el núcleo hasta el borde, ni entre bandas oscuras y claras (Fig. 5.54). Según Trincal et al., (2015), los zonados composicionales en cloritas radiadas podrían estar no sólo controlados por la temperatura, sino relacionados también con factores cinéticos.



**Fig. 5.54:** Mapas de distribución de temperaturas calculadas por el método de Lanari et al., 2014, izquierda, y Bourdelle et al., 2013, derecha, para una clorita radiada. Obsérvese que no existe ninguna diferencia significativa en las temperaturas entre la zona de núcleo y la de borde.

### 5.5.2 Geotermometría de la freibergita

La freibergita aparece al final del estadio 2B de la mineralización, en la etapa de precipitación de sulfosales de Ag. Su composición es sensible a la temperatura y se ha utilizado como geotermómetro en base a las isotermas calculadas por Sack (2005) y Sack & Lichtner (2009), a partir de las relaciones molares  $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu})$  y  $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Fe})$ . Los datos composicionales de la freibergita de Patricia se han proyectado en la (Fig. 5.55) y se observa que la mayor parte de ellos están situados en el intervalo de temperatura comprendido entre 230°C y valores inferiores a 170° C. En el diagrama se puede observar también una notable dispersión de puntos por encima de la isoterma de 230° C, con máximos de hasta 400° C.



**Fig. 5.55:** Diagrama binario entre las relaciones molares  $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu})$  y  $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Fe})$  de la freibergita de la mineralización de Patricia en comparación con la solubilidad máxima de Ag en freibergita en el sistema  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  a 170, 200, 250, 300 y 400° C (freibergita en equilibrio con pirargirita, Prg, esfalerita, Sph, y miargirita, Mia) modificado de Sack (2005).

## 5.6 Composiciones isotópicas

### 5.6.1 Isótopos de S

Los datos de isótopos de azufre obtenidos en los sulfuros analizados de los tres estadios de mineralización están resumidos en la Tabla 16. Estos datos se han expresado mediante la notación familiar  $\delta$  (parámetro que se usa para cuantificar el contenido isotópico de  $^{34}\text{S}$  en una muestra dada expresada en ‰), con respecto a la troilita del Cañon de Diablo (CDT) (Ault & Jensen, 1963).

**Tabla 16:** Composición isotópica del S, expresada en  $\delta^{34}\text{S}$ , de la pirita, esfalerita, galena y arsenopirita de los diferentes estadios de mineralización.

Muestra	Estadio	Mineral	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	T (°C) (Mín)	T (°C) (Máx)	$\delta^{34}\text{H}_2\text{S}$ (‰) (Mín)	$\delta^{34}\text{H}_2\text{S}$ (‰) (Máx)
PT73 - 238	1	Py	0.5	205	236	-1.3	-1.0
PT105 - 154.20	1	Py	0.9	205	236	-0.9	-0.6
PT105 - 175	1	Py	-1	205	236	-2.8	-2.5
PT41- 179.77	1	Py	0.4	205	236	-1.4	-1.1
PT96 - 143	2A	Sp	-1.1	172	248	-1.6	-1.5
PT96 - 156	2A	Sp	0.6	172	248	0.1	0.2
PT109 - 179.70	2B	Sp	-1.8	138	182	-2.4	-2.3
PT109 - 180.30	2B	Sp	-1.5	138	182	-2.1	-2.0
PT96 - 197.10	2B	Sp	0	138	182	-0.6	-0.5
PT96 - 207	2B	Sp	-0.3	138	182	-0.9	-0.8
PT109 - 258.40	2B	Sp	0.1	138	182	-0.5	-0.4
PT96 - 156	2B	Gn	-0.6	138	182	3.1	2.4
PT109 - 179.70	2B	Gn	-3.1	138	182	0.6	-0.1
PT109 - 180.30	2B	Gn	-1.4	138	182	2.3	1.6
PT109 - 258.40	2B	Gn	-1	136	182	2.7	2.0
PT96 - 143	3	Apy	-0.1				-
PT96 - 197.10	3	Apy	0.9				-
PT109 - 180.30	3	Py	-1.8	175	215	-3.8	-3.5
PT96 - 197.10	3	Py	0.6	175	215	-1.4	-1.1
PT96 - 207	3	Py	-1.9	175	215	-3.9	-3.6
PT109 - 258.40	3	Py	-0.4	175	215	-2.4	-2.1

$\delta^{34}\text{S}$  = datos isotópicos de S obtenidos en el análisis.  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  = valores isotópicos calculados de S en el fluido para una temperatura mínima (Mín) y máxima (Máx) dada

La composición isotópica  $\delta^{34}\text{S}$  de la  $\text{Py}_1$  oscila entre -1 y 0.9 ‰. En el estadio 2, los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de la esfalerita, tanto del estadio 2A como el 2B, son similares, oscilando entre -1.8 y 0.6 ‰, mientras que los de  $\text{Gn}_{2\text{B}}$  varían entre -3.1 y -0.6 ‰. Para el estadio 3, los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  obtenidos en la  $\text{Apy}_3$

oscilan entre -0.1 y 0.9 ‰, y los de  $\text{Py}_3$  entre -1.9 y 0.6 ‰. Se han aplicado las ecuaciones de fraccionamiento de Ohmoto & Rye (1979), Li & Liu (2006), Seal (2006) y Hoefs (2013) en cada fase mineral para obtener el valor de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  del fluido a partir del cual se formaron los sulfuros (Tabla 16). Los cálculos se han realizado teniendo en cuenta las temperaturas de homogenización mínimas y máximas obtenidas del estudio de inclusiones fluidas para cada una de los tres estadios de mineralización. La composición  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  del fluido a partir de la composición isotópica de la arsenopirita no ha podido ser calculada, al no hallarse el factor de fraccionamiento para este mineral en la literatura. Todos los valores isotópicos del  $\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  en el fluido obtenidos de las ecuaciones de fraccionamiento se encuentran en el rango, entre -3.8 y 3.1 ‰.

### 5.6.2 Isótopos de Pb

Los datos de isótopos de Pb obtenidos para 4 concentrados de galena del subestadio 2B están recogidos en la Tabla 17. Los resultados muestran una dispersión mínima, con valores de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 18.62 y 18.68, de  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 15.57 y 15.64 y de  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 38.46 y 38.71.

**Tabla 17:** Relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  para concentrados de galena del estadio 2B

Muestra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	error	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	error	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	error
PT96-156	18.6501	0.0001	15.6040	0.0001	38.6008	0.0003
PT109-179.70	18.6626	0.0002	15.6183	0.0002	38.6392	0.0008
PT109-180.30	18.6811	0.0002	15.6441	0.0002	38.7143	0.0005
PT109-258.40	18.6235	0.0001	15.5667	0.0001	38.4671	0.0003

### 5.6.3 Isótopos de O en cuarzo

Los datos de isótopos de oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$ ) se han obtenido en concentrados de cuarzo pertenecientes al estadio 1 y al estadio 3 (Tabla 18). Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  en el cuarzo del estadio 1 oscilan entre 15 y 16.1 ‰, mientras que los del estadio 3 oscilan entre 14.5 y 16.3 ‰. Con el objetivo de calcular los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de los fluidos a partir de los cuales precipitó el cuarzo, se ha empleado la siguiente ecuación de fraccionamiento (1) de Clayton et al (1972):

$$(1) \quad 1000 \ln \alpha (\text{Qz-H}_2\text{O}) = 3.38 (10^6 * T^{-2}) - 3.40 \quad (\text{siendo } T = \text{las temperaturas estimadas mediante el estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas tanto para el estadio 1 como para el 3})$$

Las valores de fraccionamiento calculados para el  $\delta^{18}\text{O}$  del cuarzo del estadio 1 muestran un valor de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$  entre 3.9 y 6.5 ‰. Para el cuarzo del estadio 3, los valores de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$  se sitúan entre 1.1 y 5.5 ‰.

**Tabla 18:** Datos de isótopos de  $\delta^{18}\text{O}$  en cuarzo del estadio 1 y estadio 3 de la mineralización de Patricia.

Muestra	Mineral	Etapa	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	T min	T max	$\delta^{18}\text{O}$ fluid min	$\delta^{18}\text{O}$ fluid max
PT78 - 134.4	Cuarzo	1	16.1	205	236	4.71	6.45
PT96 - 158.70	Cuarzo	1	15.8	205	236	4.41	6.15
PT96 - 158.70	Cuarzo	1	15.6	205	236	4.21	5.95
PT96 - 161	Cuarzo	1	16.1	205	236	4.71	6.45
PT105 - 177	Cuarzo	1	15.8	205	236	4.41	6.15
PT52 - 215.60	Cuarzo	1	16.1	205	236	4.71	6.45
PT109 - 235.85	Cuarzo	1	15.0	205	236	3.61	5.35
PT109 - 235.85	Cuarzo	1	15.3	205	236	3.91	5.65
PT96 - 155.70	Cuarzo	3	14.9	175	215	1.46	4.11
PT96 - 155.70	Cuarzo	3	15.1	175	215	1.66	4.31
PT96 - 155.70	Cuarzo	3	15.3	175	215	1.86	4.51
PT96 - 155.70	Cuarzo	3	15.3	175	215	1.86	4.51
PT96 - 162.30	Cuarzo	3	14.5	175	215	1.06	3.71
PT109 - 180.30	Cuarzo	3	15.2	175	215	1.76	4.41
PT41 - 193.35	Cuarzo	3	15.8	175	215	2.36	5.01
PT52 - 204	Cuarzo	3	16.3	175	215	2.86	5.51

$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$  = valores isotópicos calculados de O en el fluido para una temperatura mínima (Mín) y máxima (Máx) dada

#### 5.6.4 Isótopos de O y H en clorita

Los datos de isótopos de oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$ ) e hidrógeno ( $\delta\text{D}$ ) obtenidos para las cloritas del interior de las vetas mineralizadas pertenecientes al subestadio 2A, están recogidos en la Tabla 19. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  oscilan entre -0.3 y 4.3 ‰, mientras que los de  $\delta\text{D}$  oscilan entre -69.6 y - 64.4 ‰. Con el objetivo de calcular los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  en el fluido a partir del cual precipitó la clorita, se ha empleado la siguiente ecuación de fraccionamiento (1) de (Cole & Ripley, 1999):

$$1000\alpha (\text{Chl-H}_2\text{O}) = 2.693 (10^9 * \text{T}^{-3}) - 6.342 (10^6 * \text{T}^{-2}) + 2.969 (10^3 * \text{T}^{-1}) \text{ (Cole \& Ripley (1999))}$$

Se han utilizado las temperaturas mínimas y máximas obtenidas mediante el empleo del geotermómetro de la clorita: T (mínima) = 188° C, T (máxima) = 263° C y T (media) = 226° C.

**Tabla 19:** Datos de isótopos de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta\text{D}$  obtenidos para las cloritas situadas en el interior de las vetas mineralizadas del subestadio 2B.  $\delta^{18}\text{O}$  (fluido) valores isotópicos de O calculados en el fluido para una temperatura minina (min), máxima (max) y media (med).

<b>Muestra</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> (‰)</b>	<b><math>\delta\text{D}</math> (‰)</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (fluido)min</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (fluido)max</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}</math> ‰ (fluido)med</b>
PT52	-0.3	-67.9	-5.0	-0.9	-2.3
PT52	-1.6	-68.4	-6.3	-2.2	-3.6
PT96-20	4.3	-67.9	-0.3	3.7	2.3
PT96-20	4.1	-69.6	-0.6	3.5	2.1
PT96-70	3.1	-68.8	-1.5	2.6	1.2
PT96-70	3.3	-64.4	-1.3	2.8	1.4

\* $\delta^{18}\text{O}$  (fluido) valores isotópicos de O calculados en el fluido para una temperatura minina (min), máxima (max) y media (med).

# **CAPÍTULO 6**

## *Discusión*

## 6 *Discusión*

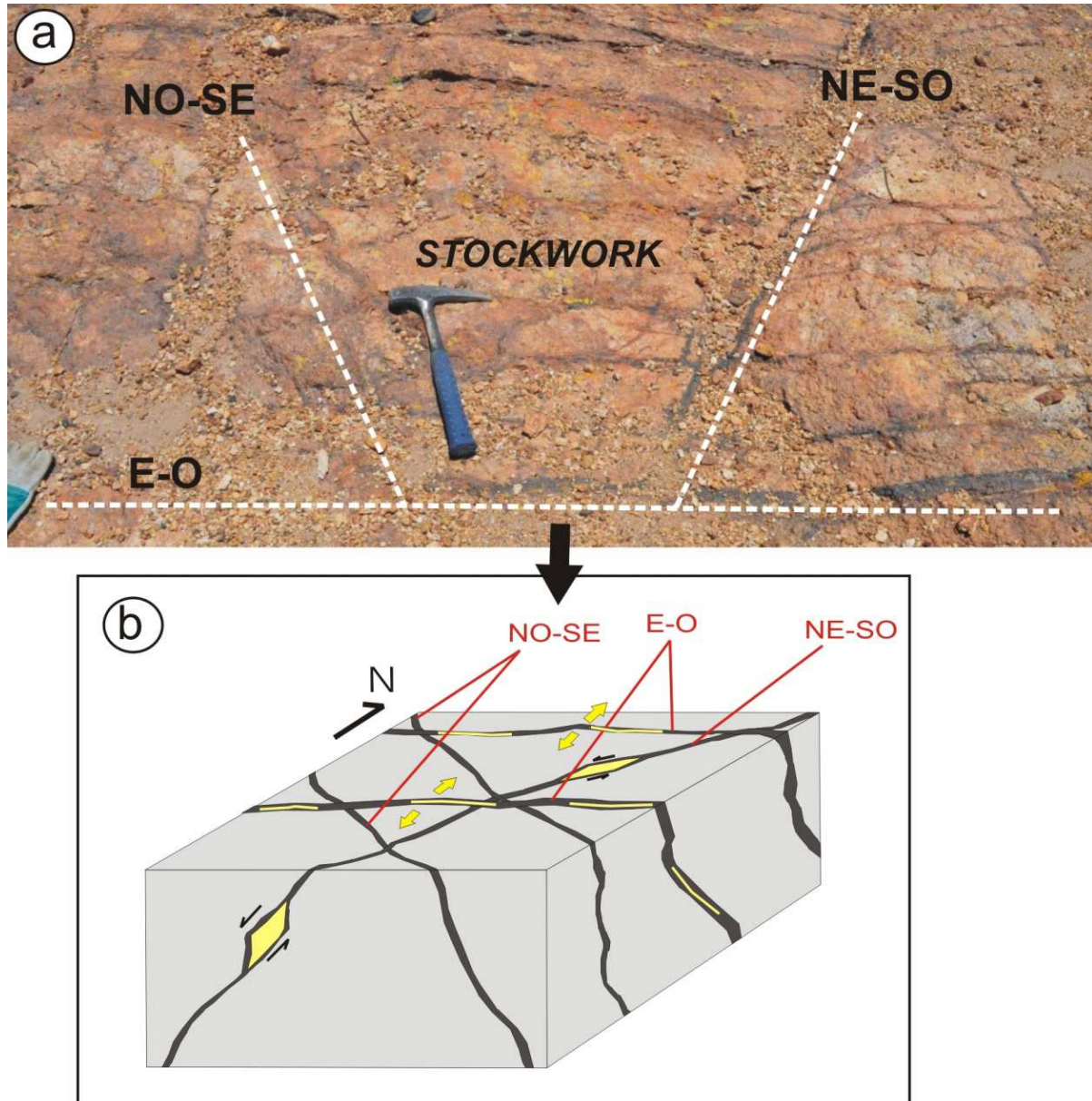
La formación de un yacimiento mineral es el resultado de muchos factores. Por este motivo, su estudio requiere ser abordado de una manera multidisciplinar, incluyendo información referente a la geología regional y local, las características estructurales del depósito, su mineralogía y geoquímica, la caracterización de las inclusiones fluidas y composiciones isotópicas, etc. En este capítulo de Discusión, y con los datos presentados en las secciones anteriores, se van a tratar los aspectos y procesos que estuvieron implicados en la formación y distribución de la mineralización de sulfuros. El capítulo finaliza con la presentación del modelo de formación propuesto para la mineralización de Zn-Pb-Ag de Patricia y con las implicaciones más relevantes que la caracterización de este yacimiento supone para el avance del conocimiento metalogénico de la región. Así mismo, se recogen algunas ideas y sugerencias para la exploración de nuevos recursos dentro del proyecto minero de Patricia.

### 6.1 *Control estructural y edad relativa de las vetas mineralizadas.*

La distribución de la mineralización de Zn-Pb-Ag de Patricia tiene un control fundamentalmente estructural. La mineralización presenta una estructura principal en forma de vetas paralelas de orientación E-O y buzamientos subverticales, encajadas en la Unidad volcano-sedimentaria (UVS,  $75 \pm 2$  Ma, U/Pb) constituida principalmente por andesitas subaéreas. En detalle, las vetas presentan una estructura interna de tipo stockwork, con tres principales familias de fracturas de orientación NO-SE, E-O y NE-SO, y buzamientos subverticales (Fig. 6.1a-b). Las observaciones en testigos de sondeos de 1) vetas con texturas de relleno de espacios abiertos, tales como bandeados simétricos y asimétricos, crustificaciones y cuarzo con texturas en peine, así como 2) la identificación de diferentes etapas de mineralización que, sin embargo, no están representadas en todas y cada una de las vetillas del stockwork (Fig. 5.14), indican que estas fracturas se abrieron y rellenaron repetidamente durante el proceso de mineralización, dando lugar a los diferentes tipos de vetas observados.

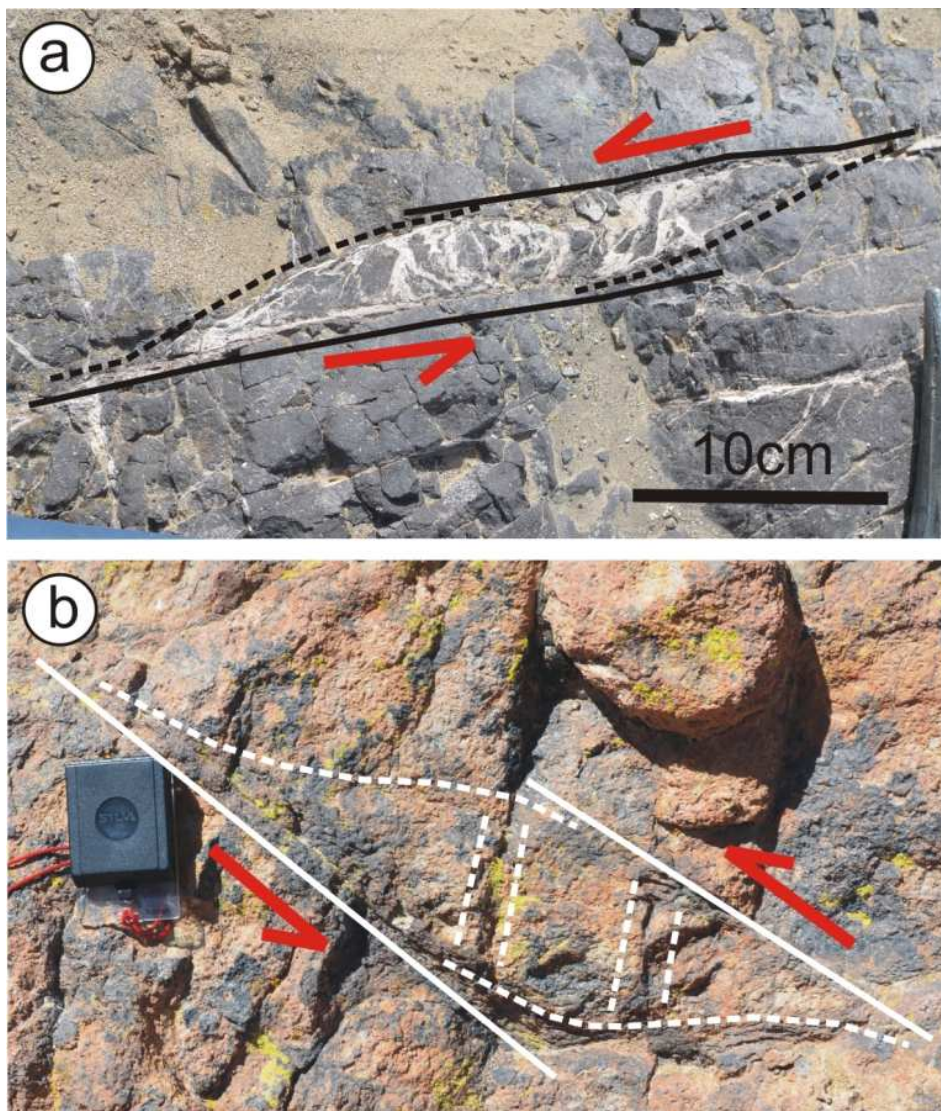
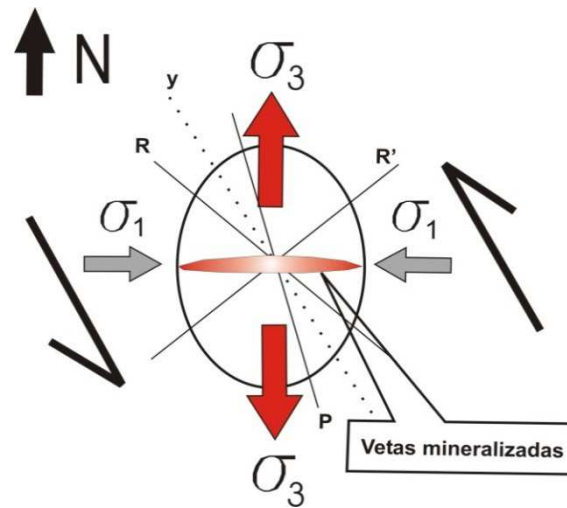
Los fenómenos de apertura y relleno identificados en el stockwork sugieren la existencia de dominios transtensivos y estructuras extensionales durante el desarrollo de la mineralización. La orientación E-O de las vetas mineralizadas de Patricia sugiere que el vector extensional del elipsoide de deformación en el momento de la mineralización tendría una orientación aproximada N-S (Fig. 6.2). Estas vetas se curvan en su extremo oriental, particularmente la veta Catedral, variando a una orientación ESE (Fig.

5.2), lo que podría indicar un sistema de tipo sigmoidal desarrollado bajo un régimen de desgarre sinistral en lugar de un simple régimen de deformación plano. En este sentido, cabe señalar que se han observado numerosos ejemplos de estructuras sigmoidales en la unidad volcano-sedimentaria (UVS), tanto de escala decimétrica (Fig. 6.3), como métrica (Fig. 5.4)



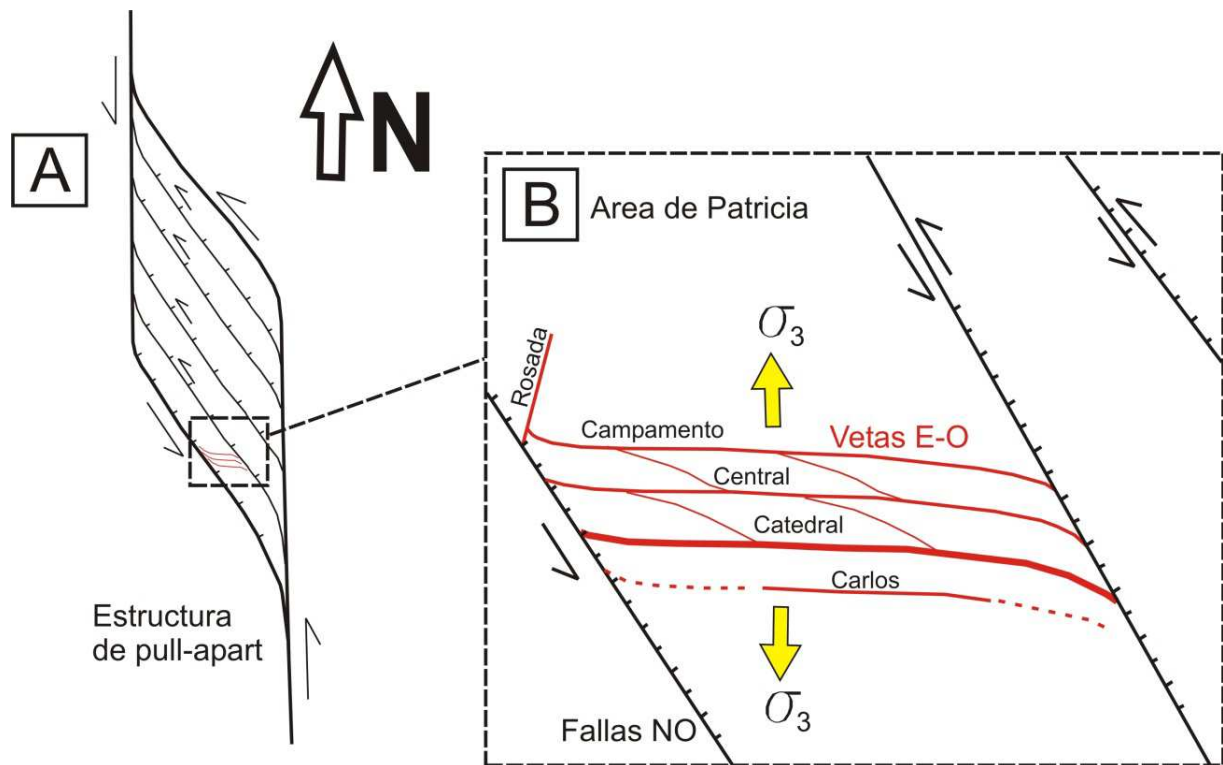
**Fig. 6.1:** (a) Fotografía de afloramiento del área de stockwork en el área de la veta Catedral donde aparecen las tres principales direcciones de fracturas identificadas (E-O, NE y NO) (líneas blancas), (b) bloque-diagrama idealizado mostrando las tres principales direcciones de fracturas (E-O, NE y NO) y las estructuras sigmoidales presentes en el stockwork de la veta Catedral (bloque oriental).

→**Fig. 6.2:** Representación gráfica del vector extensional orientado N-S ( $\sigma_3$ ) del elipsoide de deformación en el momento de la formación de las vetas mineralizadas de Patricia.



**Fig. 6.3:** Estructuras sigmoidales sinestrales con fracturas extensionales observadas en afloramientos de la unidad volcansedimentaria. Estos sigmoides veces se encuentran (a) rellenos por minerales como cuarzo y carbonatos de Mn o (b) sin relleno.

Teniendo en cuenta las características cinemáticas observadas en los sigmoides, y la orientación principal E-O del sistema de vetas de Patricia, se propone un posible modelo de deformación donde la orientación E-O predominante en las vetas sería el resultado de la deformación progresiva de un bloque formado entre dos fallas de desgarre sinestrales. Estas fallas de desgarre corresponderían a las fallas de orientación NNO-SSE descritas en el área y que podrían formar parte a su vez de una estructura de tipo pull-apart a mayor escala y de régimen sinistral (Fig. 6.4).



**Fig. 6.4:** Modelo idealizado destacando el posible marco estructural 2D durante la mineralización en el área de Patricia. En (A) se ha representado la posible ubicación de las vetas mineralizadas dentro de una estructura de pull-apart mayor formada entre dos fallas de desgarre sinestrales de orientación N-S. En (B) se observa la posición actual E-O de las vetas mineralizadas del área de Patricia dentro de un bloque formado entre dos fallas de desgarre de orientación NO. Las flechas amarillas indican la dirección del vector extensional ( $\sigma_3$ ).

Algunos de los desgarres de orientación NNO muestran indicadores cinemáticos de una reactivación posterior como fallas inversas, tales como estrías subverticales y escalones en las fibras del plano de falla compatibles con un movimiento inverso, dando lugar a escarpes de falla de al menos 70 m (Fig. 5.5). El yacimiento de Patricia queda dividido en dos bloques (occidental y oriental) por un conjunto de estas fallas inversas, de dirección NNO-SSE y buzamientos superiores a 65° E (Fig. 5.2 y 5.3). En el bloque oriental, o bloque levantado, las vetas mineralizadas se encuentran bien desarrolladas, y afloran como un stockwork oxidado en rocas con alteración argílica, gossan de limonita y goethita, y

silicificación. Estas alteraciones se extienden hasta 20 - 50 m de profundidad, encontrándose debajo la mineralización hipogénica de sulfuros. Por el contrario, en el bloque occidental, o bloque hundido, las vetas están muy adelgazadas tanto en superficie como en profundidad, en superficie apenas se observan óxidos de hierro y la silicificación es muy escasa y está limitada a algunas zonas de la veta Catedral. Además, se han observado vetas con sílice amorfa y criptocristalina bandeadas y jasperoides (Fig. 5.9 - 5.10), típicos de zonas someras de sistemas epitermales (Camprubí & Albinson, 2006). Todas las características señaladas anteriormente sugieren que el bloque oriental de Patricia está exponiendo una parte de la mineralización más profunda que la del bloque occidental, que habría sido exhumada diferencialmente por el movimiento inverso post-mineralización de las fallas NNO-SSE.

Las relaciones de corte entre las unidades litológicas presentes en el distrito y las estructuras mineralizadas permiten establecer una edad relativa de formación de las vetas mineralizadas, ya que no ha sido posible hasta la fecha realizar una datación absoluta por métodos radiométricos. La unidad volcano-sedimentaria, de edad  $75 \pm 2$  Ma (U/Pb en circones), está plegada y se estima que la deformación tuvo lugar probablemente durante la Fase Incaica (Eoceno medio, 50-42 Ma, Charrier et al., 2015). Las vetas cortan las estructuras sinclinales de la UVS, por tanto, serían posteriores al plegamiento de esta unidad. Por otra parte, la unidad ignimbrítica Ig1 ( $11.15 \pm 0.05$  Ma) se apoya discordantemente sobre la UVS y no se ha observado que las vetas mineralizadas corten esta unidad, si bien hay indicios de campo que sugieren que la mineralización podría continuar al sur de los afloramientos de ignimbrita (Fig. 5.2). Por tanto, la mineralización se habría formado en el periodo comprendido entre 42 y 11 Ma (Eoceno medio – Mioceno medio).

## **6.2 Estadios de mineralización-alteración y características geoquímicas**

El depósito de Patricia tiene un carácter multiepisódico y se desarrolló en tres estadios principales de mineralización. De ellos, el estadio 2 es el más significativo desde un punto de vista económico ya que concentra el mayor volumen de minerales de mena, principalmente esfalerita, galena y una gran variedad de sulfosales de Ag.

El estadio 1, o estadio de pre-mineralización, está definido por un cuarzo temprano ( $Qz_1$ ) coexistiendo con pirita ( $Py_1$ ) y arsenopirita ( $Apy_1$ ). Esta asociación es similar a las descritas en otros depósitos epitermales para los estadios iniciales (p. ej. El Bronce, Chile, Camus et al., 1991; San Cristóbal, Bolivia, Phillipson & Romberger, 2004; La Guitarra, Méjico, Camprubí et al., 2006; Caylloma, Perú, Echavarría et al., 2006). El cuarzo  $Qz_1$  tiene carácter microcristalino en las paredes de las vetas y aumenta de tamaño de grano hacia el interior, donde los cristales son prismáticos y desarrollan

texturas en peine, típicas de relleno de espacios abiertos (Fig. 5.19f). Este aumento del tamaño de grano al avanzar la cristalización es indicativo de un descenso progresivo de la sobresaturación en sílice del fluido a medida que precipitó el cuarzo.

Por lo que se refiere a los sulfuros, la característica más relevante es la presencia de zonados composicionales, con bandas ricas en As en la pirita y en Sb en la arsenopirita. Los zonados son típicos en minerales formados en ambientes epitermales y reflejan pequeñas variaciones composicionales de los fluidos mineralizadores relacionadas con las condiciones metaestables y de desequilibrio características de estos sistemas (Carrillo-Rosúa et al., 2003, 2008; Hulen & Nielson, 1986; Cline, 2001; Pals et al., 2003, Carrillo-Rosúa et al., 2008). Por otra parte, los análisis de microsonda de pirita y arsenopirita, los análisis de roca total de las vetas mineralizadas y las leyes estimadas en el yacimiento indican la presencia minoritaria de oro en la mineralización, si bien no forma fases minerales propias. La alta correlación entre Au y As mostrada por los datos de geoquímica de las vetas (Fig. 5.38) sugiere que el Au podría estar alojado en arsenopirita y en las bandas ricas en As de la pirita.

Por último, la presencia de illita atrapada en algunas de las inclusiones del cuarzo  $Qz_1$  (Figs. 5.41a y 5.53) indica que el estadio 1 o de pre-mineralización tuvo lugar bajo condiciones neutras a ligeramente ácidas, ya que la illita se forma a pH entre 5.8 y 6.3 (Romberger, 1991; Moncada & Bodnar, 2012) y temperaturas entre 220 a 300° C (Henley & Ellis, 1983; Reyes, 1990), compatibles con las obtenidas mediante microtermometría de inclusiones fluidas. Además, es coherente con el desarrollo de alteración sericitica en las rocas volcánicas encajantes, observada en las salbandas de las vetas mineralizadas, y que está acompañada por diseminaciones de pirita y arsenopirita de grano fino.

El estadio 2, o estadio principal de mineralización, corresponde al principal evento mineralizador en Patricia y se reconoce tanto en vetas de espesor milimétrico a centimétrico (Fig. 5.15b y 5.18) como en muestras masivas procedentes de las escombreras antiguas (Fig. 5.16), y que deben corresponder a zonas de bonanza. Este estadio se subdivide a su vez en dos subestadios: el 2A, caracterizado por esfalerita ( $Sp_{2A}$ ), clorita (tipo chamosita y rica en Mn) y cuarzo ( $Qz_2$ ) minoritario, y el 2B, caracterizado por esfalerita ( $Sp_{2B}$ ), galena ( $Gn_{2B}$ ) y cantidades menores de calcopirita, pirita, pirrotina y sulfosales de Ag. La presencia de clorita dentro de las vetas en contacto con el cuarzo  $Qz_1$  y con  $Sp_{2A}$ , y en bandas alternantes con ésta última (Fig. 5.25a-c) sugiere que la superposición de alteración clorítica a la sericitización previa (Fig. 5.12c) habría tenido lugar al iniciarse el estadio 2.

La clorita presente en las vetas tiene dos características peculiares, una textural y otra composicional. Los agregados de cristales aciculares de clorita suelen ser masivos, pero hacia el interior de las vetas forman agregados fibroso-radiados con zonados composicionales oscilatorios (Fig. 5.25d y 5.26c-d).

Estas últimas texturas son extremadamente raras y sólo se ha encontrado una referencia de este tipo de textura en clorita de zonas de falla estudiadas por Trincal et al., (2015). Por otra parte, la composición de la clorita, rica en Mn, difiere de la de la clorita con <1 % en peso MnO presente en muchos sistemas hidrotermales (p. ej. Salton Sea, McDowell & Elders, 1980; Los Azufres, Cathelineau, 1988; Bouillante, Mas et al., 2006; Tinguiririca, Vázquez et al., 2014), si bien se han referido cloritas con contenidos en MnO de hasta 3 % en peso en algunos yacimientos y campos geotermales (p. ej. Creede, Walshe, 1986; Broadlands-Ohaaki, De Caritat et al., 1993; Baguio, Cooke et al., 1996; Toyoha, Inoue et al., 2010). No obstante, la presencia de clorita rica en Mn en este estadio, junto con la formación de carbonatos de Mn en el estadio 3, es coherente con la existencia común de fases ricas en Mn en depósitos epitermales polimetálicos (p. ej. En Perú: distrito de Shila-Paula, Chauvet et al., 2006; Orcopampa, Leroy et al., 2000; distrito de Caylloma, Echavarría et al., 2006; Cerro de Pasco, Baumgartner et al., 2008; Morococha, Catchpole et al., 2015; en México: Fresnillo, Simmons, 1991; Pachuca Real del Monte, Dreier, 2005; Tayoltita, Smith et al., 1982; En Estados Unidos: Creede, Hayba et al., 1985).

Las dos generaciones de esfalerita de este estadio se diferencian petrográficamente en que la esfalerita Sp<sub>2B</sub> contiene numerosas microinclusiones de calcopirita, y en menor medida de pirrotina, que no aparecen en la esfalerita Sp<sub>2A</sub>. Por lo demás, ambas muestran zonado composicional, con contenidos en FeS en el mismo rango (6.4 - 17.6% mol. FeS en Sp<sub>2A</sub> y 7.7 - 15.5 % mol. FeS en Sp<sub>2B</sub>) y forman bandas y agregados de cristales idiomorfos o subidiomorfos en los que la galena Gn<sub>2B</sub> aparece rellenando huecos, lo que indica que ésta puede ser ligeramente posterior a la esfalerita Sp<sub>2B</sub>.

La esfalerita es una de las fases características de los yacimientos polimetálicos (Tabla. 20) y en la mayor parte de los depósitos se forma esfalerita pobre en Fe (< 2% mol. FeS). No obstante, en algunos yacimientos como El Bronce (Camus et al., 1991) (Chile), Cerro de Pasco (Baumgartner et al., 2008) y Morococha (Catchpole et al., 2012) (Perú), o Fresnillo (Ruvalcaba et al., 1988) (México), aparecen estadios con esfalerita rica en Fe con valores que oscilan entre 15 y 24 % mol. FeS. Particularmente, en las paragenesis de algunos yacimientos como Cerro de Pasco o Morococha, se reconoce tanto esfalerita rica en Fe en estadios de sulfuración baja, como esfalerita pobre en Fe asociada con estadios de sulfuración intermedia o alta. Sin embargo, en el yacimiento de Patricia no se ha observado esfalerita con valores por debajo del 6 % mol. FeS.

---

→**Tabla 20.** Características de yacimientos polimetálicos en Chile, Perú, Bolivia y México. Abreviaturas de minerales : esfalerita (Sp), galena (Gn), calcopirita (Cpy), clorita (Chl), pirrotina (Po), freibergita (Frei), Polibasita (Pol), Pirargirita (Pyr), fahlores (Fah), marc (Marcasita), pirita (Py), tetraedrita-tennantita (Th-Tt), cuarzo (Qtz), enargita (Enr), adularia (Adu), acantita (Aca), estibina (Stib), bornita (Bn), luzonita (Lz), famatina (Fm), jam (Jam), arsenopirita (Apy), hematite (Hem).

Nombre y localización	Edad	Estadio principal	Roca encajante	Inclusiones Fluidas Salinidad (% eq. NaCl)	Th	Referencias
<b>Patricia, Chile</b>	entre 42 y 11 Ma?	Sp, Gn, Cpy, Chi, Po, Frei, Pol, Pyr	Brechas y tobas andesíticas, y dacíticas	1 - 10 % (hasta 20 % Qz 1)	250 - 140 °C	Chinchilla et al. (2016)
<b>El Dorado, Chile</b>	entre Cret. Sup y Paleoceno	Cpy, Sp, Gn, Fah + Marc	Dacitas, andesitas y brechas andesíticas	1.6 - 6.9 %	352 - 130 °C	Carrillo-Rosúa et al., (2003, 2008)
<b>El Bronce, Chile</b>	Cret. Sup - Cenozoico	Qtz, Py, Sph, Cpy, Th-Tt, Gn, Ag, Au	Brechas, tobas y lavas andesíticas	4 - 10 %	344 - 235 °C	Camus et al., (1991)
<b>Faride, Chile</b>	Paleoceno?	Qtz, Cpy, Gn + Ag, Sp, Th-Tt, Enr, Pol, Frei	Granodiorita y cuarzo monzonitas	0.4 - 8.2 %	320 - 170 °C	Camus & Skewes (1991)
<b>El Peñon, Chile</b>	52 - 53 Ma	Qtz, Adu, Au+Ag, Py, Cpy, Sp y Gn	Domos riolíticos	< 2%	260 - 230 °C	Arancibia et al. (2006) Warren et al. (2008)
<b>Choquelimpie, Chile</b>	6.60 Ma	Au, Ag, Arg, Py, Enr, Tt, Stüb	Brechas dacíticas, andesitas y domos dacíticos	< 5 %	305 - 213 °C	Gropper et al., (1991)
<b>Shila- Paula, Perú</b>	11 Ma	Sp, Gn, Pol, Tt-Th, Cpy, Ag+Au	Domo riolítico	0 - 15.5 %	330 - 200 °C	Chauvet et al. (2006)
<b>Colquijirca, Perú</b>	10.6-12.4 Ma	Enr, Cpy, Th-Tt, Bn, Sp, Gn	Unidades carbonáticas, brechas y dacíticas	0 - 4 %	300 - 200 °C	Bendezú (2007) Bendezú & Fontboié (2009)
<b>Caylloma, Perú</b>	18 - 11 Ma	Sp, Gn, Cpy, Th	Andesitas	0-7.5% (Qz), 4 - 23% (Sp)	300 - 225 °C	Echavarría et al. (2006)
<b>Cerro de Pasco, Perú</b>	15-11 Ma	Enr, Lz, Fm, Tt, Sp, Gn	Unidades carbonáticas, brechas, y rocas siliciclásticas	0.2 - 11.8 %	293 - 178 °C	Baumgartner et al., (2003, 2008) Einaudi (1977)
<b>Morococha, Perú</b>	9.1-6.4 Ma	Enr, Th-Tt, Cpy, Sp, Gn	Cuarzo monzonitas y calizas	4 - 5 %	380 - 220 °C	Beuchat (2003) Catchpole et al., (2011, 2012)
<b>San Cristóbal, Perú</b>	5-6 Ma	Tt, Sp-Gn	Calizas y rocas volcánicas	2.1 - 6.7 %	323 - 146 °C	Beuchat et al., (2003)
<b>Julcani, Perú</b>	10.1-7 Ma	Enr, Cpy, Sp, Gn	Domo dacítico y riolítico	7.5 - 19 %	325 - 170 °C	Deen et al. (1994) Sack et al. (2002)
<b>San Cristóbal, Bolivia</b>	Mioceno Tardío	Gn, Sp, Ag, Jam, Pyr, Pol	Domos riolíticas y brechas	< 5 %	215 - 170 °C	Phillipson & Romberger. (2004)
<b>Pulacayo, Bolivia</b>	Terciario	Sp, Gn, Frei, Cpy, Mar, Bou, Apy, Pyr	Pizarras, areniscas y domos dacíticos	6.4 - 10.9 %	235 - 180 °C	Pinto-Vasquez, J., (1993)
<b>El Barqueño, México</b>	58 Ma	Qtz, Py, Hem, Cpy, Ag, Adu	Andesitas, granitos y granodioritas	0.2 - 19.1 %	252 - 101 °C	Camprubi et al., (2006)
<b>La Guitarra, México</b>	32.9 - 33 Ma	Sp, Gn, Ag, Th-Tt, Ag-Au	Granitoides	0.8 - 14.4 %	266 - 80 °C	Camprubi et al., (2006)
<b>Bolaños, México</b>	Mioceno Inferior	Sp, Gn, Ag-Au	Lavas riolíticas y brechas	2.4 - 10.9 %	279 - 137 °C	Canet et al. (2011)
<b>Fresnillo, México</b>	Paleoceno - Eoceno	Sp, Gn, Acan, Pyr, Pol	Grauwacas, pizarras, lavas basálticas, brechas y cuarzo-monzonitas	0 - 12 %	350 - 240 °C	Ruvalcaba et al. (1988) Gemmill et al. (1989)
<b>Guanajuato, México</b>	Mioceno Inferior	Py, Cpy, Sp, Gn, Acan, sulfosales de Ag	Rocas sedimentarias mesozoicas, intrusivos ígneos y volcánicas terciarias	< 4 %	300 - 200 °C	Moncada et al., (2012) Mango et al. (2013)
<b>Zacatecas, México</b>	entre 45 y 24 Ma	Sp, Gn, Cpy, Py, Fah (Pol, Pyr, Acan)	Calizas, areniscas, dacitas, andesitas (brechas) y tobas	-	325 - 300 °C	Chutas & Sack (2004)
<b>Taxco, México</b>	entre 38 y 36 Ma	Sp, Py, Gn, Cpy, Po, Chi, Bn, Arg, Th-Tn, Pyr	Rocas carbonáticas	0.8 - 15.6 %	290 - 160 °C	Mendoza et al. (2005) Camprubi et al., (2006)
<b>S. Fco del Oro, México</b>	< 34Ma	Gn, Sp, Cpy, Chi	Pizarras	1 - 14 %	320 - 180 °C	Grant & Ruiz (1988)

La galena aparece asociada texturalmente a la esfalerita en casi la totalidad de los yacimientos polimetálicos (Tabla. 20). Generalmente, se forma simultánea o posteriormente a la esfalerita como puede observarse en las muestras de Patricia. Además, la galena del estadio 2B de Patricia lleva asociada prácticamente siempre la formación de fases de plata (Fig. 5.33, 34 y 37), tal y como se ha observado en otros yacimientos (Zeng et al., 2000; Keno Hill, Canadá, Sack et al., 2003; Zacatecas, México, Chutas & Sack, 2004; Pallancata, Perú, Gamarra et al., 2013; Rhodopes, Bulgaria, Vassileva et al., 2014). En yacimientos epitermales como el de Faride (Chile) (Camus & Skewes, 1991), Caylloma (Perú) (Echavarría et al., 2006), San Cristóbal (Perú) (Beuchat et al., 2004), Pulacayo (Bolivia) (Pinto-Vasquez, J., 1993), o Fresnillo (Gemmell et al., 1989) y Zacatecas (México) (Chutas & Sack, 2004), se han observado paragénesis de sulfosales de Ag muy similares a las observadas en Patricia, compuestas por freibergita, polibasita, estefanita, pirargirita, acantita, boulangerita, jamesonita, etc, las cuales además, se forman sistemáticamente en los estadios principales o en las etapas más tardías de mineralización (Tabla. 20). En Patricia, al contrario que en algunos depósitos polimetálicos donde aparecen fases ricas en As (p. ej. tennantita o argentotennantita; El Dorado, El Bronce, Shila-Paula, Colquijirca, Cerro de Pasco, Morococha, La Guitarra o Taxco; ver referencias en Tabla. 20), las sulfosales de Ag y las de Ag-Pb, se caracterizan tener exclusivamente Sb (Fig. 5.36), y no aparecen ninguna fase con As.

El estadio 3, o estadio de post-mineralización, está caracterizado por 1) el desarrollo de brechas originadas por fracturación de los sulfuros previos y cementada por cuarzo ( $Qz_3$ ), arsenopirita ( $Apy_3$ ) (Fig. 5.15a y 5.30), y cantidades menores de pirita, esfalerita ( $Sp_3$ ), galena y sulfosales de Ag (freislebenita y acantita) y de Pb (boulangerita y jamesonita), 2) la formación de finas vetas de pirita y esfalerita ( $Sp_3$ ) que cortan las vetas previas (Fig. 5.15c), y 3) la precipitación tardía de kutnohorita (Fig. 5.15a-b, 5.31h). En este estadio, la presencia mayoritaria de cuarzo, pirita y arsenopirita, éstas últimas con zonados composicionales similares a los del estadio 1, conforman una paragénesis equivalente a la observada durante la etapa temprana de mineralización. No obstante, en el estadio 3 esta asociación mineral se completa con esfalerita, galena y fases de Ag, características del estadio 2, y sulfosales de Pb, ausentes en estadios previos. Por otra parte, en este estadio también se han identificado cristales de illita en el interior de las inclusiones fluidas del cuarzo, lo que indica condiciones de pH ligeramente ácidas. No obstante, la presencia de kutnohorita al final del estadio 3 sugiere que hacia los momentos finales del proceso hidrotermal el pH habría evolucionado hacia valores neutros a alcalinos. La formación de kutnohorita al final de este estadio es comparable con fases similares de carbonatos de Ca y Mn descritos en algunos yacimientos epitermales (Baumgartner et al., 2008; Sillitoe & Hedenquist, 2003; Damian, 2003; Canet et al., 2009; Catchpole et al., 2012).

Los datos geoquímicos de la mineralización (análisis de roca total de vetas mineralizadas) muestran la existencia de correlaciones positivas y estadísticamente significativas entre Ag-Cd-Cu-Pb-Zn y entre

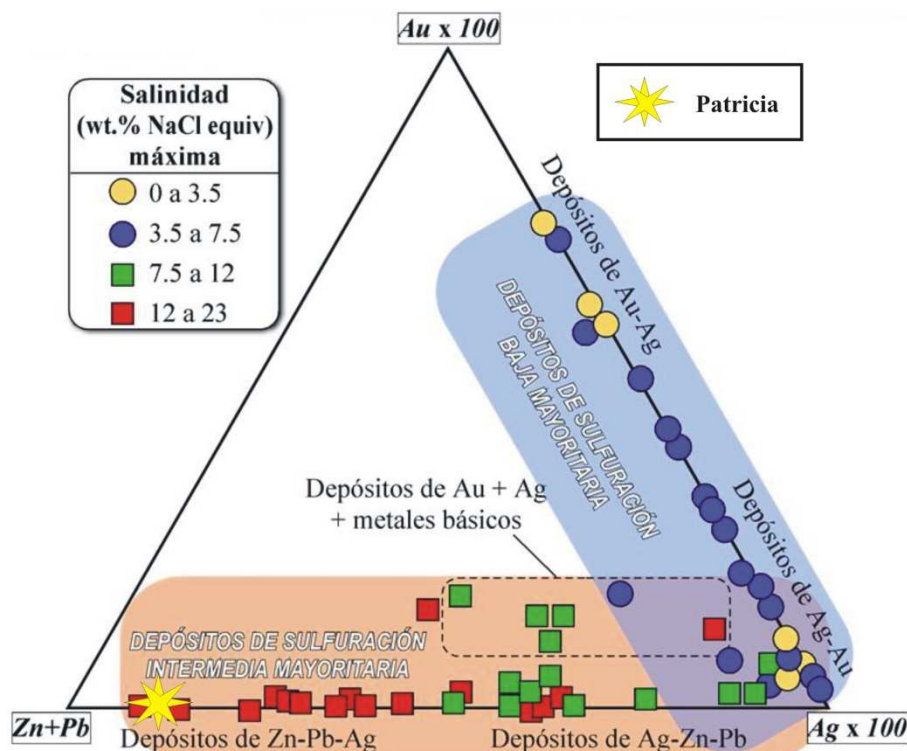
Au-As-Ge-Sb-W, que reflejan el control mineralógico de la distribución de estos elementos. El grupo Ag-Cd-Cu-Pb-Zn está relacionado con los sulfuros de metales de base (esfalerita, galena y calcopirita) y minerales de Ag, que caracterizan el estadio principal de mineralización, mientras que el grupo Au-As-Ge-Sb-W está relacionado con arsenopirita y pirita, presentes en los estadios pre y post mineralización.

Dentro del grupo Ag-Cd-Cu-Pb-Zn, la correlación positiva entre Zn y Cd ( $r^2 = 0.99$  y  $p < 0.001$ ) es consistente con el hecho de que el Cd sustituye al Zn en la esfalerita, como reflejan los resultados composicionales obtenidos en esfalerita (hasta 0.3% en peso Cd). En cambio, la correlación positiva entre Pb y Ag ( $r^2 = 0.97$  y  $p < 0.001$ ) no está relacionada con la presencia de Ag en galena, ya que los datos de microsonda de galena rara vez muestran contenidos significativos de Ag (~ 0.1 % en peso). Por el contrario, la correlación Pb-Ag observada puede explicarse por la estrecha asociación textural entre los minerales de Ag y la galena, con la mayoría de las fases argentíferas localizadas dentro o en contacto con galena. Esta asociación está de acuerdo con la posible descomposición de galena argentífera en galena + fases de Ag durante el enfriamiento propuesta por Sack (2005), lo que justificaría la elevada correlación entre Pb-Ag. La media y la desviación estándar de la ratio Zn/Pb (64.4–13.81, respectivamente) en los análisis de las vetas mineralizadas están de acuerdo con la predominancia de esfalerita sobre galena en el depósito de Patricia. Por lo que se refiere a la correlación positiva entre Cu y Ag ( $r^2 = 0.89$  y  $p < 0.001$ , para análisis de roca total de las vetas), por una parte refleja la sustitución entre ambos metales en la freibergita ( $r^2 = 0.75$  y  $p < 0.001$ , para datos de microsonda) y, por otra, la presencia de calcopirita en el estadio 2B, al final del cual precipitan la mayor parte de los minerales de Ag.

Por lo que se refiere al grupo Au-As-Ge-Sb-W, la fuerte correlación positiva entre Sb y As ( $r^2 = 0.80$  y  $p < 0.01$ ), la amplia distribución de estos elementos en el diagrama bivalente de la matriz de dispersión (datos de roca total, Fig. 5.38) y sus correlaciones positivas en pirita y arsenopirita (datos de microsonda, Fig. 5.20) indican que Sb y As se sustituyen entre sí en estos minerales. Aunque las sulfosales de Ag también contienen algo de Sb, la proporción relativamente menor de estas fases en el volumen total de mineralización en comparación con arsenopirita y pirita probablemente da lugar a la correlación de Sb con Au y As en lugar de con Ag. Las leyes estimadas en el yacimiento (0.2 gr/t Au) indican la presencia (minoritaria) de oro en la mineralización. La correlación positiva Au-As ( $r^2 = 0.94$  and  $p < 0.001$ ) y la ausencia de minerales propios de Au sugieren que éste está alojado en la arsenopirita y la pirita rica en As. El control mineralógico de Au por arsenopirita o pirita rica en As ha sido extensivamente documentado en la literatura (p. ej. Cabri et al., 1989; Cathelineau et al., 1989; Maddox et al., 1998; Huston & Large, 1989; Camus et al., 1991; Genkin et al., 1998; Hedenquist et al., 2000; Einaudi et al., 2003; John et al., 2003; Reich et al., 2005; Sung et al., 2009). La presencia de Fe en arsenopirita, pirita, esfalerita y calcopirita explica la ausencia de correlación estadísticamente

significativa del Fe con ningún otro metal de la mineralización. Así mismo, la ausencia de correlación estadísticamente significativa de Se, Bi, Te, Co y Mo con otros metales también indica la falta de control mineralógico de estos metales dentro de la secuencia paragenética establecida en el depósito.

Se han representado sobre el diagrama ternario de Albinson et al., (2001), las leyes medias de Pb, Zn, Ag y Au, obtenidas en el yacimiento de Patricia. Los valores se sitúan en el campo de sulfuración intermedia mayoritaria, coincidiendo con depósitos caracterizados por fluidos con valores de salinidad máximos de entre 12 y 23 % peso equiv. NaCl (Fig. 6.5).



**Fig. 6.5:** Representación de las leyes medias de Pb + Zn, Au(x100) y Ag(x100) obtenidas en Patricia y proyectadas sobre el diagrama ternario de Albinson et al., (2001). En este diagrama aparecen representados multitud de yacimientos de México, divididos según su estado de sulfuración (intermedia y baja), y valores de salinidad máximos (%. equiv. NaCl).

### 6.3 Características fisicoquímicas de los fluidos

Las asociaciones minerales metálicas y no metálicas, junto con los datos de inclusiones fluidas, proporcionan una información importante sobre las características fisicoquímicas de la precipitación mineral en cada estadio y permiten definir la evolución del proceso mineralizador. La composición de los fluidos y las condiciones térmicas del proceso de precipitación mineral pueden estimarse a partir de los datos de inclusiones fluidas en cuarzo (estadios 1 y 3) y esfalerita (estadio 2) y, en el caso de la temperatura, de la geotermometría de clorita (subestadio 2A) y de freibergita (subestadio 2B).

### 6.3.1 Datos de inclusiones fluidas

Las inclusiones fluidas primarias correspondientes al estadio 1, estudiadas en el cuarzo de grano grueso, indican un amplio rango de salinidades, entre 20 y 6 % en peso eq. NaCl, temperaturas de homogenización entre 205 y 236° C, y presiones de homogenización entre 21 y 25 bares. Los análisis de LA-ICP-MS en estas inclusiones muestran la presencia de Na, K, Ca y Mg como cationes disueltos. La ausencia de datos microtermométricos en el cuarzo microcristalino temprano ha impedido determinar la composición y temperatura iniciales del fluido. Las temperaturas obtenidas son ligeramente inferiores a las estimadas para la asociación cuarzo + pirita en otros yacimientos epitermales, entre 230 y 344° C (El Bronce, Camus et al., 1991; San Cristóbal, Phillipson & Romberger, 2004; distrito de Caylloma, Echavarría et al., 2006).

Por lo que se refiere al estadio 2, los datos de inclusiones fluidas primarias en la esfalerita indican valores de salinidad más bajos que en el estadio 1 (1-9 % eq. NaCl y 2-10 % eq. NaCl, para Sp<sub>2A</sub> y Sp<sub>2B</sub>, respectivamente, y presencia de Na, K y Ca como cationes disueltos, de acuerdo con los análisis de LA-ICP-MS, y la existencia de un descenso gradual de la temperatura de los fluidos mineralizadores durante este estadio, desde 250 a 170° C en el estadio 2A y de 180 a 140° C en el estadio 2B. Los valores de salinidad registrados en este episodio, son más próximos a los que presentan los depósitos de Ag-Zn-Pb de México que a los de Zn-Pb-Ag (Fig. 6.5). Por lo que se refiere al descenso de temperatura, esta evolución ha sido registrada en algunos yacimientos (p. ej. Fresnillo, México; San Cristóbal, Bolivia; o Cerro de Pasco, Perú), durante los estadios principales de mineralización donde se forma generalmente, esfalerita, galena y sulfosales de Ag, Cu y Sb. La formación de las sulfosales de Ag en Patricia está prácticamente restringida al estadio 2B, y los valores de temperatura obtenidos en este subestadio 2B coinciden con los rangos de temperaturas asociados a la formación de paragenesis con sulfosales de Ag en otros yacimientos como por ejemplo, Faride, Chile (entre 170° - 245° C); Julcani, Perú (< 200° C); San Cristóbal, Bolivia (entre 170 y 215° C); La Guitarra, México (<170° y 200°); Fresnillo, México (entre 140 y 275°); o Zacatecas, México (< 170° C). Según Spiridonov et al. (2005) y Sack (2005), la precipitación de las sulfosales de Ag tiene lugar a temperaturas entre 100 y 400° C, pero principalmente ocurre entre 180 y 300° C, y a presiones inferiores a 4 Kbar.

En el estadio 3, el estudio de las inclusiones primarias de Qz<sub>3</sub> indica salinidades entre 4 y 8 % eq. NaCl (con K y Ca, además de Na, como cationes disueltos), temperaturas de cristalización que oscilan entre 175 y 215° C, y valores de presión de homogenización entre 8 y 13 bares. Las temperaturas máximas de este estadio son superiores en ~ 75°C a las mínimas registradas en el estadio 2B. De

acuerdo con los experimentos de Bodnar & Bethke (1984), este aumento de temperatura podría haber dado lugar a fenómenos de reequilibrio térmico de las inclusiones presentes en la esfalerita  $Sp_{2B}$ . Por lo tanto, surgen dos preguntas importantes: (1) ¿puede este aumento de temperatura haber reequilibrado las inclusiones fluidas de la  $Sp_{2A}$  y/o  $Sp_{2B}$  durante el estadio 3? y, por tanto, (2) ¿los datos microtermométricos obtenidos para el estadio 2 son válidos?

Según Bodnar & Bethke (1984), el aumento de temperatura necesario para provocar el reequilibrio de las inclusiones fluidas en la esfalerita depende principalmente del tamaño y forma de las inclusiones, y de la presión de atrapamiento. A 1 bar de presión, el aumento de temperatura necesario para reequilibrar inclusiones con tamaños en torno a 10  $\mu m$  es de  $>75^\circ C$ , y disminuye a medida que aumenta el tamaño de las inclusiones ( $8^\circ C$  para inclusiones de  $>100 \mu m$ ). Por lo que se refiere a la influencia de la presión, cuanto mayor sea la presión de confinamiento original mayor será la cantidad de sobrecalentamiento necesario para producir el reequilibrio en un determinado volumen de inclusión. En el caso de Patricia, las inclusiones fluidas en esfalerita suelen tener tamaños por debajo de 10  $\mu m$ , por lo que el incremento de temperatura entre los estadios 2B y 3 podría haber reequilibrado únicamente las inclusiones con menor temperatura de homogenización, si éstas se hubieran atrapado a 1 bar de presión. Sin embargo, la presión de confinamiento durante el desarrollo de la mineralización fue significativamente mayor, como muestran las presiones de homogenización (Tabla 12), la profundidad actual de las muestras (más somera que la original, ya que la mineralización está exhumada al menos en el bloque oriental del yacimiento, Tabla 12) y otros indicadores que se discutirán después. Por lo tanto, se puede concluir que las inclusiones fluidas primarias en esfalerita representan los fluidos que circulaban en el sistema en el momento de su atrapamiento y los datos microtermométricos que han aportado son absolutamente fiables.

Por otro lado, los análisis de inclusiones fluidas mediante LA-ICP-MS en Patricia no han dado resultados que permitan extraer conclusiones al respecto. Los bajos valores obtenidos en este estudio contrastan con los datos de otros yacimientos polimetálicos (p. ej. Morococha, Catchpole et al., 2012, o San Cristóbal, Beuchat et al., 2004, ambas en Perú), donde generalmente los contenidos en Na, K, S, Fe, Cu, Zn, Pb están por encima de 1000 ppm (a veces  $> 10000$  ppm).

### **6.3.2 Datos de geotermometría mineral**

Los datos geotermométricos obtenidos en clorita del estadio 2 (subestadio 2A) permiten contrastar las temperaturas derivadas de la homogenización de inclusiones fluidas. Las temperaturas estimadas para las cloritas masiva y radiada con los cuatro geotermómetros seleccionados (ver apartado 5.5) están resumidas en la Tabla 21. De los resultados de esta tabla se deduce que las temperaturas medias

calculadas para cada uno de los tipos de clorita con los geotermómetros de Vidal et al., (2006), Bourdelle et al., (2013) y Lanari et al., (2014) varían entre sí menos de 13° C. Sin embargo, las estimaciones realizadas con el geotermómetro de Inoue et al., (2010) sistemáticamente más bajas que las anteriores y se sitúan en un rango que oscila entre 37 y 72° C. Por otra parte, no se han observado diferencias significativas entre las temperaturas estimadas para las áreas claras (más ricas en Fe) y oscuras (más ricas en Mg y Mn) de los dos tipos texturales de clorita, ni desde el núcleo hasta el borde en los agregados de clorita fibroso-radiada (Fig. 5.54), lo que podría deberse a que los zonados composicionales en clorita estarían controlados no sólo por la temperatura, sino también por factores cinéticos (Trincal et al., 2015).

**Tabla 21.** Valor promedio (media), inferior y superior para el intervalo del 95 %, desviación típica, mínimos y máximos, de las temperaturas estimadas en cloritas masivas y radiadas con cada geotermómetro (Bourdelle et al., 2013, Lanari et al., 2014, Vidal et al., 2006, e Inoue et al., 2010). Se incluyen los valores de temperaturas de inclusiones fluidas secundarias en cuarzo (Qz<sub>1</sub>) del estadio 1 e inclusiones fluidas primarias en esfalerita (Sp<sub>2A</sub>) del estadio 2A, contemporáneas con la clorita.

	n	95% intervalo		Desviación típica	Mínimos	Máximos
		Media	Inferior Superior			
<b>Bourdelle et al (2013)</b>						
<b>Clorita masiva</b>	31	247	241 254	35	156	299
<b>Clorita radiada</b>	62	250	247 254	25	192	298
<b>Lanari et al (2014) Chl(2)</b>						
<b>Clorita masiva</b>	31	260	254 266	33	152	305
<b>Clorita radiada</b>	62	263	259 267	30	179	308
<b>Vidal et al (2006)</b>						
<b>Clorita masiva</b>	31	256	250 261	30	167	307
<b>Clorita radiada</b>	62	257	254 261	26	180	299
<b>Inoue et al (2010)</b>						
<b>Clorita masiva</b>	31	188	183 192	25	142	241
<b>Clorita radiada</b>	62	213	210 216	22	167	259
<b>Inclusiones fluidas</b>						
<b>Secundarias Qz1</b>	26	236	224 248	29	165	269
<b>Primarias Sp2A</b>	52	200	192 206	21	172	248

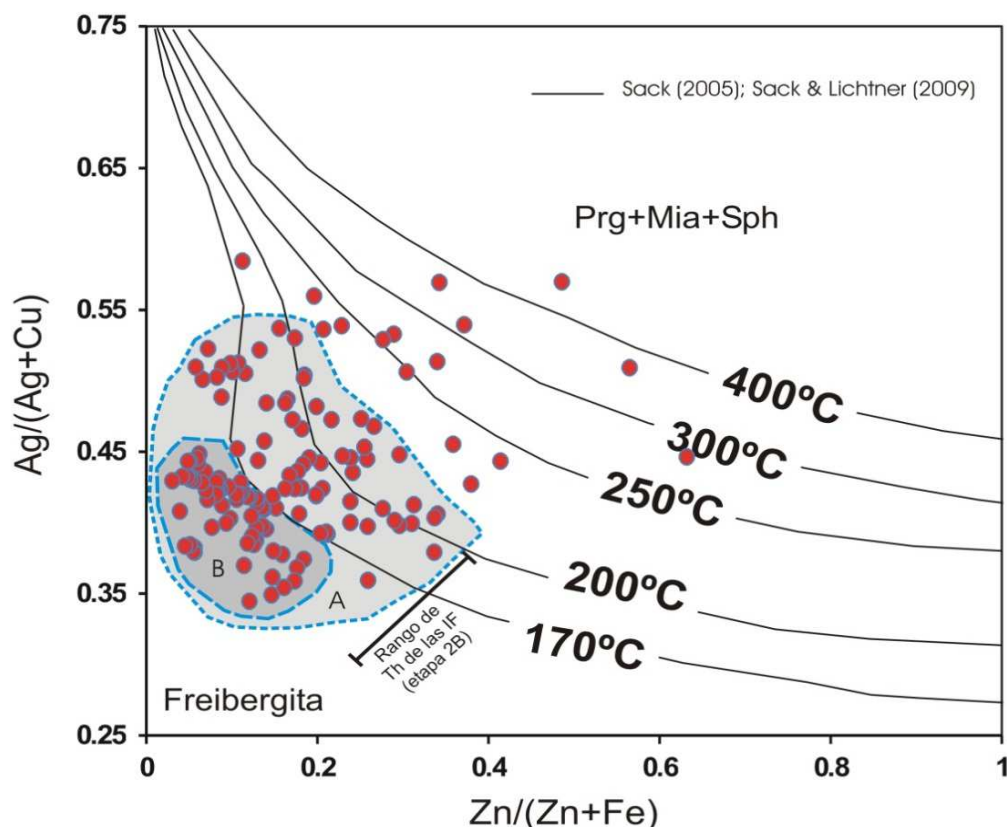
En las cloritas masivas, el rango de temperaturas medias oscila entre 188° C (temperatura mínima, intervalo 95%) correspondiente al geotermómetro de Inoue et al., (2010) hasta 266° C (temperatura máxima, intervalo 95%) del geotermómetro Chl (2) de Lanari et al., (2014). Con los geotermómetros

de Bourdelle et al. (2013) y de Vidal et al. (2006) se han obtenido valores medios de 247° C y 256° C, respectivamente. Para las cloritas radiadas, el rango de temperaturas medias oscila entre 213° C (temperatura mínima, intervalo 95%) del geotermómetro de Inoue et al., (2010), hasta 263° C (temperatura máxima, intervalo 95%) del geotermómetro Chl (2) de Lanari et al., (2014). Con los geotermómetros de Bourdelle et al., (2013) y de Vidal et al., (2006) se han obtenido valores medios de 250° C y 257° C, respectivamente. Estos resultados indican que las temperaturas medias estimadas son similares para ambos tipos de clorita y muestran una buena concordancia con las temperaturas obtenidas por microtermometría (172-248° C) para el estadio 2A. Así mismo, parece razonable afirmar que el alto contenido de Mn en las cloritas estudiadas no afecta de manera significativa a los valores de temperatura determinados por los geotermómetros. No obstante, las temperaturas máximas estimadas para la clorita, 266° C para el intervalo 95% según Lanari et al., (2014) y 307° C para 100% según Vidal et al., (2006), son entre 18 y 60° C superiores a la temperatura máxima estimada por microtermometría. La posible justificación de esta discrepancia se discutirá más adelante, al hablar de la profundidad de la mineralización.

Otra estimación de la temperatura durante el estadio 2 (subestadio 2B) procede de la freibergita. Este mineral se ha usado como geotermómetro en base a las isotermas calculadas por Sack (2005) y Sack & Lichtner (2009) a partir de las relaciones molares  $Ag/(Ag+Cu)$  y  $Zn/(Zn+Fe)$  (Fig. 6.6). Las relaciones molares  $Ag/(Ag+Cu)$  y  $Zn/(Zn+Fe)$  de la freibergita de Patricia indican que la mayor parte de la precipitación del mineral tuvo lugar en el intervalo de temperatura comprendido entre 230° C y valores inferiores a 170° C, estando la mayor parte de los datos por debajo de la isoterma de 170° C (Fig. 6.6). En el diagrama se puede observar también una notable dispersión de puntos por encima de las isotermas de 230° C, con temperaturas máximas de hasta 400° C. Teniendo en cuenta que las inclusiones fluidas de la  $Sp_{2B}$  indican temperaturas mínimas de atrapamiento entre 180 y 140° C y que la mayor parte de los grano de freibergita registran temperaturas inferiores a 170° C, la precipitación de la mayor parte de las sulfosales de Ag pudo estar asociada a un proceso de enfriamiento progresivo de los fluidos. Por otra parte, la presencia de estefanita, que tiene su límite superior de estabilidad en 197° C (Keighin & Honea, 1969), confirma que la temperatura tuvo que ser inferior para dar lugar a su formación. Por debajo de esta temperatura, la estefanita se habría descompuesto en pirargirita + acantita.

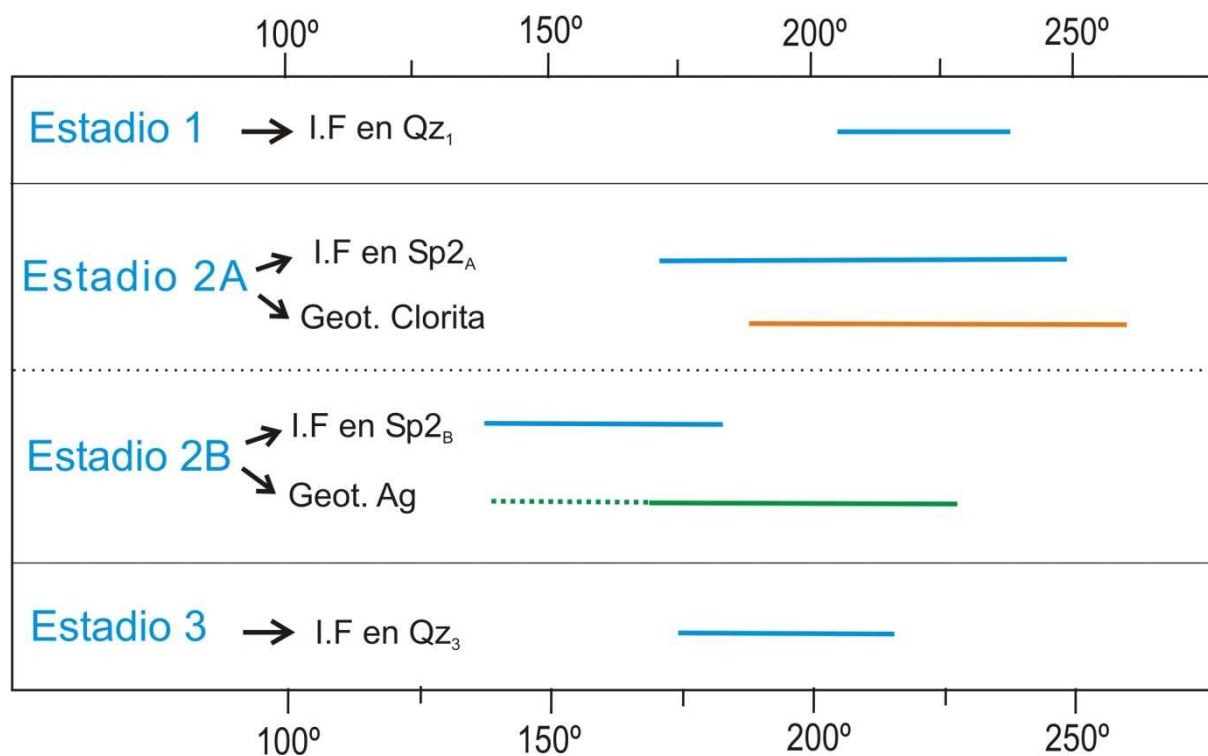
En el diagrama se puede observar también una notable dispersión de puntos por encima de las isotermas de 230° C, con temperaturas máximas de hasta 400° C, que son poco realistas para la precipitación de freibergita dentro del contexto de Patricia. Estas altas temperaturas probablemente sean debidas al reequilibrio de las sulfosales de Ag con fluidos de mayor temperatura pertenecientes al estadio 3. Según Ebel & Sack (1994) y Sack (2000, 2005), el intercambio Cu-Ag en la freibergita tiene lugar muy rápidamente, incluso por debajo de los 200° C, y la gran variabilidad en la composición de

las sulfosales hace que éstas se reequilibren muy fácilmente. Algunos casos como el del yacimiento de Keno Hill (Sack et al., 2003) constituyen un buen ejemplo de reequilibrio retrogrado de las sulfosales de Ag. De acuerdo con los datos de inclusiones fluidas, el reequilibrio también habría tenido lugar en un número indeterminado de granos de freibergita cuya composición actual se proyecta por debajo de la isoterma de 230° C.



**Fig. 6.6:** Diagrama binario entre las relaciones molares  $Ag/(Ag+Cu)$  y  $Zn/(Zn+Fe)$  de la freibergita de la mineralización de Patricia en comparación con la solubilidad máxima de Ag en freibergita en el sistema  $Ag_2S-Cu_2S-ZnS-FeS-Sb_2S_3$  a 170, 200, 250, 300 y 400° C (freibergita en equilibrio con pirargirita, Prg, esfalerita Sph, y miargirita Mia) modificado de Sack (2005). Las dos zonas sombreadas, A y B, delimitan las áreas con el mayor número de análisis de freibergita por debajo de la isoterma de 230° C. El área más oscura (B) delimita una zona de mayor concentración de análisis de freibergita por debajo de la isoterma de 170° C. Se muestra también mediante una barra negra el rango de temperaturas de homogeneización (Th) estimadas en las FIAs de la esfalerita del subestadio 2B.

La determinación de temperatura a partir de la composición isotópica de pares minerales en equilibrio no ha sido posible en este estudio. El cálculo realizado para el par esfalerita-galena correspondiente al subestadio 2B ( $Sp_{2B}-Gn_{2B}$ ) da temperaturas entre 475 y 580° C, que no son coherentes con el resto de evidencias. Estos resultados sugieren que ambos minerales no estarían en equilibrio isotópico y/o no serían contemporáneos ya que, aunque ambos pertenecen al estadio principal de mineralización, la galena se encuentra rellenando huecos entre los cristales de esfalerita lo que indica que sería posterior a ésta.



**Fig. 6.7:** Gráfico que muestra todos los rangos de temperatura obtenidos mediante diferentes metodologías. Las barras azules indican los datos de temperatura estimados mediante las inclusiones fluidas de los tres estadios de mineralización. En el estadio 2A, aparecen los datos calculados mediante la geotermometría de la clorita (color naranja). En el estadio 2B, se ilustran los datos estimados mediante la geotermometría de las sulfosales de Ag (color verde).

#### 6.4 Origen y evolución de los fluidos, y mecanismos de precipitación mineral.

La evolución de los fluidos mineralizadores puede visualizarse en la (Fig. 6.8) que correlaciona salinidad y temperatura de homogenización de las inclusiones fluidas a lo largo de los distintos estadios de precipitación mineral. En este diagrama se reconocen al menos dos tendencias: una, correspondiente al estadio 1, en la que el fluido muestra variación de salinidad en un rango de temperaturas restringido y otra, correspondiente a los estadios 2 y 3, en la que se observa variación de la temperatura sin cambios en la salinidad, situándose ésta última en un rango relativamente amplio.

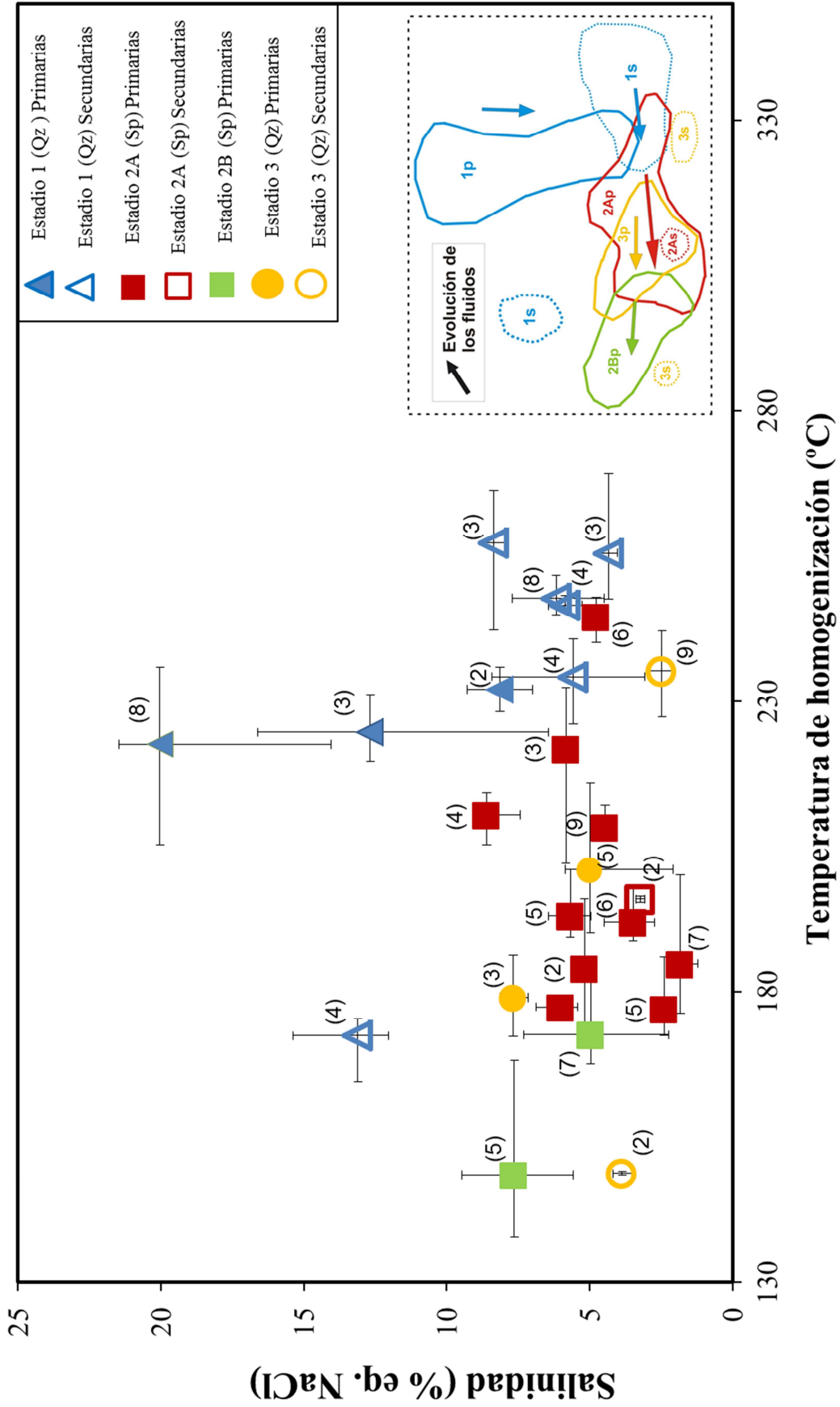
El estadio más temprano de circulación hidrotermal registrado en las vetas mineralizadas corresponde a un fluido de alta salinidad (6 – 20% equiv. NaCl) con temperaturas mínimas entre 200 y 240° C, que precipitó una paragénesis simple compuesta por cuarzo-pirita-arsenopirita bajo condiciones ligeramente ácidas. La variación de salinidad en un rango tan amplio sugiere fuertemente un proceso de mezcla entre una salmuera y un fluido más diluido. Para evaluar el origen de esta salmuera se pueden contemplar dos opciones: a) que se trate de una “falsa salmuera” por ebullición inicial del fluido, y b) que sea una verdadera salmuera, bien derivada de un cuerpo intrusivo, e introducida en las

fracturas que controlarán la mineralización, bien resultante de la interacción entre un fluido meteórico y las rocas por las que éste hubiera circulado.

La “falsa salmuera” (p. ej. Camprubí & Albinson, 2007) es un término utilizado en sistemas epitermales para referirse a la fracción líquida rica en sales resultante de la ebullición de un fluido original y que ha sido dejada atrás por la fracción vapor que ha escapado hacia la superficie. Este proceso ha sido registrado tanto en sistemas fósiles (Sherlock et al., 1995; Scott & Watanabe, 1998) como en sistemas geotermales (Simmons & Browne, 1997). En este caso, no quedan evidencias petrográficas del proceso de ebullición, como son la coexistencia de inclusiones ricas en líquido y en vapor (p. ej. Ortega & Vindel, 1995) y es necesario otro tipo de indicadores de este proceso (p. ej. calcita hojosa o *bladed calcite*, cristales de adularia con hábito romboédrico, etc). En Patricia, no se han observado evidencias mineralógicas, texturales y/o de inclusiones fluidas que indiquen que la ebullición ha tenido lugar en ninguno de los estadios de mineralización. Por lo tanto, el fluido salino corresponde a una verdadera salmuera, que se mezclaría con un fluido de temperatura similar y menor salinidad. Durante el estadio de mineralización principal, un fluido de salinidad baja a moderada (1-10% eq. NaCl), y probablemente derivado de la mezcla anterior, precipitó mayoritariamente esfalerita, galena y fases de plata, junto con clorita, quedando registrado como inclusiones primarias en las dos generaciones de esfalerita (Sp<sub>2A</sub> y Sp<sub>2B</sub>) y como inclusiones secundarias en el cuarzo Qz<sub>1</sub> previo. La temperatura en este estadio muestra una tendencia descendente desde 260 a 135° C. Esta evolución sugiere que el mecanismo principal de precipitación de la mineralización fue el enfriamiento lento, que permitió la formación de una paragénesis de sulfuros de grano grueso, con cristales idiomorfos de esfalerita, y con las fases de Ag en los bordes de grano de galena (p. ej. Leach & Corbett, 2008).

El estadio 3 representa la brechificación de minerales de las etapas previas, la precipitación de nuevas fases minerales en la matriz y la formación de nuevas vetas. El fluido hidrotermal, de salinidad similar al del estadio anterior, circula por los espacios generados precipitando pirita, arsenopirita, esfalerita, galena, y de forma minoritaria sulfosales de Pb y fases de Ag. Esta paragénesis tiene un carácter mixto entre el estadio 1 y 2, si bien las proporciones de esfalerita y galena son menores que en el estadio principal. Lo más significativo del estadio 3 es el aumento de temperatura del fluido con respecto al final de la etapa 2B: de 135° C como valor inferior para la precipitación de la esfalerita 2B, se pasa al intervalo 215-175° C para estadio 3.

-----  
←**Fig. 6.8:** Diagrama con los rangos de temperatura de homogenización y de salinidad observada en las FIAs de la mineralización de Patricia. Cada punto corresponde a la temperatura de homogeneización y la salinidad promedio para cada FIA estudiada, y las barras de error representan los valores máximos y mínimos de cada FIA. En la esquina inferior derecha se ha representado la posible trayectoria de los fluidos mineralizadores en Patricia. (n) Número de inclusiones fluidas en cada FIA.





A partir de la discusión anterior se puede plantear la siguiente hipótesis. Bodnar & Cline (1991) mostraron que un magma cristalizando a presiones mayores de 1.3 kb puede exolver fluidos con salinidades de hasta 30-40 % eq. NaCl. Por tanto, la salmuera del estadio 1 podría tener un origen magmático profundo y se mezcló con aguas meteóricas calentadas en profundidad, como indican la tendencia de evolución mostrada por las inclusiones fluidas de este estadio y las composiciones isotópicas del cuarzo  $Qz_1$  y de la clorita que marca el inicio del estadio 2. El fluido resultante habría evolucionado enfriándose lentamente y precipitando la mineralización principal del depósito. Un nuevo pulso de fluido, con una mayor componente meteórica que el de la etapa inicial pero similar al del estadio 2, habría dado lugar al tercer estadio de mineralización.

### **6.5 Profundidad de la mineralización**

En sistemas epitermales existen dos criterios fundamentales para estimar cualitativamente la profundidad de la mineralización: el estilo textural de las fases de sílice y la presencia/ausencia de ebullición de los fluidos (p. ej. Albinson et al., 2001; Camprubí & Albinson, 2007). Si hay ebullición e inclusiones fluidas que la registran, la determinación de la profundidad de la mineralización asociada puede ser cuantitativa.

Las características texturales de las fases de  $SiO_2$  pueden proporcionar evidencias diagnósticas del nivel geológico relativo en el que se ha formado una mineralización epitermal (Albinson et al., 2001; Camprubí & Albinson, 2007). Las características principales de las zonas profundas de sistemas epitermales son: 1) la aparición dominante de cuarzo cristalino de grano grueso, con inclusiones fluidas petrográficamente “maduras” y atrapadas a temperaturas superiores a 250° C, y 2) la formación minoritaria de cuarzo criptocristalino y/o sílice amorfa. Por el contrario, en las porciones someras de los sistemas epitermales se encuentran fases de sílice con las características opuestas. Por lo que se refiere a la ebullición, ésta puede ocurrir tanto en niveles someros como en niveles más profundos del sistema. Sin embargo, su ausencia es siempre indicativa de contextos profundos. En este sentido, Albinson et al., (2001) clasifican empíricamente los depósitos epitermales de México en función de su profundidad de formación, diferenciando tres tipos: a) depósitos someros con ebullición, b) depósitos profundos con ebullición, y c) depósitos profundos sin ebullición. Estos últimos se situarían a profundidades mayores de 1.000 m por debajo del paleonivel freático.

En Patricia, las características texturales del cuarzo en las vetas del bloque oriental del depósito indican condiciones profundas de formación: el cuarzo  $Qz_1$  tiene carácter microcristalino en las paredes de las vetas y aumenta de tamaño de grano hacia el interior, donde los cristales son

prismáticos y desarrollan texturas en peine. Por lo que se refiere al bloque occidental, aparecen manifestaciones superficiales de sílice criptocristalina y amorfa (Fig. 5.9), formando bandeados típicos de ambientes epitermales, y que representarían niveles del depósito más someros que los que afloran en el bloque oriental. Esto implica que en área oeste del yacimiento pueden encontrarse horizontes profundos mineralizados, similares a los del bloque oriental, y que no han sido cortados por los sondeos realizados hasta la fecha.

La ausencia de ebullición en Patricia ya ha sido señalada anteriormente y también indica un ambiente profundo de precipitación mineral. La profundidad mínima de formación puede ser estimada a partir de las curvas de ebullición de Haas (1971). En la Tabla 22 se recogen los datos de inclusiones fluidas de los dos primeros estadios de mineralización, la profundidad actual de la muestra y la profundidad teórica de ebullición para el fluido atrapado en las inclusiones. Los resultados muestran que los fluidos de Patricia habrían entrado en ebullición si hubieran ascendido hasta al menos 355 m por debajo del paleonivel freático. Por tanto, la profundidad mínima de precipitación de la mineralización se sitúa en 355 m y, en ausencia de ebullición y de indicadores geológicos independientes, no es posible determinar la profundidad real de formación del depósito. No obstante, ésta podría ser superior a 1 km, de acuerdo con las determinaciones de Albinson et al., (2001) para los depósitos epitermales sin ebullición de México.

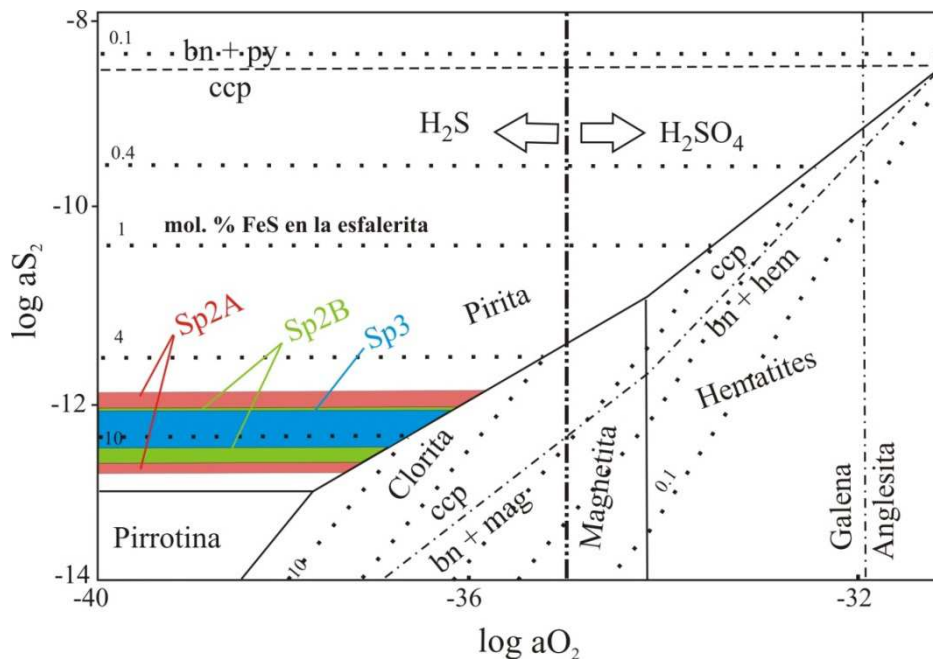
**Tabla 22.** Cálculos de profundidad teórica de ebullición para inclusiones fluidas representativas del yacimiento de Patricia.

Nº IF	Mineral	Salinidad (% eq. NaCl)	Th °C	Profundidad muestra (m)	Profundidad teórica ebullición (m)
1	Qz1	20.5	235.5	118	250
2	Qz1	15	223.2	146	220
3	Qz1	9.3	235.8	205	320
4	Qz1	7	228.3	205	300
5	Sp2A	9.1	205.3	94	145
6	Sp2A	7.4	214.3	94	210
7	Sp2A	5	189.5	146	120
8	Sp2A	5.1	240.1	146	355
9	Sp2A	3.2	190.2	150	123
10	Sp2B	4.8	170.1	195	71
11	Sp2B	5.6	137.9	228	25
12	Sp2B	9.2	168.2	228	65

Por último, si la mineralización es relativamente profunda cabe considerar que la temperatura de homogenización de las inclusiones fluidas estudiadas necesita una corrección por presión para aproximarse a la temperatura real de atrapamiento. El cálculo de la isocora para la inclusión n° 8 (Tabla 22), con homogenización a 240° C, permite estimar las temperaturas correspondientes a profundidades de 355m y 1000m, de acuerdo con la discusión anterior. Así, considerando condiciones de presión hidrostática, las temperaturas estimadas serían 264° C para 35 bares (350 m) y 312° C para 100 bares (1 km). Por tanto, las temperaturas reales de circulación de fluidos serían, como mínimo, 30° C más altas que las obtenidas por homogenización de inclusiones fluidas, algo que coincide con la geotermometría de clorita y de freibergita.

### 6.6 Actividad de azufre y estado de sulfuración de la mineralización

Los datos composicionales (expresados en % mol. FeS) de las tres generaciones de esfalerita presentes en el depósito han sido proyectados en el diagrama  $\log a_{S_2} - \log a_{O_2}$  (Barton et al., 1977) (Fig. 6.10). En este diagrama se observa que el rango composicional de la esfalerita se va haciendo más estrecho con el tiempo y, como consecuencia, las condiciones de actividad de azufre y de oxígeno también lo hacen. Así, se pasa de un intervalo de  $\log a_{S_2}$  entre -11.9 y -12.7, y un máximo de  $\log a_{O_2}$  en torno a -36 en el estadio 2A a un intervalo de  $\log a_{S_2}$  entre -12.1 y -12.4, y un mínimo de  $\log a_{O_2}$  de -37 (el mínimo del intervalo azul) en el estadio 3.



**Fig. 6.10:** Diagrama de la actividad de azufre en relación a la actividad de oxígeno para pH = 5.4 en equilibrio con sericita y temperaturas de 250°C, donde se han representado la comparación de esfalerita (% mol. FeS) del yacimiento de Patricia. Las líneas de color muestran las 3 generaciones de esfalerita (Sp<sub>2A</sub>, Sp<sub>2B</sub> y Sp<sub>3</sub>) observadas (modificado de Barton et al., 1977).

El estado de oxidación del azufre en los fluidos mineralizadores o estado de *sulfuración*, junto con el pH de estos fluidos, reflejado en el tipo de alteración hidrotermal, son los criterios más extendidos a la hora de clasificar los yacimientos epitermales. Los fluidos mineralizadores pueden ser alcalinos/neutros y dan lugar a depósitos de baja sulfuración y sulfuración intermedia, o muy ácidos y forman mineralizaciones de alta sulfuración (Sillitoe, 1977; Bonham, 1986; Hayba et al., 1985; Heald et al., 1987; Hedenquist, 1987; Berger & Henley, 1989; Sillitoe, 1989; Hedenquist, 2000; Einaudi et al., 2003; Sillitoe & Hedenquist, 2003). Los términos de alta y baja sulfuración fueron primeramente introducidos por Hedenquist (1987) y, más recientemente, fueron definidos los de sulfuración intermedia (Hedenquist, 2000; Einaudi et al., 2003; Sillitoe & Hedenquist, 2003), haciendo posible clasificar un mayor abanico de mineralizaciones que no se ajustaban del todo bien a las características de los de baja ni de los de alta sulfuración (Fig. 6.11).

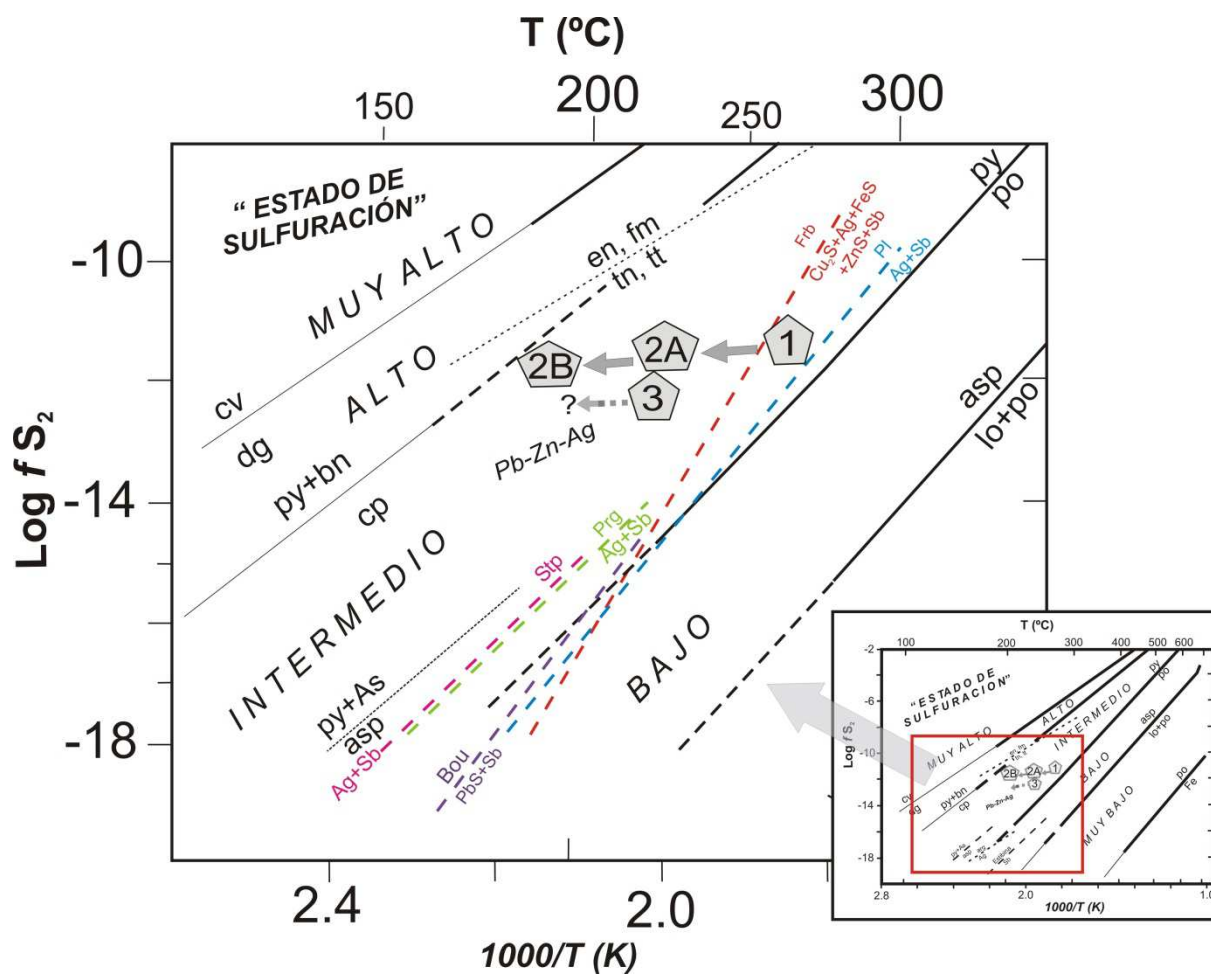
Acid	Alkaline		Sillitoe (1977)
	Epithermal		Buchanan (1981)
Enargite-gold			Ashley (1982)
		Hot-spring type	Giles and Nelson (1982)
High sulfur	Low sulfur		Bonham (1986, 1988)
Acid sulfate	Adularia-sericite		Hayba et al. (1985), Heald et al. (1987)
High sulfidation	Low sulfidation		Hedenquist (1987)
Alunite-kaolinite	Adularia-sericite		Berger and Henley (1989)
	Type 1 adularia-sericite	Type 2 adularia-sericite	Albino and Margolis (1991)
High sulfidation	High sulfide + base metal, low sulfidation	Low sulfide + base metal, low sulfidation	Sillitoe (1989, 1993a)
<sup>1</sup> High sulfidation	<sup>1</sup> Intermediate sulfidation	<sup>1</sup> Low sulfidation	Hedenquist et al. (2000)

**Fig. 6.11:** Evolución en la clasificación de los yacimientos epitermales (tomada de Sillitoe & Hedenquist, 2003).

Además, se ha definido un marco de referencia para el estado de sulfuración en función de la temperatura y la fugacidad de azufre (Einaudi et al., 2003). Los límites establecidos entre las condiciones de sulfuración muy baja, baja, intermedia, alta y muy alta están determinados por los campos de estabilidad de diversas especies de sulfuros. De acuerdo con estos autores, el estado de sulfuración de un yacimiento puede ir variando durante su formación, produciéndose transiciones entre un estado y otro debido a disminución de la temperatura, ebullición, interacción agua-roca, etc.

En la Fig. 6.12 (diagrama  $T-fS_2$ , Einaudi et al., 2003) se han representado los tres estadios de mineralización de Patricia, considerando los valores de fugacidad de azufre obtenidos en esfalerita (Fig. 6.10) y los valores promedio de temperatura de cada uno de ellos (255° C en el estadio 1; 230° C en el estadio 2A, 180° C en el estadio 2B y 220° C en el estadio 3), una vez aplicado el valor mínimo de corrección por presión (30° C). En ausencia de datos de fugacidad de azufre para el estadio 1, y teniendo en cuenta la presencia abundante de pirita en este estadio, se ha considerado un valor similar

al resto de estadios. En la figura se han representado también los límites de estabilidad de las fases de Ag y Pb identificadas en el depósito. En el diagrama se observa que toda la secuencia paragenética del yacimiento de Patricia encaja dentro del campo de sulfuración intermedia (SI), en el campo de estabilidad de la calcopirita y la pirita. Además, la ausencia de pirrotina en equilibrio con pirita o arsenopirita en los estadios inicial y final de Patricia sugiere que éstos se formaron también bajo condiciones de sulfuración intermedia, aunque estuvieron cerca del límite con el campo de baja sulfuración (BS).



**Fig. 6.12:** Diagrama  $fS_2$  vs. T mostrando la evolución estimada de los fluidos hidrotermales en la mineralización de Zn-Pb-Ag de Patricia durante los 3 estadios de mineralización en: estadio 1(1), estadio 2(2A y 2B) y estadio 3 (3), considerando los valores de fugacidad de azufre obtenidos en esfalerita y los valores promedios de temperatura estimados en las inclusiones fluidas, teniendo en cuenta el valor mínimo obtenido mediante la corrección por presión (30° C). El diagrama muestra los estados de sulfuración relativa de los fluidos hidrotermales en mineralizaciones de pórfidos y epitermales (modificado a partir Einaudi et al., 2003). En líneas discontinuas de colores se han representado los límites de estabilidad de las fases de Ag y Pb definidos por Jasinski (1983).

El yacimiento de Patricia se clasifica por tanto como un depósito epitermal de sulfuración intermedia y sus características químicas y mineralógicas están en consonancia con otros yacimientos clasificados en esta categoría, como se recoge a continuación:

a) La precipitación de esfalerita, galena y calcopirita suele estar relacionada con condiciones de sulfuración intermedia y ha sido comúnmente descrita también en otros depósitos epitermales. (p. ej. Hedenquist et al., 2000; Einaudi et al., 2003; Sillitoe & Hedenquist, 2003; Camprubí & Albinson, 2006; Carillo-Rosúa et al., 2008; Bendezu & Fonboté, 2009).

b) La alteración hidrotermal caracterizada por illita ± sericita ± clorita ± cuarzo es típica de los yacimientos de sulfuración intermedia (Einaudi et al., 2003).

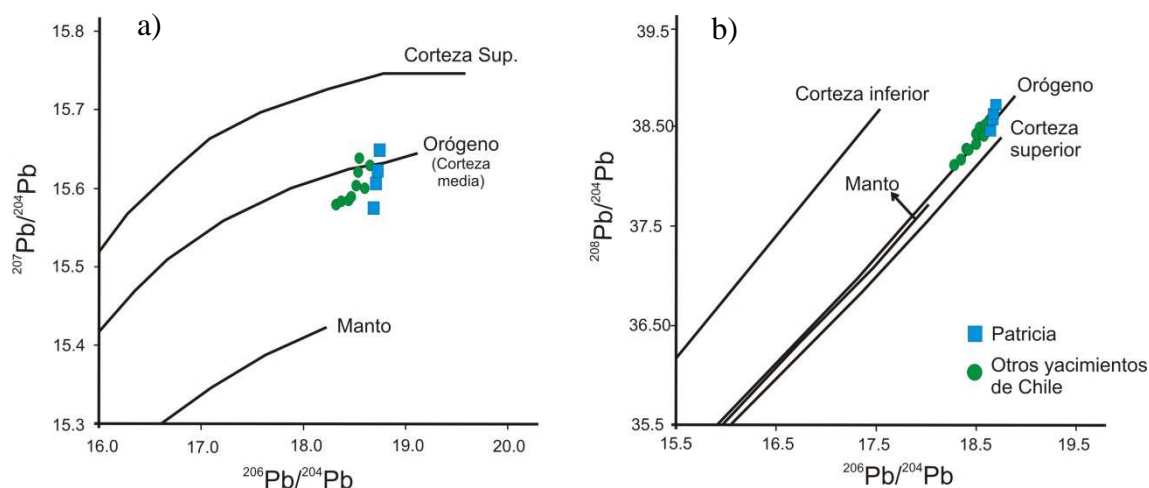
c) La composición de la esfalerita oscila entre 6 y 15 % mol. FeS, lo cual es consistente con las composiciones de esfalerita de estos sistemas que varían desde <1 a 10 mol. % FeS aunque localmente llegan hasta 20 % mol. FeS (Hedenquist et al., 2000; Einaudi et al., 2003; Simmons et al., 2005).

d) La relación Ag: Au de roca total oscila entre 200 y 6000 ppm en el yacimiento de Patricia y los valores están en concordancia con la relación Ag: Au observada en sistemas de SI donde son siempre superiores a 100 (Einaudi et al., 2003).

## **6.7 Origen del azufre y transporte de los metales**

Los principales sulfuros de la mineralización de Patricia (esfalerita, galena, pirita, arsenopirita) muestran valores isotópicos de  $\delta^{34}\text{S}$  entre -4 y +3 ‰, lo que indica una fuente del azufre relativamente homogénea. Según se ha descrito en la literatura de estos sistemas, los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  situados alrededor de 0 ‰ indican un origen principalmente magmático del azufre (Ohmoto & Rye, 1979; Seal, 2006; Hoefs, 2013). Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de los sulfuros de Patricia están dentro del rango de los valores descritos en yacimientos similares formados en el mismo contexto geológico regional (p. ej. El Bronce, Chile, Camus et al., 1991; Caylloma, Perú, Echavarría et al., 2006; Cerro de Pasco, Perú, Baumgartner et al., 2008).

Por otra parte, las relaciones isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de la galena indican que el origen del Pb está relacionado con magmas desarrollados en contextos orogénicos (Zartman & Doe, 1981) que, en el caso de Patricia, se asocian a la formación de la cordillera de Los Andes (Fig. 6.13). Según Townley & Godwin, 2001, la representación de los valores de Pb junto a la línea de origen orogénico en el diagrama plumbotectónico de Zartman & Doe (1981) es producto de la mezcla de Pb procedente del manto y de las cortezas superior e inferior, lo cual es consecuente con la formación de un orógeno. En esta figura también se han representado los valores isotópicos de Pb de galenas de yacimientos de naturaleza similar localizados en Chile, observándose que el rango de valores es muy similar al obtenido para las galenas de Patricia.



**Fig. 6.13:** Representación de las relaciones isotópicas: (a)  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  y (b)  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de muestras de galena del yacimiento de Patricia y de otros yacimientos de Chile (p. ej. El Bronce, El Indio, Condoríaco, Río Colorado, Yermaloca, Las Galenas, Bellavistas, Mantos de Hornillosa y Manto de Patria, Townley & Godwin, 2001; Tosdal & Munizaga, 2003), según el modelo plumbotectónico de Zartman & Doe (1981).

Por lo que se refiere al transporte de los metales en solución, los dos ligandos más importantes son cloro ( $\text{Cl}^-$ ) y bisulfuro ( $\text{HS}^-$  y  $\text{H}_2\text{S}$  (aq)) (Mikucki, 1998; Mountain & Seward, 1999, 2003; Reed & Palandri, 2006; Etschmann et al., 2010; Seward et al., 2014). La importancia de los complejos clorurados en el transporte de metales de base (Pb, Zn, Cu) ha sido extensamente recogida en la literatura (Sverjensky, 1987; Yardley, 2005; Lukanin et al., 2013), mientras que mientras que Au y Ag se transportan como complejos sulfurados (Phillips & Evans, 2004; Williams-Jones et al., 2009; Phillips & Powell, 2010; Liu et al., 2014). Sin embargo, recientemente se han publicado trabajos que revelan el potencial de los complejos sulfurados en el transporte de Cu, Pb, Zn, Ag en fluidos de alta temperatura (Etschmann et al., 2010; Barnes & Liu, 2012; Akinfiyev & Tagirov, 2014; Zhong et al., 2015).

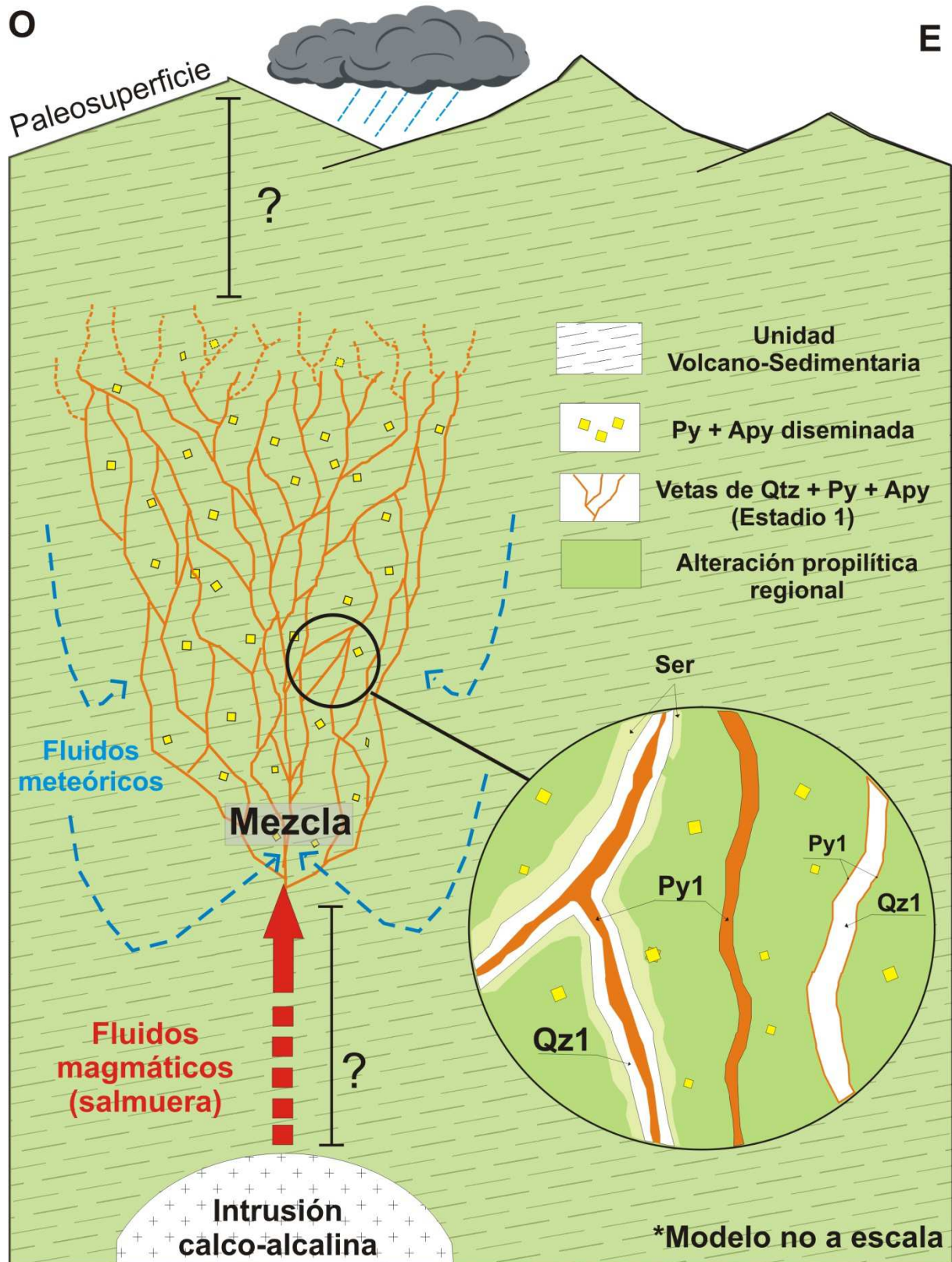
En el caso de Patricia, se tienen evidencias de que el azufre proviene de una fuente magmática, y de que los fluidos mineralizadores tienen una componente magmática significativa. Por lo tanto, el transporte de metales, cualquiera que sea su procedencia, habría podido ocurrir en forma de complejos sulfurados. Por otro lado, estos fluidos hidrotermales presentan una salinidad elevada lo que hace posible que los metales se hubiesen transportado como complejos clorurados. Por lo tanto, las condiciones fueron aparentemente favorables para el transporte de metales tanto como complejos clorurados como sulfurados. Si el transporte de metales hubiera tenido lugar como complejos clorurados, la mezcla de fluidos y la disminución de la salinidad asociada a esta mezcla en el estadio 1 habrían producido la desestabilización de estos complejos, dando lugar a la precipitación de los

metales de base. Sin embargo, la mineralización polimetálica de sulfuros se forma durante el estadio 2, por lo que los complejos clorurados no fueron la forma de transporte dominante. Por otro lado, cuando el transporte de los metales tiene lugar como complejos sulfurados, uno de los procesos más eficientes de precipitación de los metales es el enfriamiento de los fluidos (Zhong et al., 2015). Este proceso de enfriamiento es el principal mecanismo que caracteriza la formación de los sulfuros metales de base durante el estadio 2 en el yacimiento de Patricia, el cual está, además, asociado a un fluido más diluido que el del estadio 1. Por tanto, se considera que lo más probable es que los metales de Patricia se transportaron como complejos sulfurados. Además, otro proceso que habría favorecido la inestabilidad de los complejos sulfurados es la desulfurización de los fluidos durante el estadio 1 con la precipitación de abundante piritita y arsenopiritita diseminada en las rocas encajantes.

### **6.8 Modelo metalogénico del yacimiento de Patricia**

La mineralización de Zn-Pb-Ag de Patricia se desarrolló como un sistema de vetas paralelas y subverticales, de orientación E-O. La observación de numerosos rasgos estructurales en el yacimiento como: cambios en la orientación de las vetas hacia el ONO-ESE en los extremos del yacimiento, fallas de desgarre sinestrales de orientación NNO-SSE, carácter extensional de las vetas mineralizadas, y presencia de estructuras sigmoidales de orientación sinestral, ha permitido reconstruir el modelo de deformación que actuó para formar la mineralización de Patricia. Las vetas de Patricia son, por tanto, el resultado de la deformación progresiva de un bloque formado entre dos fallas sinestrales de orientación ONO-ESE, generándose un sistema sigmoidal entre ambas fallas con extensión en dirección N-S (perpendicular a las vetas) (Fig. 6.4). En detalle las vetas mineralizadas de Patricia forman un stockwork de fracturas, las cuales se forman en tres direcciones principales: NO-SE, E-O y NE-SO y buzamientos subverticales. Estas fracturas se reabren una y otra vez para formar las diferentes tipos de vetas identificadas y los distintos estadios de mineralización. La presencia común de texturas de relleno de espacios abiertos en todos los tipos de fracturas sugiere que la mineralización se ha formado bajo un régimen de presión hidrostática. La formación de las vetas mineralizadas no ha podido ser datada mediante métodos radiométricos, pero estaría comprendida entre el evento de deformación de la UVS, ya que las vetas están cortando esta unidad ya deformada, y el depósito de la unidad ignimbrítica 1 que sella la mineralización. Por tanto, la edad de formación de la mineralización se sitúa en el periodo comprendido entre 42 y 11 Ma (Eoceno medio – Mioceno medio).

La formación del yacimiento tuvo lugar en tres estadios. El estadio 1 representa los inicios de la circulación de fluidos a favor de las tres familias de fracturas observadas en el stockwork (NO-SE, E-O y NE-SO), así como de la precipitación mineral en el sistema hidrotermal de Patricia (Fig. 6.14).



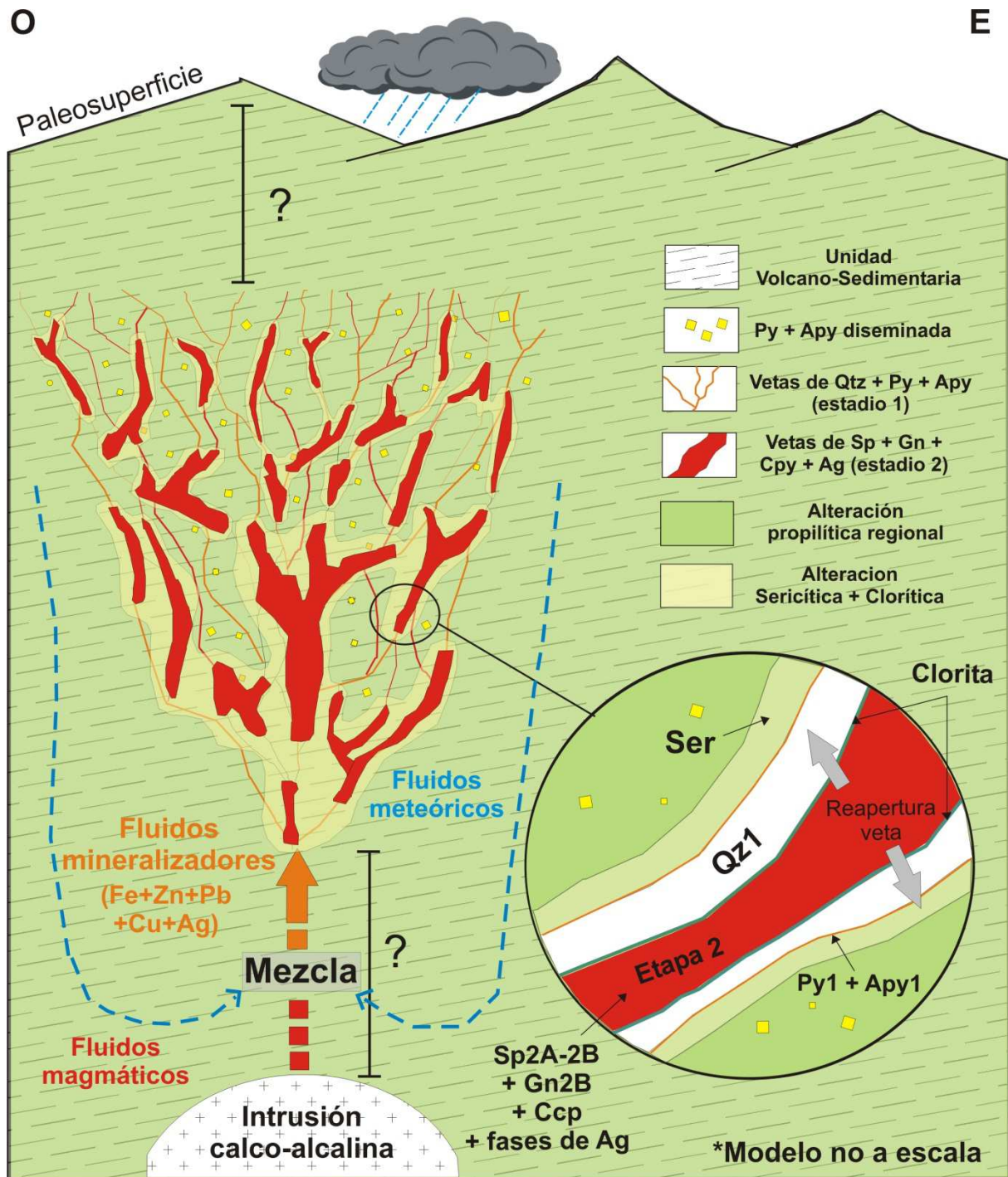
**Fig. 6.14:** Modelo simplificado, no a escala, para el estadio 1 de mineralización del yacimiento de Patricia. Se han representado las vetas con cuarzo, pirita y arsenopirita, la presencia de pirita y arsenopirita disseminada en la roca de caja, así como la alteración sericítica asociada a las vetas mineralizadas y superpuesta a la alteración propilítica regional. El proceso de mezcla de los fluidos meteóricos (flechas discontinuas azules) + salmuera (flecha roja) se representa “*in situ*” en las vetas mineralizadas. En interrogación (?) se ha señalado tanto la profundidad a la que se empezó a formar el yacimiento, como la distancia que existe hasta el intrusivo, ya que no existen datos suficientes que permitan realizar una estimación aproximada.

Los primeros efectos del inicio de la actividad hidrotermal fueron la precipitación de pequeños cristales euhedrales de pirita y arsenopirita seguido de cuarzo microcristalino en las paredes de las fracturas abiertas (Fig. 5.18 y 5.19f). Al mismo tiempo, la circulación de estos fluidos a través de las fracturas fue generando una alteración hidrotermal sericitica en las rocas encajantes de la UVS (Fig. 5.12).

A medida que progresa la precipitación del cuarzo y disminuye la saturación en sílice, el tamaño de grano de los cristales de cuarzo comienza paulatinamente a aumentar hasta alcanzarse los cristales prismáticos de cuarzo con texturas típicas en peine apuntado hacia las zonas internas de la fracturas. (Fig. 5.19f). Las temperaturas estimadas en este estadio (considerando la corrección por presión estimada en al menos 30° C), oscilan entre 260 y 235° C, sin embargo fueron probablemente superiores al inicio de la precipitación del cuarzo microcristalino y los sulfuros (Py + Apy) en las paredes de las vetas, en contacto con la roca de caja. Estos fluidos se caracterizan, además, por presentar valores de salinidad entre moderados y elevados (6-20 % eq. NaCl) (Fig. 6.8), pH ligeramente ácidos (5.5-6.5), así como por mostrar una componente magmática importante. Los fluidos de alta salinidad durante este estadio corresponden a una verdadera salmuera, probablemente de origen magmático, que se mezclaría con un fluido de temperatura similar y menor salinidad. Este último podría corresponder a un fluido meteórico de circulación profunda.

Durante el estadio 2 (Fig. 6.15) se produjo la reapertura de las vetas mineralizadas formadas en el estadio 1 (5.15b y 5.21) así como la formación de nuevas fracturas, estando la paragenesis mineral dividida en dos subestadios principales (2A y 2B). En el subestadio 2A, tuvo lugar la precipitación inicial de esfalerita rica en Fe (hasta 17.6 % mol. FeS) y clorita rica en Fe-Mn, mientras que durante el 2B precipitó de un nuevo episodio de esfalerita rica en Fe (hasta 13.2 % mol. FeS), galena, así como cantidades menores de calcopirita y sulfosales de Ag.

Según las temperaturas estimadas mediante el estudio de inclusiones fluidas en esfalerita, así como mediante geotermometría de clorita y sulfosales de Ag, se observa un enfriamiento progresivo de los fluidos desde el inicio del estadio hasta el final del mismo. Considerando el valor mínimo obtenido en la corrección por presión (30° C), durante el 2A las temperaturas oscilan (entre 280 y 210° C, pudiendo existir valores ligeramente superiores, al inicio del estadio, en relación a la precipitación de clorita. Las temperaturas en el estadio 2B siguieron experimentando un descenso desde 210 a 170° C, como muestran las inclusiones fluidas de esfalerita, así como las temperaturas de formación de la freibergita, las cuales precipitan principalmente a temperaturas por debajo de 200° C (Fig. 6.6). Además, la salinidad de los fluidos durante el estadio 2 se mantiene casi constante, entre 9 y 1 % eq. NaCl, mostrando valores inferiores a los obtenidos en el estadio 1.

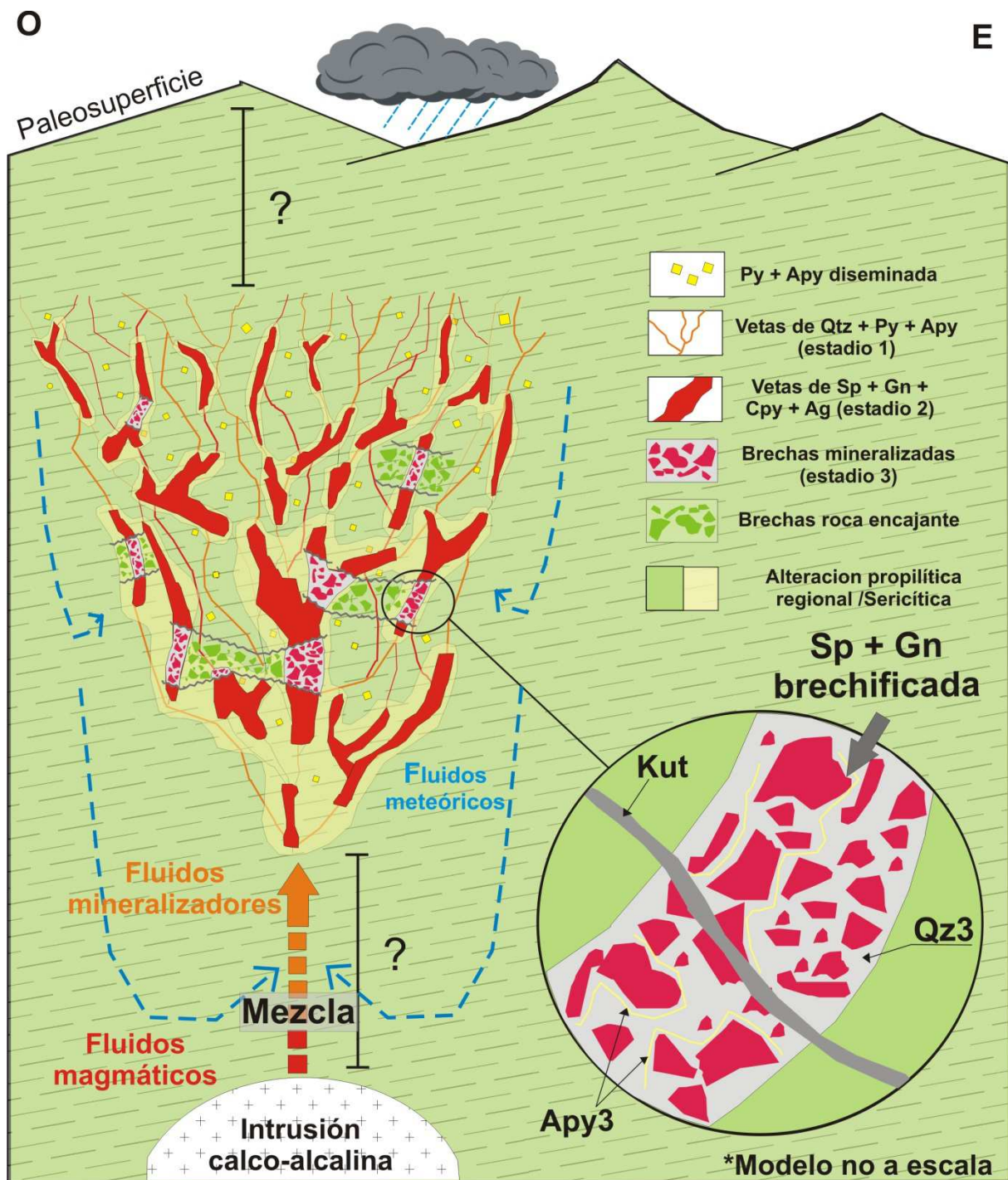


**Fig. 6.15:** Modelo simplificado, no a escala, para el estadio 2 o estadio de mineralización principal en el yacimiento de Patricia. Se ha representado la apertura de las vetas y su relleno con esfalerita, galena calcopirita y sulfosales de Ag. El proceso de mezcla de fluidos meteoricos (flechas discontinuas azules) + fluidos magmáticos (color rojo) se representa por debajo del nivel de las vetas mineralizadas, dando lugar al fluido mineralizador de salinidad moderada (flecha color naranja). En interrogación (?) se ha señalado la distancia desde las vetas hasta la paleosuperficie, así como la distancia que existe hasta el intrusivo, ya que no existen datos suficientes que permitan realizar una estimación aproximada.

Por otro lado, los estudios isotópicos de  $\delta^{34}\text{S}$  en los principales sulfuros formados durante este estadio (esfalerita y galena) muestran una fuente principalmente magmática como origen del azufre. La relación isotópica O/D de los fluidos a partir de los que precipitó la clorita del estadio 2A también muestra un origen principalmente magmático aunque con influencia de fluidos de origen meteórico (Fig. 6.7). Las evidencias tanto del origen magmático del azufre como del proceso de enfriamiento de los fluidos asociado a la formación de los sulfuros del estadio 2, permiten afirmar que el transporte de metales que dio lugar a la formación de la mineralización en Patricia fue mediante complejos sulfurados.

En el estadio 3 (Fig. 6.16) se produjo la introducción de un nuevo pulso de fluido y la formación de brechas originadas por la fracturación de los sulfuros del estadio 2 (esfalerita y galena). En el proceso de brechificación, estos sulfuros se cementaron principalmente por cuarzo y arsenopirita, así como con cantidades menores de pirita, esfalerita, galena y sulfosales de Ag y Pb. Las temperaturas oscilaron entre 245 y 200° C (considerando la corrección por presión estimada en al menos 30° C), y salinidades entre 2 y 8 % eq. NaCl. Finalmente, al final del estadio 3 se forman finas vetas de kutnohorita, las cuales cortan a todas las vetas anteriores y están representando el último pulso de fluidos en Patricia. Como se ha observado en otros yacimientos, la presencia de carbonatos en los últimos estadios de mineralización es un rasgo común y su formación esta principalmente relacionada con un aumento de los valores de fugacidad de oxígeno ( $f\text{O}_2$ ) y en la concentración de  $\text{CO}_2$ . Una explicación para que se produzca un aumento de estos dos valores es la mayor influencia de fluidos de origen meteórico hacia el final del estadio. Este hecho estaría apoyado en la disminución de los valores isotópicos de cuarzo 3 en relación al cuarzo del estadio 1 (Fig. 6.9). Además, otro aspecto importante a tener en cuenta es la variación del pH del fluido, el cual es ligeramente ácido durante la formación del cuarzo (presencia de illita en las inclusiones), pero evoluciona a valores alcalinos asociado a la formación de kutnohorita. Por tanto, la disminución observada entre la relación isotópica del cuarzo 1 y el cuarzo 3, y la formación de kutnohorita sugiere que la precipitación mineral durante el estadio 3 pudo estar dominada por una mezcla entre fluidos magmáticos y fluidos meteóricos, especialmente al final del estadio con la formación de kutnohorita.

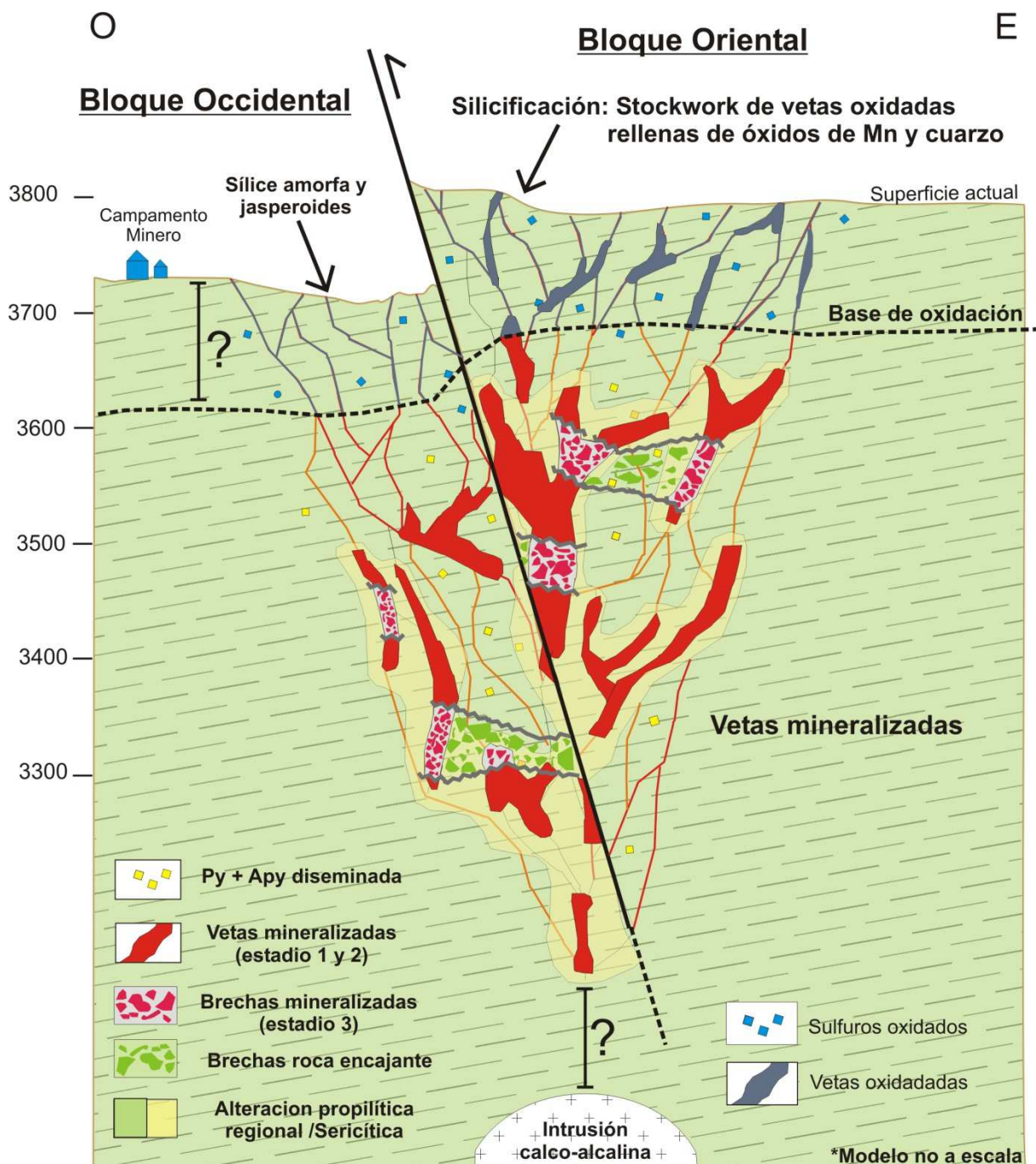
Las condiciones de sulfuración en Patricia fueron de carácter intermedio, especialmente durante la principal etapa de mineralización, mientras que durante el estadio inicial (1) y final (3) estuvieron cerca del límite con condiciones de baja sulfuración (BS). La formación de las vetas de Patricia se correlaciona con el modelo tipo B propuesto por Camprubí & Albinson (2007), (Fig. 2.7), donde la presencia de un intrusivo profundo ( $> 5\text{km}$ ) habría generado mineralizaciones de sulfuración intermedia en las raíces del sistema. Las vetas tipo B (Camprubí & Albinson, 2007) pueden tener zonas someras de baja sulfuración. En Patricia estas secciones, si existieron, han sido ya erosionadas→



**Fig. 6.16:** Modelo simplificado, no a escala, del estadio 3 de mineralización en el yacimiento de Patricia. Se han representado la formación de los niveles de brecha que afectan tanto a las vetas mineralizadas como a la roca encajante. En las vetas, estas brechas están cementadas principalmente por cuarzo (Qz3) y arsenopirita (Apy3). El proceso de mezcla de fluidos meteoricos (flechas discontinuas azules) + fluidos magmaticos (color rojo) se representa por debajo del nivel de las vetas mineralizadas, dando lugar a los fluidos mineralizadores de salinidad moderada (flecha color naranja). En interrogación (?) se ha señalado la distancia desde las vetas hasta la paleosuperficie, así como la distancia que existe hasta el intrusivo, ya que no existen datos suficientes que permitan realizar una estimación aproximada.

→ en el bloque oriental del yacimiento. Sin embargo, existe la posibilidad de que puedan encontrarse en el bloque occidental y no han sido cortadas aún por los sondeos de exploración. Por otra parte, la presencia de cristales prismáticos de cuarzo y cristales idiomorfos de esfalerita, junto con zonados bien desarrollados en esfalerita, indican que la precipitación tuvo lugar lentamente, en una zona de gradiente geotérmico bajo, típico de zonas alejadas del foco del intrusivo.

En la Fig. 6.17 se ha representado la situación actual del yacimiento. El sistema de fallas inversas que divide al yacimiento en dos bloques produjo el levantamiento y exhumación del bloque oriental.



←**Fig. 6.17:** Modelo genético, no a escala, de la situación actual del sistema de vetas mineralizadas de Patricia. Se puede observar la existencia de una falla inversa que divide el yacimiento en dos bloques, elevando el bloque oriental con respecto al occidental. También se ha representado la extensión aproximada del horizonte de oxidación y la distribución de las vetas en profundidad. En el bloque oriental aparece caracterizada por la presencia de silicificación mientras que en el bloque occidental se observa presencia de sílice amorfa y jasperoides. Además, se desconoce (representado mediante símbolos de interrogación (?)), por un lado, el volumen de roca existente desde la superficie hasta el nivel de oxidación y la mineralización en el bloque occidental, y por otro la distancia que hay desde la mineralización hasta la intrusión.

Actualmente, se observa la presencia de una cúpula silicificada en superficie asociada a las vetas mineralizadas y que está muy desarrollada en el bloque oriental. El origen y formación de esta cúpula de silicificación, con sílice oquerosa (*vuggy silica*) muy localizada, están probablemente relacionados con el proceso de meteorización superficial y alteración supergénica. Mediante el estudio de los sondeos de exploración se ha observado como por debajo de la base de oxidación (entre 50 y 90 m de profundidad) no se observan rocas silicificadas. Este proceso se habría generado por la circulación de fluidos meteóricos con pH ácidos a muy ácidos, procedentes de la oxidación de pirita de las vetas y de las diseminaciones en la roca encajante. Como resultado del proceso de lixiviación y silicificación, las vetas que conforman el stockwork en superficie aparecen rellenas por óxidos de Mn y sílice (Fig. 5.6).

## 6.9 Situación de Patricia en el contexto tectónico y metalogénico regional

A escala regional, Patricia se ubica a escasos kilómetros de la terminación generalmente admitida del sistema de fallas de Domeyko (SFD) en el norte de Chile (Fig. 2.5). Este sistema de fallas de orientación fundamentalmente N-S, se desarrolla paralelo a la fosa Chileno-Peruana, de la que dista aproximadamente 150 km hacia el interior del continente. El SFD se ubica entre el paralelo 19° y 27° S con una extensión de alrededor de 800 km a lo largo de la Cordillera de Domeyko (Tomlinson & Blanco, 1997; Makshev & Zentilli, 1999; Niemeyer & Urrutia, 2009; Nalpas et al., 2011). Se interpreta que este sistema de fallas constituyó el borde oriental de la cuenca de trasarco durante el Mesozoico, el cual probablemente desarrolló fallas normales que limitaban dicha cuenca (Niemeyer & Urrutia, 2009). Posteriormente, durante el Eoceno - Oligoceno, el proceso de convergencia entre las placas Farallón y Sudamericana desarrolló un evento de deformación transpresional conocido como la fase Incaica (entre 43 y 22 Ma) (Noble et al., 1979). Este evento de deformación se caracterizó por el desarrollo de fallas inversas, plegamiento, fallas de rumbo, rotaciones y levantamiento de bloques a lo largo de la zona de falla (Reutter et al., 1996; Makshev & Zentilli, 1999; Randall et al., 2001; Arriagada et al., 2003, 2006). La cinemática de este sistemas de fallas indica evidencias de fallas de rumbo dextrales que posteriormente se invirtieron hacia fallas de rumbo sinistral y fallas inversas en algún momento durante la evolución de la deformación (Reutter et al., 1996; Tomlinson & Blanco,

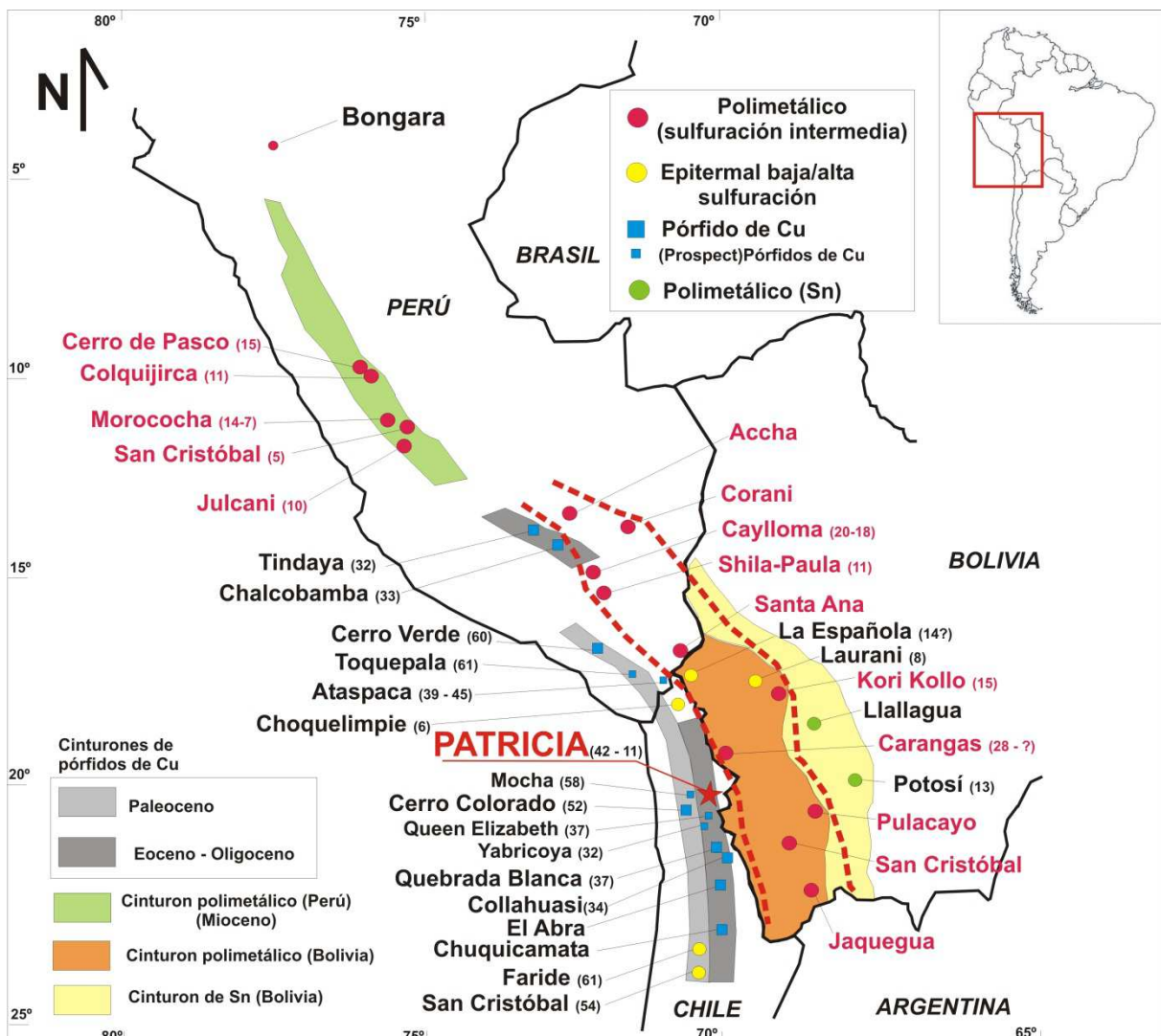
1997; Maksaev & Zentilli, 1999; Amilibia et al., 2008). Estas características son compatibles con las de las estructuras de fallas y plegamiento que afectan a las rocas que afloran en el distrito de Paguanta (Chinchilla et al., 2016). Además el SFD está espacialmente asociado con algunos de los mayores yacimientos de pórfidos de Cu de edad Terciaria (p. ej. Escondida, Chuquicamata, El Abra, etc.) (Behn et al., 2001; Sillitoe & Perelló, 2005; Sillitoe, 2010 y sus referencias). La presencia de prospectos de pórfidos, como por ejemplo el de Queen Elizabeth, a escasos kilómetros del proyecto Paguanta, puede estar indicando que el SFD se extiende hacia el norte más allá de lo considerado hasta la fecha.

Las principales fallas identificadas en el área del proyecto de Paguanta están orientadas según la dirección N10-30° O (N40-50° O en el área de Patricia) (Fig. 4.3 y 4.4). Estas orientaciones NO-NNO observadas en las principales fallas del área de Paguanta se alejan ligeramente de la tendencia general N-S del SFD anteriormente descrito (Fig. 4.2). Una posible explicación del cambio en la orientación de las fallas de Paguanta puede ser debida a la existencia en el área de una curva (i.e. releasing bend) del sistema de Domeyko que habría facilitado la apertura de fracturas extensionales en una amplia zona de pull-apart (Chinchilla et al., 2016).

Si se tienen en cuenta todas las características cinemáticas observadas en la zona de Paguanta: presencia de fallas inversas, estructuras de desgarre sinistral, bloques levantados y plegamiento, así como su ubicación regional, se sugiere que la mineralización de Patricia podría estar genéticamente relacionada con la posible extensión hacia el norte del sistema de fallas Domeyko. Esta relación se encuentra apoyada además en el hecho de que la presencia de mineralizaciones asociadas con este sistema de fallas está ampliamente documentada, especialmente, en las mineralizaciones de tipo pórfido de Cu del cinturón metalogénico de edad Eoceno - Oligoceno (Behn et al., 2001; Sillitoe & Perelló, 2005; Sillitoe, 2010 y sus referencias).

Desde un punto de vista metalogénico, el yacimiento de Zn-Pb-Ag de Patricia se ubica en el extremo norte del cinturón de pórfidos de Cu de edad Eoceno superior - Oligoceno, en Chile (Fig. 6.18). Este cinturón alberga algunos de los mayores depósitos de pórfidos de Cu del mundo (p.ej. Chuquicamata, Sillitoe et al., 1996; La Escondida, Garza et al., 2001, o Quebrada Blanca, Camus & Dilles, 2001). Cerca del yacimiento de Patricia, se localizan algunos prospectos de pórfidos de Cu como por ejemplo Queen Elizabeth (37 Ma) (Bouzari & Clark, 2002), o Yabricoya (32 Ma) (Sillitoe, 1981), (Sillitoe & Perelló, 2005), lo que indica la existencia de magmatismo activo en la zona dentro de la franja de edad en la que se pudo formar Patricia. Según lo discutido en capítulos anteriores, la mineralización en Patricia se formó en un contexto relativamente profundo, no estando necesariamente relacionada con un pórfido, pero sí con un cuerpo intrusivo profundo asociado a la actividad magmática desarrollada a favor del sistema de fallas Domeyko.

Asociados tanto al cinturón Eoceno - Oligoceno como al cinturón Paleoceno También aparecen yacimientos de tipo epitermal (p. ej. El Indio, Bissig et al., 2003; Veladero, Charchafle, 2003; Caspiche, Sillitoe et al., 2013; El Peñón Arancibia et al., 2006, San Cristóbal, Davidson & Mpodozis, 1991) (Fig. 2.4). Estos depósitos epitermales son de alta o de baja sulfuración, y aunque algunos de ellos incluyen minerales de metales de base como esfalerita y galena, y minerales de Ag (p. ej. Faride, Camus & Skewes, 1991; El Peñón, Arancibia et al., 2006; Warren et al., 2008; El Bronce, Camus et al., 1991), no pueden ser considerados como depósitos polimetálicos debido a su escasa concentración de Pb-Zn.



**Fig. 6.18:** Mapa esquemático mostrando la ubicación de los depósitos de tipo polimetálico (sulfuración intermedia), pórfidos de Cu, epitermales de baja/alta sulfuración, entre la latitud 5° S y 25° S, incluyendo la localización del yacimiento de Patricia, así como la distribución de los diferentes cinturones metalogénicos existentes. En línea discontinua roja se ha señalado la posible traza del cinturón polimetálico entre Perú y Bolivia, y la proximidad del depósito de Patricia en relación al mismo.

En la fig. 6.18, se han representado una amplia selección de yacimientos en un área que abarca desde el norte de Perú (latitud 5° S) hasta el norte de Chile (latitud 25° S), incluyendo principalmente depósitos polimetálicos, pórfidos de Cu, epitermales de baja y alta sulfuración, y polimetálicos de Sn (en Bolivia). En particular, en el área comprendida entre la latitud 6° S y 13° S, los depósitos más comunes son los de tipo polimetálico, y aparecen definiendo el cinturón de depósitos polimetálicos de edad Mioceno (Fig. 6.18). Por otro lado, desde la latitud 20° S hacia el sur, los yacimientos más comunes son los de tipo pórfido de Cu mientras que los depósitos epitermales aparecen restringidos a los cinturones de Maricunga y El Indio (Fig. 2.4). Sin embargo, entre la latitud 13° y la 20° S, aparece un área de transición entre el extremo norte del cinturón metalogénico Eoceno superior - Oligoceno de pórfidos de Cu de Chile, el cinturón polimetálico de Perú y el de Bolivia, donde se localizan tanto depósitos de tipo pórfido de Cu, polimetálicos y, en menor medida, epitermales. Los pórfidos de Cu se localizan en Perú, siguiendo la traza de los cinturones Paleoceno y Eoceno - Oligoceno, mientras que los depósitos polimetálicos parecen definir un cinturón entre Perú y Bolivia (Fig. 6.18).

La mineralogía del yacimiento de Zn-Pb-Ag de Patricia permite catalogarlo como un depósito polimetálico, el cuál además, presenta una mayor similitud con las mineralizaciones de los cinturones polimetálicos de Perú y Bolivia, que con los yacimientos de Chile. La ubicación de Patricia en límite norte del cinturón de pórfidos Eoceno superior - Oligoceno y su cercanía con los depósitos polimetálicos de Bolivia puede estar marcando una zona de transición entre la metalogena típicamente chilena a la tipo boliviana y/o peruana.

### ***6.10 Sugerencias para la exploración***

El estudio estructural y mineralógico del yacimiento de Patricia ha permitido obtener algunas conclusiones relevantes para la exploración:

- 1) El bloque occidental del yacimiento representa la parte más superficial del sistema de mineralización de Patricia, donde apenas se ha encontrado mineralización. Sin embargo, el bloque oriental, más explorado y donde se concentran los mayores espesores de vetas, está representando una parte profunda del depósito con un grado de exhumación mayor que el bloque occidental debido al movimiento de un conjunto de fallas inversas. Por tanto, se sugiere que el bloque occidental podría estar albergando similares espesores de mineralización

a los del bloque oriental pero que se encuentran a mayores profundidades de las aun exploradas en la zona.

- 2) La presencia y localización de vetas mineralizadas, como la veta Carlos que no aflora en superficie, parece indicar que el sistema podría extenderse hacia el sur, y probablemente estar situado a mayores profundidades que las vetas conocidas de Patricia. Además, los estudios de campo han permitido reconocer la existencia de un área intensamente silicificada con presencia de stockwork oxidado, a menos de un 1km al sur del yacimiento. Parte de esta silicificación está cubierta por la unidad ignimbrítica 1, como se observa en Patricia, de modo que todo parece indicar que el sistema de vetas podría extenderse hacia esta zona.
- 3) El área donde se ubica Patricia es un área muy erosionada, asociada a un valle muy profundo (Quebrada de Tarapacá), que ha hecho posible que esta mineralización esté expuesta mientras que en otros lugares puede que se hayan mantenido ocultas. Algunos criterios de campo a tener en cuenta a la hora de la exploración de este tipo de mineralizaciones son la identificación de zonas de alteración, bien sean áreas con alteración argílica o presencia de cúpulas de silicificación como las identificadas en Patricia. La presencia o no de este tipo de alteración no es un indicativo de la ubicación de un posible yacimiento pero si establece un criterio de exploración, que junto con otras observaciones de campo, puedan concluir en encontrar mineralizaciones relevantes.
- 4) La existencia de este tipo de mineralización polimetálica de Zn-Pb-Ag, localizada en un área dentro de Chile tradicionalmente conocida por albergar depósitos de pórfidos de Cu, y su similitud mineralógica con algunos yacimientos polimetálicos de Perú y Bolivia, abre una puerta muy interesante en la búsqueda de similares depósitos polimetálicos en esta área de los Andes Centrales.

*CONCLUSIONES*

## **CONCLUSIONES**

1) La mineralización de Patricia presenta un fuerte control estructural, apareciendo en forma de un sistema de vetas subverticales de orientación E-O. Estas vetas son el resultado de la deformación progresiva de un bloque formado entre dos fallas de desgarre sinestrales de orientación ONO-ESE, que generó un sistema sigmoidal con el vector extensional orientado N-S.

2) Las vetas mineralizadas tienen una estructura interna de tipo stockwork con tres orientaciones principales de fracturas, NO-SE, E-O y NE-SO, y texturas de relleno de espacios abiertos, indicando una cinemática extensional generalizada. Los continuos procesos de apertura y relleno de las fracturas dieron lugar a los diferentes tipos de vetillas mineralizadas identificadas en el yacimiento.

3) El yacimiento está dividido en dos bloques por un conjunto de fallas de orientación NNO-SSE y buzamientos superiores a 65° NE que inicialmente funcionaron como fallas de desgarre sinistral y que fueron posteriormente reactivadas como fallas inversas. Los últimos movimientos de estas fallas produjeron el levantamiento relativo del bloque oriental respecto al occidental, exhumando zonas mineralizadas mejor desarrolladas y originalmente más profundas que las que afloran en el bloque occidental.

4) La mineralización encaja en una unidad volcánico sedimentaria de edad  $75 \pm 2$  Ma (Campaniense) formada por brechas y tobas andesíticas y está sellada por una ignimbrita de edad  $11.15 \pm 0.05$  Ma (Tortonense). En ausencia de dataciones radiométricas absolutas, la formación de las vetas mineralizadas se ha podido acotar en un intervalo de edad comprendido entre 42 y 11 Ma, entre la deformación de la unidad volcánico-sedimentaria durante la fase Incaica de la orogenia Andina (Eoceno medio) y el depósito de la unidad ignimbrítica.

5) La mineralización de Patricia se desarrolló en tres estadios principales, de los cuales el estadio 2 es el más importante, con la formación de esfalerita, galena y sulfosales de Ag. Los estadios anterior (1) y posterior (3), se caracterizaron por la precipitación de pirita y arsenopirita. La principal sulfosal de Ag es la freibergita, seguida de cantidades menores de pirargirita, polibasita, estefanita, freieslebenita y acantita. Las sulfosales de Ag aparecen fundamentalmente como inclusiones dentro de la galena, generalmente localizadas en los límites de grano.

6) La alteración hidrotermal es de carácter sericítico y aparece en las salbandas de las vetas mineralizadas, superponiéndose a la alteración propilítica regional de la roca encajante. La alteración supergénica superficial consiste en argilización y silicificación en los afloramientos de vetas oxidadas.

7) Los valores de  $\delta S^{34}$  cercanos a 0% en los sulfuros indican un origen fundamente magmático del azufre, mientras que las relaciones isotópicas del Pb en la galena indican que el Pb es producto de la mezcla de Pb procedente del manto y de las cortezas inferior y superior en un contexto orogénico. Los datos de  $\delta^{18}O$  en cuarzo y de  $\delta^{18}O/\delta D$  en clorita indican que los fluidos mineralizadores tuvieron una componente principalmente magmática en origen, con una contribución progresivamente mayor de fluidos meteóricos profundos con el tiempo.

8) El primer estadio de evolución de los fluidos mineralizadores muestra la mezcla entre una salmuera magmática y un fluido de origen meteórico de circulación profunda a temperaturas por encima de 265° C. Esta mezcla se refleja en inclusiones fluidas con salinidades entre 20 % y 6 % eq. NaCl. Sin embargo, este proceso sólo dio lugar a la precipitación de pirita y arsenopirita tanto en las vetas como en las rocas encajantes.

9) La formación de la mayor parte de los minerales de mena durante el estadio 2 es consecuencia del enfriamiento progresivo, entre 280° y 170° C, de un fluido de salinidad moderada-baja (1-10 % eq. NaCl), con una componente meteórica importante y que transportaba los metales mayoritariamente como complejos bisulfurados. Este enfriamiento produjo la desestabilización definitiva de los complejos sulfurados que se había iniciado en el primer estadio, con las reacciones de desulfuración asociadas a la precipitación de pirita y arsenopirita, dando lugar al episodio de mineralización principal del depósito.

10) Durante el estadio 3 se produjo la introducción de un nuevo pulso de fluido similar al del estadio 2, con una temperatura inicial de circulación de 245° C, y que produjo la brechificación de la mineralización previa y la precipitación por enfriamiento de cantidades menores de sulfuros.

11) El pH de los fluidos fue neutro a ligeramente ácido (5.5-6.5) durante todos los estadios, con un ligero incremento hacia valores más alcalinos en la etapa final del proceso hidrotermal.

12) La paragénesis mineral y la alteración hidrotermal presente en el depósito indica que la mineralización de Patricia desarrolló íntegramente bajo condiciones de sulfuración intermedia, aunque en los estadios 1 y 3 pudo aproximarse a condiciones de sulfuración baja.

13) La profundidad mínima de precipitación de la mineralización de Patricia fue de 355 m por debajo del paleonivel freático, aunque la profundidad real podría haber llegado incluso superior a 1km, según lo observado en otros depósitos epitermales polimetálicos en ausencia de ebullición de los fluidos.

**14)** Las características cinemáticas observadas en las estructuras de Patricia, junto con la ubicación regional del depósito sugieren que la mineralización podría estar genéticamente relacionada con la posible extensión hacia el norte del sistema de fallas de Domeyko. Esta relación podría tener implicaciones metalogénicas relevantes ya que el sistema Domeyko controla yacimientos de primer orden de tipo pórfido, pero no de tipo polimetálico.

**15)** La estructura, mineralogía, ubicación y edad de formación del yacimiento de Zn-Pb-Ag de Patricia confirma la similitud existente con las mineralizaciones del cinturón polimetálico localizado entre Perú y Bolivia, haciendo posible definir la existencia de un área de transición entre la metalogenia típicamente chilena a la tipo bolivariana y/o peruana.

Desde un punto de vista de exploración futura e identificación de nuevos recursos en el yacimiento de Patricia se obtienen dos conclusiones importantes de esta tesis doctoral:

**16)** El bloque occidental del depósito presenta un alto potencial para albergar mineralización económica en niveles más profundos que los alcanzados por los sondeos realizados hasta la fecha en ese sector.

**17)** El área situada al sur del perímetro actual del depósito, con evidencias de vetas mineralizadas no aflorantes (i.e. Carlos) y presencia de áreas intensamente silicificadas y con stockwork, es también un área a explorar y evaluar en detalle.

*CONCLUSIONS*

## CONCLUSIONS

1) The Patricia mineralization shows a strong structural control, occurring as a system of subvertical veins that resulted from the progressive deformation of a block formed between two WNW-ESE sinistral strike-slip major faults. This deformation event would have generated a sigmoidal system within the block with the extensional vector oriented along N-S.

2) The veins exhibit a stockwork internal structure with three major veinlets orientations (NW-SE, E-W and NE-SW), and open-spaces filling textures, indicating generalized extensional kinematics. The continuous processes of opening and infilling were responsible for the different types of veinlets observed in the deposit.

3) The mineralized area is divided into two main blocks by a set of NNO-SSE, 65° NE dipping faults, initially playing as strike-slip faults and later reactivated as reverse faults. Thus, the uplifted eastern block hosts deeper and more developed parts of the mineralized system than the western block.

4) The mineralization is hosted by a volcano-sedimentary unit ( $75 \pm 2$  Ma, Campaniense), comprising andesitic breccias and tuffs, and postdated by an ignimbritic unit ( $11.15 \pm 0.05$  Ma, Tortonense). In absence of an absolute date, the age of the veins formation has been constrained within the 42 and 11 Ma time span, between the host rocks deformation during the Incaic phase of the Andean orogeny (middle Eocene) and the deposition of the ignimbrite unit.

5) The Patricia mineralization developed along three stages. The stage 2 was the main ore stage with sphalerite, galena and Ag sulfosalts precipitation. The stages 1 and 3 were characterized by the precipitation of pyrite and arsenopyrite. The main Ag sulfosalt identified in Patricia is freibergite, followed by minor amounts of pyrargyrite, polybasite, stephanite and freieslebenite and acantite. These Ag sulfosalts occur either as inclusions within galena or in its grain boundaries.

6) Sericitic hydrothermal alteration occurs in the veinlets selvages, and overprints the volcanic rocks regional propylitic alteration. Supergenic alteration consists of argillization and silicification envelopes of the outcropping oxidized veinlets.

7) The  $\delta S^{34}$  values in sulfides close to 0‰ indicate a magmatic source of sulfur, while the Pb isotopic ratios in galena show that Pb is the result of the Pb mixture from the mantle and from the lower and upper crust within an orogenic framework. The quartz  $\delta^{18}O$  and the chlorite  $\delta^{18}O/\delta D$

isotopic data indicate both magmatic and deep meteoric components in the ore-forming fluids, with a larger contribution of meteoric fluids with time.

**8)** The evolution of hydrothermal fluids in Patricia shows a first stage of fluid-mixing between magmatic brine and deep circulating meteoric fluids at temperatures above 265° C. This mixing process is recorded by the stage 1 fluid inclusions with salinities between 20% and 6% eq. NaCl. However, only pyrite and arsenopyrite were deposited both in the host-rocks and within the veins.

**9)** The ore precipitation during stage 2 is consequence of the progressive cooling, from 280° to 170° C, of a moderate-low salinity fluid (1-10 % eq NaCl) with an important meteoric component. The ore metals were mainly transported as bisulfide complexes that became destabilized by cooling of the fluid resulting in the precipitation of the main mineralization volume. The definitive destabilization of the complexes during stage 2 was assisted by the desulfurization reactions occurred in the previous stage, with the precipitation of pyrite and arsenopyrite within the veins and disseminated in the host rocks.

**10)** A new pulse of moderate salinity fluids and initial circulation temperature of 245° C was introduced into the system during the stage 3, and caused the brecciation of previous ores and precipitation of minor sulfides by fluid cooling.

**11)** The fluid pH values were neutral to slightly acidic (5.5-6.5) along the three mineralization stages, with mild pH increase towards alkaline values at the end of the hydrothermal process.

**12)** The observed mineral paragenesis and hydrothermal alteration indicate that the Patricia mineralization fully developed under intermediate sulfidation conditions, although the stages 1 and 3 could have been close to low sulfidation conditions.

**13)** The minimum depth of ore precipitation at Patricia was 355 m below the paleowater table, although the actual depth could had been larger than 1km, according to the conditions estimated in other polymetallic epithermal deposits without fluid boiling.

**14)** The kinematic characteristics observed in Patricia structures and the deposit regional location suggests that the mineralization may be genetically related to the possible northward extension of the Domeyko fault system. This relationship may have relevant metallogenic implications as the Domeyko fault system controls the distribution of first order porphyry type deposits, but this association is not defined so far for polymetallic deposits.

**15)** The structure, mineralogy, location and age of formation of the Zn-Pb-Ag deposit of Patricia confirms the existing similarities with the deposits of the polymetallic belt located between Peru and

Bolivia, allowing to define the existence of a transition area between the typically Chilean metallogeny to the Bolivarian and / or Peruvian type.

From a future exploration and new resources identification point of view, two relevant conclusions can be obtained from the present study:

**16)** The ore deposit western block presents a high potential for hosting ore resources in deeper levels than those reached by drilling to date.

**17)** The area located to the south of the current defined ore deposit, having not exposed mineralized veins (i.e. Carlos vein) and silicified and stockwork outcrops, is a promising area for future exploration and evaluation.

## *REFERENCIAS*

## **REFERENCIAS**

- Akinfiyev, N.N., Tagirov, B.R. 2014. Zn in hydrothermal systems: thermodynamic description of hydroxide, chloride, and hydrosulfide complexes. *Geochemistry International*, 52, 197-214.
- Albinson, T., Norman, D.I., Cole, D., Chomiak, B. 2001. Controls on formation of low-sulfidation epithermal deposits in Mexico: constraints from fluid inclusion and stable isotope data. Special publication of the Society of Economic Geologists, 8, 1-32.
- Allmendinger, R.W., Smalley, R.Jr., Bevis, M., Caprio, H., Brooks, B. 2005. Bending the Bolivian orocline in real time. *Geology*, 33, 905-908.
- Amilibia, A., Sàbat, F., McClay, K.R., Muñoz, J.A., Roca, E. Chong, G. 2008. The role of inherited tectono-sedimentary architecture in the development of the central Andean mountain belt: Insights from the Cordillera de Domeyko. *Journal of Structural Geology*, 30, 1520-1539.
- Arancibia, G., Matthews, S. J., Cornejo, P., de Arce, C. P., Zuluaga, J. I., Kasaneva, S. 2006.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  and K–Ar geochronology of magmatic and hydrothermal events in a classic low-sulfidation epithermal bonanza deposit: El Peñon, northern Chile. *Mineralium Deposita*, 41, 505-516.
- Arce-Burgoa, O. 2009. Metalliferous ore deposits of Bolivia.
- Arce-Burgoa, O., Goldfarb, R. 2009. Metallogeny of Bolivia. *Society of Economic Geologists Newsletter*, 79, 8-15.
- Arriagada, C., Roperch, P., Mpodozis, C., Dupont-Nivet, G., Cobbold, P.R., Chauvin, A., Cortés, J. 2003. Paleogene clockwise tectonic rotations in the forearc of central Andes, Antofagasta region, northern Chile. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth*, 108(B1).
- Arriagada, C., Cobbold, P.R., Roperch, P. 2006. Salar de Atacama basin: A record of compressional tectonics in the central Andes since the mid-Cretaceous. *Tectonics*, 25, 1.
- Arriagada, C., Roperch, P., Mpodozis, C., Cobbold, P. 2008. Paleogene building of the Bolivian Orocline: tectonic restoration of the central Andes in 2-D map view. *Tectonics* 27: TC6014.
- Arribas Jr, A. 1995. Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid. *Mineralogical Association of Canada. Short Course*, 23, 419-454.
- Aspden, J.A., McCourt, W.J., Brook, M. 1987. Geometrical control of subduction-related magmatism: the Mesozoic and Cenozoic plutonic history of Western Colombia. *Journal of the Geological Society* 144, 893-905.
- Ault, W.V., Jensen, M.L. 1963. Summary of sulphur isotope standards. In *Biochemistry of sulphur isotopes*. National Science Foundation. Symposium Proceedings, Yale University.
- Ballhaus, C. 1993. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114, 331-348.

- Bakker, R.J. 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, 194, 3-23.
- Barnes, S.J., Liu, W. 2012. Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: evidence from komatiites and from thermodynamic modelling. *Ore Geology Reviews*, 44,49-58.
- Barton, P.B., Bethke, P.M., Roedder, E. 1977. Environment of ore deposition in the Creede mining district, San Juan Mountains, Colorado; Part III, Progress toward interpretation of the chemistry of the ore-forming fluid for the OH Vein. *Economic geology*, 72, 1-24.
- Barton Jr, P.B., Bethke, P.M. 1987. Chalcopyrite disease in sphalerite: pathology and epidemiology. *American Mineralogist*, 72, 451-467.
- Baumgartner, R., Fontboté, L., BendeZú, R. 2003. Low temperature, late Zn-Pb-(Bi-Ag-Cu) mineralization and related acid alteration replacing carbonate rocks at Cerro de Pasco, Central Peru. In *Seventh Biennial SGA Meeting, Mineral Exploration and Sustainable Development*, Athens, Millipress I (pp. 441-444).
- Baumgartner, R., Fontboté, L., Vennemann, T. 2008. Mineral zoning and geochemistry of epithermal polymetallic Zn-Pb-Ag-Cu-Bi mineralization at Cerro de Pasco, Peru. *Economic Geology*, 103, 493-537.
- Behn, G., Camus, F., Carrasco, P. 2001. Aeromagnetic signature of porphyry copper systems in northern Chile and its geologic implications. *Economic Geology*, 96, 239-248. doi: 10.2113/gsecongeo.96.2.239
- Benavides, A. 1990. Exploration and mining ventures in Peru. *Economic Geology*, 85, 1296-1302.
- BendeZú, R., Fontboté, L. 2002. Spatial and temporal relations between "cordilleran base metal lodes and replacement bodies" and precious metal high sulfidation epithermal mineralization in the Colquijirca district, central Peru. In *Abstracts SEG Meeting Global exploration* (63-64).
- BendeZú, R. 2007. Shallow polymetallic and precious metal mineralization associated with a Miocene diatremedome complex: the Colquijirca district in the Peruvian Andes (Doctoral dissertation).
- BendeZú, R., Fontboté, L. 2009. Cordilleran epithermal Cu-Zn-Pb-(Au-Ag) mineralization in the Colquijirca district, central Peru: Deposit-scale mineralogical patterns. *Economic Geology*, 104, 905-944.
- Berger, B.R. Henley, R.W. 1989. Advances in the understanding of epithermal gold-silver deposits, with special reference to the western United States. *Economic Geology Monograph*, 6, 405-423.
- Beuchat, S. 2003. Geochronological, structural, isotopes and fluid inclusion constraints of the polymetallic Domo de Yauli District, Peru (Doctoral dissertation).
- Beuchat, S., Moritz, R. and Pettke, T., 2004. Fluid evolution in the W-Cu-Zn-Pb San Cristobal vein, Peru: fluid inclusion and stable isotope evidence. *Chemical geology*, 210(1), pp.201-224.

- Bissig, T., Clark, A.H., Lee, J.K., Hodgson, C.J. 2002. Miocene landscape evolution and geomorphologic controls on epithermal processes in the El Indio-Pascua Au-Ag-Cu belt, Chile and Argentina. *Economic Geology*, 97, 971-996.
- Bissig, T., Clark, A.H., Lee, J.K., von Quadt, A. 2003. Petrogenetic and metallogenetic responses to Miocene slab flattening: new constraints from the El Indio-Pascua Au-Ag-Cu belt, Chile/Argentina. *Mineralium Deposita*, 38, 844-862.
- Bodnar, R.J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 683-684. doi: 10.1016/0016-7037(93)90378-A
- Bodnar, R.J. 2003. Introduction to aqueous-electrolyte fluid inclusions. In: *Fluid inclusions: Analysis and Interpretation*, 32 (Eds.) I. Samson, A. Anderson and D. Marshall). Mineralogical Association Canada, 81-89, Short Course.
- Bodnar, R.J., Bethke, P.M. 1984. Systematics of stretching of fluid inclusions; I, Fluorite and sphalerite at 1 atmosphere confining pressure. *Economic Geology*, 79, 141-161. doi: 10.2113/gsecongeo.79.1.141
- Bodnar, R.J. Cline, J.S. 1991. Fluid inclusion petrology of porphyry copper deposits revisited: Re-interpretation of observed characteristics based on recent experimental and theoretical data: *Plinius*, v. 5. *Plinius*, 5, 24-25.
- Bonham Jr, H.F. 1986. Models for volcanic-hosted epithermal precious metal deposits: a review. In *Volcanism, hydrothermal systems and related mineralization: Hamilton, New Zealand, Proceedings International Volcanological Congress, Symposium*, 5, 13-17.
- Borthwick, J., Harmon, R.S. 1982. A note regarding CIF3 as an alternative to BrF5 for oxygen isotope analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1665-1668.
- Bourdelle, F., Parra, T., Chopin, C., Beyssac, O. 2013. A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165, 723-735.
- Bourdelle, F., Cathelineau, M. 2015. Low-temperature chlorite geothermometry: a graphical representation based on a T-R<sub>2</sub>-Si diagram. *European Journal of Mineralogy*, 27, 617-626.
- Bouzari, F., Clark, A.H. 2002. Anatomy, evolution and metallogenic significance of the supergene ore body of the Cerro Colorado porphyry copper deposit, I Region, northern Chile. *Economic Geology*, 97, 1701-1740. doi: 10.2113/gsecongeo.97.8.1701
- Bouzari, F., Clark, A.H., 2006. Prograde evolution and geothermal affinities of a major porphyry copper deposit: the Cerro Colorado hypogene protore, I Región, northern Chile. *Economic Geology*, 101, 95-134.
- Burnham, C.W. 1979. The importance of volatile constituents. The evolution of the igneous rocks, 439, 82.
- Cabri, L.J., Chrystoulis, S.L., de Villiers, J.P., Laflamme, J.G., Buseck, P.R. 1989. The nature of "invisible" gold in arsenopyrite. *Canadian Mineralogist* 27, 353-362

- Camprubí, A., Ferrari, L., Cosca, M.A., Cardellach, E., Canals, À. 2003, Ages of epithermal deposits in Mexico: regional significance and links with the evolution of Tertiary volcanism: *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 98, 1029–1037.
- Camprubí, A., Albinson, T. 2006. Depósitos epitermales en México: actualización de su conocimiento y reclasificación empírica. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 58, 27-81.
- Camprubí, A., Chomiak, B.A., Villanueva-Estrada, R.E., Canals, À., Norman, D.I., Cardellach, E., Stute, M. 2006. Fluid sources for the La Guitarra epithermal deposit (Temascaltepec district, Mexico): Volatile and helium isotope analyses in fluid inclusions. *Chemical Geology*, 231, 252-284.
- Camprubí, A., Albinson, T. 2007. Epithermal deposits in México—update of current knowledge, and an empirical reclassification. *Geological Society of America Special Papers*, 422, 377-415.
- Camus, F., Boric, R., Skewes, M.A., Castelli, J.C., Reichhard, E., Mestre, A. 1991. Geologic, structural, and fluid inclusion studies of El Bronce epithermal vein system, Petorca, central Chile. *Economic Geology*. 86, 1317-1345. doi: 10.2113/gsecongeo.86.6.1317
- Camus, F., Skewes, M.A. 1991. The Faride epithermal silver-gold deposit, Antofagasta region, Chile. *Economic Geology*, 86, 1222-1237.
- Camus, F., Dilles, J.H. 2001. A special issue devoted to porphyry copper deposits of northern Chile. *Economic Geology*, 96, 233-237.
- Camus, F. 2005. The Andean porphyry systems the Andean porphyry systems, in Porter, T.M., ed., *Super porphyry copper and gold deposits: A global perspective*: Linden Park, South Australia, Porter GeoConsultancy Publishing, in press
- Canet, C., Camprubí, A., González-Partida, E., Linares, C., Alfonso, P., Piñeiro-Fernández, F., Prol-Ledesma, R.M. 2009. Mineral assemblages of the Francisco I. Madero Zn–Cu–Pb–(Ag) deposit, Zacatecas, Mexico: Implications for ore deposit genesis. *Ore Geology Reviews*. 35, 423-435. doi: 10.1016/j.oregeorev.2009.02.004
- Canet, C., Franco, S.I., Prol-Ledesma, R.M., González-Partida, E., Villanueva-Estrada, R.E., 2011. A model of boiling for fluid inclusion studies: Application to the Bolaños Ag–Au–Pb–Zn epithermal deposit, Western Mexico. *Journal of Geochemical Exploration*, 110, 118-125.
- Cannell, J., Cooke, D.R., Walshe, J.L., Stein, H. 2005. Geology, mineralization, alteration, and structural evolution of the El Teniente porphyry Cu–Mo deposit. *Economic Geology*, 100, 979-1003.
- Capitiano, F., Faccenna, C., Zlotnik, S., Stegman, D. 2011. Subduction dynamics and the origin of Andean orogeny and the Bolivian orocline, *Nature* 480, 83-86.
- Carrillo-Rosúa, J., Morales-Ruano, S., Boyce, A.J., Fallick, A.E. 2003. High and intermediate sulphidation environment in the same hydrothermal deposit: the example of Au–Cu Palai–Islica deposit, Carboneras (Almería).

- Carrillo-Rosúa, J., Morales-Ruano, S., Morata, D., Boyce, A.J., Belmar, M., Fallick, A.E., Hach-Alí, P.F. 2008. Mineralogy and geochemistry of El Dorado epithermal gold deposit, El Sauce district, central-northern Chile. *Mineralogy and Petrology*, 92, 341-360.
- Catchpole, H., Kouzmanov, K., Fontboté, L., Guillong, M., Heinrich, C.A. 2011. Fluid evolution in zoned Cordilleran polymetallic veins—Insights from microthermometry and LA-ICP-MS of fluid inclusions. *Chemical Geology*, 281, 293-304.
- Catchpole, H., Kouzmanov, K., Fontboté, L. 2012. Copper-excess stannoidite and tennantite-tetrahedrite as proxies for hydrothermal fluid evolution in a zoned Cordilleran base metal district, Morococha, central Peru. *The Canadian Mineralogist*, 50, 719-743.
- Catchpole, H., Kouzmanov, K., Putlitz, B., Seo, J.H., Fontboté, L. 2015. Zoned base metal mineralization in a porphyry system: Origin and evolution of mineralizing fluids in the Morococha district, Peru. *Economic Geology*, 110, 39-71.
- Cathelineau, M., 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as function of temperature. *Clay Mineral*, 23, 471-485.
- Cathelineau, M., Nieva, D. 1985. A chlorite solid solution geothermometer the Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91, 235-244.
- Cathelineau, M., Boiron, M.C., Holliger, P., Marion, P., Denis, M. 1989. Gold in arsenopyrites: crystal chemistry, location and state, physical and chemical conditions of deposition. *Economic geology monograph*, 6, 328-341.
- Charchaffie, D. 2003. Geological, structural and geochronological framework of the Veladero North area, Cordillera Frontal, Argentina (Doctoral dissertation, The University of British Columbia Vancouver, Canada).
- Charrier, R., Ramos, V.A., Tapia, F., Sagripanti, L. 2015. Tectono-stratigraphic evolution of the Andean Orogen between 31 and 37° S (Chile and Western Argentina). *Geological Society of London, Special Publications*, 399, 13-61.
- Chauvet, A., Bailly, L., André, A.S., Monié, P., Cassard, D., Tajada, F.L., Tuduri, J., 2006. Internal vein texture and vein evolution of the epithermal Shila-Paula district, southern Perú. *Mineralium Deposita* 41, 387-410
- Chinchilla, D., Ortega, L., Piña, R., Merinero, R., Moncada, D., Bodnar, R.J., Quesada, C., Valverde, A., Lunar, R. 2016. The Patricia Zn-Pb-Ag epithermal ore deposit: An uncommon type of mineralization in northeastern Chile. *Ore Geology Reviews*. 73, 104–126. doi: 10.1016/j.oregeorev.2015.10.026
- Chutas, N.I., Sack, R.O. 2004. Ore genesis at La Colorada Ag-Zn-Pb deposit in Zacatecas, Mexico.
- Clark, A.H., Farrar, E., Kontak, D.J., Langridge, R.J., France, L.J., McBride, S.L., Woodman, P.L., Wasteneys, H.A., Sandeman, H.A. Archibald, D.A. 1990. Geologic and geochronologic constraints on the metallogenic evolution of the Andes of southeastern Peru. *Economic Geology*, 85, 1520-1583.

- Clayton, R.N., Mayeda, T.K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et cosmochimica acta*, 27, 43-52.
- Clayton, R.N., O'Neil, J.R., Mayeda, T.K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Journal of Geophysical Research*, 77, 3057-3067.
- Cline, J.S. 2001. Timing of gold and arsenic sulfide mineral deposition at the Getchell Carlin-type gold deposit, north-central Nevada. *Economic Geology*, 96, 75-89.
- Cole, D.R., Ripley, E.M. 1999. Oxygen isotope fractionation between chlorite and water from 170 to 350 C: A preliminary assessment based on partial exchange and fluid/rock experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 449-457.
- Cooke, D.R., McPhail, D.C., Bloom, M.S. 1996. Epithermal gold mineralization, Acupan, Baguio District, Philippines; geology, mineralization, alteration, and the thermochemical environment of ore deposition. *Economic Geology*, 91, 243-272. doi:10.2113/gsecongeo.91.2.243
- Corthay, G., Vennemann, T., Kalinaj, M., Vallance, J. Fontboté, L. 2014. The Quenamari prospect, San Rafael tin district, southern Peru: geology, mineral assemblages, fluid inclusion microthermometry, and stable isotope compositions.
- Cox, K.G., Bell, J.D., Pankhurst, R.J. 1979. *The interpretation of igneous rocks*. William Clowes, London, Britain.
- Cunningham, C.G., McNamee, J., Vasquez, J.P., Ericksen, G.E. 1991. A model of volcanic dome-hosted precious metal deposits in Bolivia. *Economic Geology*, 86, 415-421.
- Damian, G. 2003. The genesis of the base metal ore deposit from Herja. *Studia UBB, Geologia*, 48, 85-100.
- Davidson, J., Mpodozis, C. 1991. Regional geologic setting of epithermal gold deposits, Chile. *Economic Geology*, 86, 1174-1186.
- De Caritat, P., Hutcheon, I., Walshe, J.L. 1993. Chlorite geothermometry: a review. *Clay and Clay Mineral*. 41, 219-239.
- Deen, J.A., Rye, R.O., Munoz, J.L., Drexler, J.W. 1994. The magmatic hydrothermal system at Julcani, Peru; evidence from fluid inclusions and hydrogen and oxygen isotopes. *Economic Geology*, 89, 1924-1938.
- Deyell, C. L., Leonardson, R., Rye, R. O., Thompson, J. F. H., Bissig, T., Cooke, D. R. 2005. Alunite in the Pascua-Lama high-sulfidation deposit: constraints on alteration and ore deposition using stable isotope geochemistry. *Economic Geology*, 100, 131-148.
- Dora, M.L., Randive, K.R. 2015. Chloritisation along the Thanewasna shear zone, Western Bastar Craton, Central India: Its genetic linkage to Cu–Au mineralisation. *Ore Geology Reviews*. 70, 151-172.
- Dostal, J., Zentilli, M., Caelles, J.C., Clark, A.H. 1977. Geochemistry and origin of volcanic rocks of the Andes (26–28 S). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 63, 113-128.

- Dreier, J.E. 2005. The environment of vein formation and ore deposition in the Purisima-Colon vein system, Pachuca Real del Monte District, Hidalgo, Mexico. *Economic Geology*, 100, 1325-1347.
- Ebel, D.S., Sack, R.O. 1994. Experimental determination of the free energy of formation of freibergite fahlore. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 1237-1242.
- Echavarría, L., Nelson, E., Humphrey, J., Chavez, J., Escobedo, L., Iriondo, A. 2006. Geologic evolution of the Caylloma epithermal vein district, southern Peru. *Economic Geology*, 101, 843-863.
- Einaudi, M.T. 1977. Environment of ore deposition at Cerro de Pasco, Peru. *Economic Geology*, 72, 893-924.
- Einaudi, M.T., Hedenquist, J.W., Inan, E.E. 2003. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems: transitions from porphyry to epithermal environments. *Special Publication of the Society of Economic Geologists*, 10, 285-314.
- Essene, E.J., Peacor, D.R. 1995. Clay mineral thermometry-A critical perspective. *Clay and Clay Mineral*. 43, 540-553.
- Etschmann, B.E., Liu, W., Testemale, D., Mueller, H., Rae, N.A., Proux, O., Hazemann, J.L., Brugger, J. 2010. An in situ XAS study of copper (I) transport as hydrosulfide complexes in hydrothermal solutions (25–592 C, 180–600bar): speciation and solubility in vapor and liquid phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 4723-4739.
- Fariás, M., Charrier, R., Comte, D., Martinod, J., Hérail, G. 2005. Late Cenozoic deformation and uplift of the western flank of the Altiplano: Evidence from the depositional, tectonic, and geomorphologic evolution and shallow seismic activity (northern Chile at 19°30'S), *Tectonics* 24, TC4001. doi: 10.1029/2004TC001667.
- Fischer, M.P., Woodward, N.B., Mitchell, N.M. 1992. The kinematics of break-thrust folds. *Journal of Structural Geology* 14, 451-460.
- Frikken, P.H., Cooke, D.R., Walshe, J.L., Archibald, D., Skarmeta, J., Serrano, L., Vargas, R. 2005. Mineralogical and isotopic zonation in the Sur-Sur tourmaline breccia, Río Blanco-Los Bronces Cu-Mo deposit, Chile: implications for ore genesis. *Economic Geology*, 100, 935-961.
- Galli, C. 1957. Las formaciones geológicas en el borde occidental de la puna de Atacama, sector de Pica, Tarapacá. *Minerales* 56, 14-26.
- Galli, C. 1968. Carta Geológica de Chile: Cuadrángulo Juan de Morales, Provincia de Tarapacá, Escala 1:50,000: Instituto de Investigaciones Geológicas de Chile, Carta 18, 53 p.
- Galli, C., Dingman, I. 1962. Cuadrángulos Pica, Alca, Matilla y Chacarilla, con un estudio sobre los recursos de agua subterránea. Provincia de Tarapacá. Instituto de Investigaciones Geológicas, Carta Geológica de Chile, 3(2), 3
- Gamarra-Urrunaga, J.E., Castroviejo, R., Bernhardt, H.J. 2013. Preliminary mineralogy and ore petrology of the intermediate-sulfidation Pallancata Deposit, Ayacucho, Peru. *The Canadian Mineralogist*, 51, 67-91.

- García, M., Hérail, G. 2001. Comment on Geochronology (Ar-Ar, K-Ar and He-exposure ages) of Cenozoic magmatic rocks from northern Chile (18-22° S): implications for magmatism and tectonic evolution of the central Andes of Wörner et al. 2000. *Revista Geológica de Chile* 28, 127-130. doi: 10.4067/S0716-02082001000100008
- Garza, R.A.P., Titley, S.R. Pimentel, F. 2001. Geology of the Escondida porphyry copper deposit, Antofagasta region, Chile. *Economic Geology*, 96, 307-324.
- Gemmell, J.B., Zantop, H., Birnie, R.W. 1989. Silver sulfosalts of the Santo Nino vein, Fresnillo District, Zacatecas, Mexico. *Canadian Mineralogist*, 27, 401-418.
- Genkin, A.D., Bortnikov, N., Cabri, L.J., Wagner, F.E., Stanley, C.J., Safonov, Y.G., McMahon, G., Friedl, J., Kerzin, A.L., Gamyamin, G.N. 1998. A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation. *Economic Geology*, 93, 463-487. doi: 10.2113/gsecongeo.93.4.463
- Gerstenberger, H., Haase, G. 1997. A highly effective emitter substance for mass spectrometric Pb isotope ratio determinations. *Chemical geology*, 136, 309-312.
- Goldstein, R.H., Reynolds, T.J. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: Society of Economic Geologists and Paleontologists. Short Course 31, 199.
- Goodell, P.C., Petersen, U. 1974. Julcani Mining District, Peru: a Study of Metal Ratios. *Economic Geology* 69, 347-361.
- Grant, G.J., Ruiz, J. 1988. The Pb-Zn-Cu-Ag deposits of the Granadena Mine, San Francisco del Oro-Santa Barbara District, Chihuahua. *Economic Geology*, 83, 1683-1702.
- Gregory, M.J. 2017. A fluid inclusion and stable isotope study of the Pebble porphyry copper-gold-molybdenum deposit, Alaska. *Ore Geology Reviews*, 80, 1279-1303.
- Gröpper, H., Calvo, M., Crespo, H., Bisso, C.R., Cuadra, W.A., Dunkerley, P.M., Aguirre, E. 1991. The epithermal gold-silver deposit of Choquelimpie, northern Chile. *Economic Geology*, 86, 1206-1221.
- Gustafson, L.B., Hunt, J.P. 1975. The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile. *Economic Geology*, 70, 857-912.
- Haas, J.L. 1971. The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure. *Economic Geology*, 66, 940-946. doi: 10.2113/gsecongeo.66.6.940
- Hanchar, J.M., Hoskin, P.W. 2003. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53. Mineralogical Society of America.
- Hannington, M.D. 1997. The Porphyry-Epithermal-VMS Transition: Lessons from the Iskut River Area, British Columbia, and Modern Island Arcs. *Society of Economic Geology Newsletter*, 29, 12-13.
- Harmon, R.S. 1984. *Andean magmatism: chemical and isotopic constraints*. Birkhauser.

- Hayba, D.O., Bethke, P.M., Heald, P., Foley, N.K. 1985. Geologic, mineralogic, and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious-metal deposits. *Reviews in Economic Geology*, 2, 129-167.
- Heald, P., Foley, N.K. Hayba, D.O. 1987. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits; acid-sulfate and adularia-sericite types. *Economic Geology*, 82, 1-26.
- Hedenquist, J.W. 1987, Mineralization associated with volcanic-related hydrothermal systems in the Circum-Pacific Basin, in Horn, M.K., ed., *Circum Pacific Energy and Mineral Resources Conference, 4th*, Singapore, 1986, Transactions: American Association of Petroleum Geologists, 513–524.
- Hedenquist, J.W., Arribas, A., Reynolds, T.J. 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system; Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Economic Geology*, 93, 373-404.
- Hedenquist, J.W., Arribas, A., Gonzalez-Urien, E. 2000. Exploration for epithermal gold deposits. *Reviews in Economic Geology*, 13, 45-77.
- Henley, R.W., Ellis, A.J. 1983. Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review. *Earth Science Review*. 19, 1-50. doi: 10.1016/0012-8252(83)90075-2
- Hildreth, W., Moorbath, S. 1988. Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of central Chile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98, 455-489.
- Hillier, S., Velde, B. 1991. Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorite. *Clay Minerals*. 26, 149-168.
- Hoefs, J. 2009. Theoretical and experimental principles. *Stable Isotope Geochemistry*, 1-33.
- Hoefs, J. 2013. *Stable isotope geochemistry* (6th edition) Berlin: Springer.
- Hollings, P., Cooke, D., Clark, A. 2005. Regional geochemistry of Tertiary igneous rocks in central Chile: Implications for the geodynamic environment of giant porphyry copper and epithermal gold mineralization. *Economic Geology*, 100, 887-904.
- Hulen, J.B., Nielson, D.L. 1986. Stratigraphy and hydrothermal alteration in well Baca-8. Sulphur Springs area, Valles caldera, New Mexico: *Geothermal Resources Council Transaction*, 10, 187-192.
- Hunt, J.P. 1985. Applied geology at Quebrada Blanca and Collahuasi, Chile, and in the future of US metal mining. *Economic Geology*, 80, 794-800.
- Huston, D.L., Large, R.R. 1987. Genetic and exploration significance of the zinc ratio ( $100 \text{ Zn}/(\text{Zn} + \text{Pb})$ ) in massive sulfide systems. *Economic Geology*, 82, 1521-1539.
- Huston, D.L., Large, R.R. 1989. A chemical model for the concentration of gold in volcanogenic massive sulphide deposits. *Ore Geology Reviews*, 4, 171-200. doi:10.1016/0169-1368(89)90017-6

- Huston, D.L., Stevens, B., Southgate, P.N., Muhling, P., Wyborn, L. 2006. Australian Zn-Pb-Ag ore-forming systems: a review and analysis. *Economic Geology*, 101, 1117-1157. doi: 10.2113/gsecongeo.101.6.1117
- Inoue, A., Meunier, A., Patrier-Mas, P., Rigault, C., Beaufort, D., Vieillard, P. 2009. Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorites. *Clay and Clay Minerals*, 57, 371-382.
- Inoue, A., Kurokawa, K., Hatta, T. 2010. Application of chlorite geothermometry to hydrothermal alteration in Toyoha geothermal system, southwestern Hokkaido, Japan. *Resource Geology*, 60, 52-70.
- Isachsen, C.E., Coleman, D.S., Schmitz, M. 2007. PbMacDat program. Available at <http://www.earthtime.org>.
- Isacks, B.L. 1988. Uplift of the central Andean plateau and bending of the Bolivian orocline. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 93, 3211-3231.
- Jaffey, A.H., Flynn, K.F., Glendenin, L.E., Bentley, W.T., Essling, A.M. 1971. Precision measurement of half-lives and specific activities of  $U^{235}$  and  $U^{238}$ . *Physical Review C*, 4, 1889.
- Jaillard, E., Soler, P. 1996. Cretaceous to early Paleogene tectonic evolution of the northern Central Andes (0–18° S) and its relations to geodynamics. *Tectonophysics* 259, 41-53.
- James, D.E., Brooks, C., Cuyubamba, A. 1975. Early evolution of the central Andean volcanic arc. *Carnegie Institute Yearbook*, 74, 247-250.
- Jarosewich, E., Nelen, J.A., Norberg, J.A. 1980. Reference samples for electron microprobe analysis. *Geostandards Newsletter* 4, 43-47. doi: 10.1111/j.1751-908X.1980.tb00273.x
- Jasinski, A.W. 1983. Some aspects of the silver mineralization in the Hfillefors region (Bergslagen, Sweden). *Mineralogical Magazine*. 47, 507-14.
- John, D.A., Hofstra, A.H., Fleck, R.J., Brummer, J.E., Saderholm, E.C. 2003. Geologic setting and genesis of the Mule Canyon low-sulfidation epithermal gold-silver deposit, north-central Nevada. *Economic Geology*. 98, 425-463. doi: 10.2113/gsecongeo.98.2.425
- Keighin, C.W., Honea, R.M. 1969. The system Ag-Sb-S from 600 °C to 200 °C. *Mineralium Deposita*, 4, 153-171. doi:10.1007/BF00208050
- Kranidiotis, P., MacLean, W.H. 1987. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82, 1898-1911.
- Krogh, T.E. 1973. A low-contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochimica et cosmochimica acta*, 37, 485-494.
- Krogh, T.E. 1982. Improved accuracy of U-Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using an air abrasion technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 637-649.

- Ladino, M., Tomlinson, A.J., Blanco, N. 1999. New constraints for the age of Cretaceous compressional deformation in the Andes of northern Chile (Sierra de Moreno, 21-22 10'S). In Fourth International Symposium on Andean Geodynamics. IRD: 407-410. Paris.
- Lanari, P., Wagner, T., Vidal, O. 2014. A thermodynamic model for di-trioctahedral chlorite from experimental and natural data in the system MgO–FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O: applications to P–T sections and geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167, 1-19
- Laursen, J., Scholl, D.W., von Huene, R. 2002. Neotectonic deformation of the central Chile margin: Deepwater forearc basin formation in response to hot spot ridge and seamount subduction. *Tectonics* 21, 2-1.
- Leach, T., Corbett, G. 2008. Fluid mixing as a mechanism for bonanza grade epithermal gold formation. In Paper presented at the Terry Leach Symposium, 17. doi:/10.13140/2.1.2429.1847
- Lehmann, B., Ishihara, S., Michel, H., Miller, J., Rapela, C.W., Sanchez, A., Tistl, M., Winkelmann, L. 1990. The Bolivian tin province and regional tin distribution in the Central Andes; a reassessment. *Economic Geology*, 85, 1044-1058.
- Leroy, J.L., Hubé, D., Marcoux, E. 2000. Episodic deposition of Mn minerals in cockade breccia structures in three low-sulfidation epithermal deposits: A mineral stratigraphy and fluid-inclusion approach. *The Canadian Mineralogist*, 38, 1125-1136.
- Li, Y., Liu, J. 2006. Calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1789-1795.
- Liu, W., Etschmann, B., Testemale, D., Hazemann, J.L., Rempel, K., Müller, H., Brugger, J.m 2014. Gold transport in hydrothermal fluids: competition among the Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> and NH<sub>3</sub> (aq) ligands. *Chemical Geology*, 376,11-19.
- Lonsdale, P. 2005. Creation of the Cocos and Nazca plates by fission of the Farallon plate. *Tectonophysics*, 404, 237-264.
- López-Munguira, A., Nieto, F., Morata, D. 2002. Chlorite composition and geothermometry: a comparative HRTEM/AEM-EMPA-XRD study of Cambrian basic lavas from the Ossa Morena Zone, SW Spain. *Clay Minerals*, 37, 267-281.
- Loveless, J.P., Allmendinger, R.W., Pritchard, M.E., Garroway, J.L., González, G. 2009. Surface cracks record long-term seismic segmentation of the Andean margin. *Geology*, 37, 23-26.
- Ludwig, K. 1999. Isoplot/Ex, version 2.0: a geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Geochronology Center*, pp.1-15.
- Lukanin, O.A., Ryzhenko, B.N., Kurovskaya, N.A.,2013. Zn and Pb solubility and speciation in aqueous chloride fluids at TP parameters corresponding to granitoid magma degassing and crystallization. *Geochemistry International*, 51, 802-830.
- Maddox, L.M., Bancroft, G.M., Scaini, M.J., Lorimer, J.W. 1998. Invisible gold: Comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite. *American Mineralogist*, 83, 1240-1245.

- Maksaev, V., Zentilli, M. 1999. Fission track thermochronology of the Domeyko Cordillera, northern Chile; implications for Andean tectonics and porphyry copper metallogenesis: *Exploration and Mining Geology*, 8, 65-89.
- Maksaev, V., Townley, B., Palacios, C., Camus, F. 2007. Metallic ore deposits. In: Moreno T, Gibbons W. (ed) *The Geology of Chile*. The Geological Society of London, 179-199.
- Mango, H., Arehart, G., Oreskes, N., Zantop, H. 2013. Origin of epithermal Ag–Au–Cu–Pb–Zn mineralization in Guanajuato, Mexico. *Mineralium Deposita*, 49, 119-143.
- Martinod, J., Husson, L., Roperch, P., Guillaume, B., Espurt, N. 2010. Horizontal subduction zones, convergence velocity and the building of the Andes. *Earth and Planetary Science Letters* 299, 299-309.
- Mas, A., Guisseau, D., Mas, P.P., Beaufort, D., Genter, A., Sanjuan, B., Girard, J.P. 2006. Clay minerals related to the hydrothermal activity of the Bouillante geothermal field (Guadeloupe). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 158, 380-400. doi: 10.1016/j.jvolgeores.2006.07.010
- Masterman, G.J., Cooke, D.R., Berry, R.F., Walshe, J.L., Lee, A.W., Clark, A.H. 2005. Fluid chemistry, structural setting, and emplacement history of the Rosario Cu-Mo porphyry and Cu-Ag-Au epithermal veins, Collahuasi district, northern Chile. *Economic Geology*, 100, 835-862.
- Mattinson, J.M. 2005. Zircon U–Pb chemical abrasion (“CA-TIMS”) method: combined annealing and multi-step partial dissolution analysis for improved precision and accuracy of zircon ages. *Chemical Geology*, 220, 47-66.
- Mendoza, O.T., Yta, M., Tovar, R.M., Almazán, A.D., Mundo, N.F., Gutiérrez, C.D. 2005. Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, Mexico area to evaluate their potential environmental impact. *GEOFISICA INTERNACIONAL-MEXICO-*, 44, 49.
- McCourt, W.J., Aspden, J.A., Brook, M. 1984. New geological and geochronological data from the Colombian Andes: continental growth by multiple accretion. *Journal of the Geological Society* 141, 831-845.
- McDonough, W.F., Sun, S.S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical geology*, 120, 223-253.
- McDowell, S.D., Elders, W.A. 1980. Authigenic layer silicate minerals in borehole Elmore 1, Salton Sea geothermal field, California, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 74, 293-310.
- McGuire, A.V., Francis, C.A., Dyar, M.D. 1992. Mineral standards for electron microprobe analysis of oxygen. *American Mineralogist* 77, 1087-1091.
- Mikucki, E.J. 1998. Hydrothermal transport and depositional processes in Archean lode-gold systems: A review. *Ore Geology Reviews*, 13, 307-321.
- Moncada, D., Bodnar, R.J. 2012. Gangue mineral textures and fluid inclusion characteristics of the Santa Margarita Vein in the Guanajuato Mining District, Mexico. *Central European Journal of Geosciences*, 4, 300-309.

- Moore, D.M., Reynolds, R.C. 1989. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals (Vol. 378). Oxford: Oxford university press.
- Moëlo, Y., Makovicky, E., Mozgova, N.N., Jambor, J.L., Cook, N., Pring, A., Paar, W., Nickel, E.H., Graeser, S., Karup-Møller, S., Balic-Žunic, T., 2008. Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *European Journal of Mineralogy*, 20, 7-46.
- Mountain, B.W., Seward, T.M. 1999. The hydrosulphide/sulphide complexes of copper (I): Experimental determination of stoichiometry and stability at 22 C and reassessment of high temperature data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 11-29.
- Mountain, B.W., Seward, T.M. 2003. Hydrosulfide/sulfide complexes of copper (I): experimental confirmation of the stoichiometry and stability of Cu (HS)<sup>2-</sup> to elevated temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 3005-3014.
- Mpodozis, C., Ramos, V. 1990. The Andes of Chile and Argentina. In: G. Eriksen et al. (Eds.), *Geology of the Central Andes and its relation to Hydrocarbon and Mineral Resources*. Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources, Houston, TX. Earth Science Service 11, 59-90.
- Mutchler, SR, Fedele, L, Bodnar, RJ. 2008. Analysis Management System (AMS) for reduction of laser ablation ICPMS data. In *Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* (ed. P. Sylvester). Mineralogical Association Canada, Quebec
- Muntean, J.L., Einaudi, M.T. 2001. Porphyry-epithermal transition: Maricunga belt, northern Chile. *Economic Geology*, 96, 743-772.
- Nalpas, T., Townley, B., Sanhueza, D. 2011. Influencia de un bloque rígido en un sistema de fallas de rumbo: modelamiento análogo. *Andean geology*, 38(1), pp.23-36.
- Niemeyer, H., Urrutia, C. 2009. Transcurrencia a lo largo de la Falla Sierra de Varas (Sistema de fallas de la Cordillera de Domeyko), norte de Chile. *Andean geology*, 36, 37-49.
- Noble, D.C., McKee, E.H., Mégard, F. 1979. Early Tertiary "Incaic" tectonism, uplift, and volcanic activity, Andes of central Peru. *Geological Society of American Bulletin* 90, 903-907.
- Ohmoto, H., Rye, R.O. 1979. Isotopes of sulfur and carbon. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 509-567.
- Ohmoto, H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 16, 491-559
- Ortega, L., Vindel, E. 1995. Evolution of ore-forming fluids associated with late Hercynian antimony deposits in central/western Spain: case study of Mari Rosa and El Juncalón. *European Journal of Mineralogy*, 655-674.
- Oviedo, L., Fuster, N., Tschischow, N., Ribba, L., Zuccone, A., Grez, E., Aguilar, A. 1991. General geology of La Coipa precious metal deposit, Atacama, Chile. *Economic Geology*, 86, 1287-1300.

- Oyarzun, R., Ortega, L., Sierra, J., Lunar, R. 1996. The manto-type gold deposits of Andacollo (Chile) revisited; a model based on fluid inclusion and geologic evidence. *Economic Geology*, 91, 1298-1309.
- Oyarzún, J. 2000. Andean metallogenesis: a synoptical review and interpretation. In *Tectonic evolution of South America*. 31st International Congress, Rio de Janeiro, 725-753.
- Pacci, D., Cáceres, R., Sayes, J., Monti, S. 1980. Inventario de yacimientos metálicos y no-metálicos. I Región de Tarapacá. Tomo I-V, Antecedentes geológicos y mineros básicos. Instituto de Investigaciones Geológicas.
- Pals, D. W., Spry, P. G., Chryssoulis, S. 2003. Invisible gold and tellurium in arsenic-rich pyrite from the Emperor gold deposit, Fiji: implications for gold distribution and deposition. *Economic Geology*, 98, 479-493.
- Parra, T., Vidal, O., Theye, T. 2005. Experimental data on the Tschermak substitution in Fe-chlorite. *American Mineralogist*, 90, 359-370.
- Parrish, R.R. 1987. An improved micro-capsule for zircon dissolution in U/Pb geochronology. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 66, 99-102.
- Parrish, R.R., McNicoll, V.J. 1992. U-Pb age determinations from the southern Vancouver Island area, British Columbia. *Radiogenic age and isotopic studies: Report*, 5, 91-2.
- Patricio, C.C., Gonzalo, R.S. 2001. Oxide mineralization at the Radomiro Tomic porphyry copper deposit, northern Chile. *Economic Geology*, 96, 387-400.
- Petersen, U., Noble, D.C., Arenas, M.J., Goodell, P.C. 1977. Geology of the Julcani mining district, Peru. *Economic Geology*, 72, 931-949.
- Phillipson, S. E., Romberger, S.B. 2004. Volcanic stratigraphy, structural controls, and mineralization in the San Cristóbal Ag–Zn–Pb deposit, southern bolivia. *Journal of South American Earth Sciences*, 16, 667-683.
- Phillips, G.N. Evans, K.A. 2004. Role of CO<sub>2</sub> in the formation of gold deposits. *Nature*, 429, 860-863.
- Phillips, G.N., Powell, R. 2010. Formation of gold deposits: a metamorphic devolatilization model. *Journal of Metamorphic Geology*, 28, 689-718.
- Pinto, L., Hérial, G., Charrier, R. 2004. Sedimentación sintectónica asociada a las estructuras neógenas en la Precordillera de la zona de Moquella, Tarapacá (19°15'S, norte de Chile). *Revista Geológica de Chile* 31, 19-44. doi: 10.4067/S0716-02082004000100002
- Pinto, R., Barria, I., Marquet, P.A. 2006. Geographical distribution of Tillandsia lomas in the Atacama Desert, northern Chile. *Journal of arid environments*, 65, 543-552.
- Pinto-Vasquez, J. 1993. Volcanic dome-associated precious and base metal epithermal mineralization at Pulacayo, Bolivia. *Economic Geology*, 88, 697-700.
- Plimer, I.R. 1985. Broken Hill Pb-Zn-Ag deposit - a product of mantle metasomatism. *Mineralium Deposita*, 20, 147-153.

- Pupin, J.P. 1980. Zircon and granite petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73, 207-220.
- Rae, A.J., O'Brien, J., Ramirez, E., Bignall, G. 2011. The application of chlorite geothermometry to hydrothermally altered Rotokawa Andesite, Rotokawa Geothermal Field. In *NZ Geothermal Workshop, Proc. NZ Geotherm. Workshop*, 33, 8.
- Randall, D.E., Tomlinson, A.J., Taylor, G.K. 2001. Paleomagnetically defined rotations from the Precordillera of northern Chile: Evidence of localized in situ fault-controlled rotations. *Tectonics*, 20, 235-254.
- Reed, M.H., Palandri, J. 2006. Sulfide mineral precipitation from hydrothermal fluids. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61, 609-631.
- Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Chryssoulis, S.L., Ewing, R.C. 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 2781-2796. Doi: 10.1016/j.gca.2005.01.011
- Reutter, K. J., Scheuber, E., Chong, G. 1996. The Precordilleran fault system of Chuquicamata, northern Chile: Evidence for reversals along arc-parallel strike-slip faults. *Tectonophysics*, 259, 213-228.
- Reyes, A.G. 1990. Petrology of Philippine geothermal systems and the application of alteration mineralogy to their assessment. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 43, 279-309. doi: 10.1016/0377-0273(90)90057-M
- Rice, C.M., Steele, G.B., Barfod, D.N., Boyce, A.J., Pringle, M.S. 2005. Duration of magmatic, hydrothermal, and supergene activity at Cerro Rico de Potosi, Bolivia. *Economic Geology*, 100, 1647-1656.
- Richards, J.P. 2003. Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu-(Mo-Au) deposit formation. *Economic Geology*, 98, 1515-1533.
- Richards, J.P. 2011. Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins. *Ore Geology Reviews*, 40, 1-26.
- Robinson, B.W., Kusakabe, M. 1975. Quantitative preparation of sulfur dioxide, for sulfur-34/sulfur-32 analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Analytical Chemistry*, 47, 1179-1181.
- Roel, J., Ortega, L., Piña, R., Lunar, R. 2013. Estudio preliminar de la mineralización de Cu-Ag de Doris, Proyecto minero Paguanta, NE Chile. MSc Thesis. Complutense University of Madrid.
- Romberger, S.B. 1991. Transport and deposition of precious metals in epithermal deposits. In *Geology and ore deposits of the Great Basin. Symposium Proc. Geological Society of Nevada*, Reno, Nevada, 219-232.
- Rubio-Ordóñez, A., Valverde-Vaquero, P., Corretgé, L.G., Cuesta-Fernández, A., Gallastegui, G., Fernández-González, M., Gerdes, A. 2012. An Early Ordovician tonalitic–granodioritic belt along the Schistose-Greywacke domain of the Central Iberian zone (Iberian Massif, Variscan belt). *Geological Magazine*, 149, 927-939.

- Ruvalcaba-Ruiz, D.C., Thompson, T.B. 1988. Ore deposits at the Fresnillo mine, Zacatecas, Mexico. *Economic Geology*, 83, 1583-1597.
- Sack, R.O. 2000. Internally consistent database for sulfides and sulfosalts in the system  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3803-3812.
- Sack, R.O., Goodell, P.C. 2002. Retrograde reactions involving galena and Ag-sulfosalts in a zoned ore deposit, Julcani, Peru. *Mineralogical Magazine* 66, 1043–1062.
- Sack, R.O., Lynch, J.V.G., Foit, F. 2003. Fahlore as a petrogenetic indicator: Keno Hill Ag-Pb-Zn District, Yukon, Canada. *Mineralogical Magazine*, 67, 1023-1038.
- Sack, R.O. 2005. Internally consistent database for sulfides and sulfosalts in the system  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 69, 1157-1164. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00468-3
- Sack, R.O., Lichtner, P.C. 2009. Constraining compositions of hydrothermal fluids in equilibrium with polymetallic ore-forming sulfide assemblages. *Economic Geology*, 104, 1249-1264.
- Seal, R.R. 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 61, 633-677.
- Seward, T.M., Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A., 2014. *The Chemistry of Metal Transport and Deposition by Ore-Forming Hydrothermal Fluids*.
- Scheuber, E., Reutter, K. 1992. Magmatic arc tectonics in the Central Andes between 21° and 25° S, *Tectonophysics* 25, 127-140.
- Schlunegger, F., Kober, F., Zeilinger, G., von Rotz, R. 2010. Sedimentology-based reconstructions of paleoclimate changes in the Central Andes in response to the uplift of the Andes, Arica region between 19 and 21°S latitude, northern Chile. *International Journal of Earth Science*, 99, 123-137. doi: 10.1007/s00531-010-0572-8
- Scott, A.M., Watanabe, Y., 1998. “Extreme boiling” model for variable salinity of the Hokko low-sulfidation epithermal Au prospect, southwestern Hokkaido, Japan. *Mineralium Deposita*, 33, 568-578.
- Sharp, Z.D. 1990. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1353-1357.
- Sheppard, S.M. 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 16, 165-183.
- Sheppard, S.M.F. Gustafson, L.B. 1976. Oxygen and hydrogen isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile. *Economic Geology*, 71, 1549-1559.
- Sherlock, R.L., Tosdal, R.M., Lehrman, N.J., Graney, J.R., Losh, S., Jowett, E.C., Kesler, S.E. 1995. Origin of the McLaughlin Mine sheeted vein complex; metal zoning, fluid inclusion, and isotopic evidence. *Economic Geology*, 90, 2156-2181.
- Schoene, B. 2014. 4.10-U–Th–Pb Geochronology. *Treatise on Geochemistry, Second Edition* edn. Elsevier, Oxford, 341-378.

- Sillitoe, R.H. 1973. The tops and bottoms of porphyry copper deposits. *Economic Geology*, 68, 799-815.
- Sillitoe, R.H., Halls, C., Grant, J.N. 1975. Porphyry tin deposits in Bolivia. *Economic Geology*, 70, 913-927.
- Sillitoe, R.H. 1977. Metallic mineralization affiliated to subaerial volcanism: Geological Society [London] Special Publication 7, 99–116.
- Sillitoe, R.H. 1981. Regional aspects of the Andean porphyry copper belt in Chile and Argentina. *Institution of Mining and Metallurgy Transactions*, 90.
- Sillitoe, R.H. 1986. Space-time distribution, crustal setting and Cu/Mo ratios of Central Andean porphyry copper deposits: Metallogenic implications. In *Geology and Metallogeny of Copper Deposits*, 235-250. Springer Berlin Heidelberg.
- Sillitoe, R.H. 1989. Gold deposits in western Pacific island arcs: the magmatic connection. *Economic Geology Monographs*, 6, 274-291.
- Sillitoe, R.H. 1991. Gold metallogeny of Chile; an introduction. *Economic Geology*, 86, 1187-1205.
- Sillitoe, R.H., Marquardt, J.C., Ramirez, F., Becerra, H., Gómez, M., Camus, F., Sillitoe, R.M., Petersen, R. 1996. Geology of the concealed MM porphyry copper deposit, Chuquicamata district, northern Chile. *Andean copper deposits: new discoveries, mineralization, styles and metallogeny. Society of Economic Geologist Special Publication*, 5, 59-70.
- Sillitoe, R.H., McKee, E.H. 1996. Age of supergene oxidation and enrichment in the Chilean porphyry copper province. *Economic Geology*, 9, 164-179.
- Sillitoe, R. H., Steele, G. B., Thompson, J. F. H., Lang, J. R. 1998. Advanced argillic lithocaps in the Bolivian tin-silver belt. *Mineralium Deposita*, 33, 539-546.
- Sillitoe, R.H., Hedenquist, J.W. 2003. Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal precious metal deposits. *Special Publication-Society of Economic Geologists*, 10, 315-343.
- Sillitoe, R.H., Perelló, J., Vidal, C.E. 2004. Andean metallogeny: new discoveries, concepts, and updates. *Society of Economic Geologists. Special Publication*, 11.
- Sillitoe, R.H., Perelló, J. 2005. Andean copper province: tectonomagmatic settings, deposit types, metallogeny, exploration, and discovery: *Economic Geologist 100th Anniversary volume*, 845-890.
- Sillitoe, R.H. 2010. Porphyry copper systems. *Economic Geology*, 105, 3-41.
- Sillitoe, R.H., Tolman, J., Van Kerkvoort, G. 2013. Geology of the caspiche porphyry gold-copper deposit, Maricunga Belt, Northern Chile. *Economic Geology*, 108, 585-604.
- Silver, P.G., Russo, R.M., Lithgow-Bertelloni, C. 1998. Coupling of South American and African plate motion and plate deformation. *Science*, 279, 60-63

- Simmons, S.F. 1991. Hydrologic implications of alteration and fluid inclusion studies in the Fresnillo District, Mexico; evidence for a brine reservoir and a descending water table during the formation of hydrothermal Ag-Pb-Zn orebodies. *Economic Geology*, 86, 1579-1601.
- Simmons, S.F. Browne, P.R. 1997. Saline fluid inclusions in sphalerite from the Broadlands-Ohaaki geothermal system; a coincidental trapping of fluids being boiled toward dryness. *Economic Geology*, 92, 485-489.
- Simmons, S., White, N., John, D.A. 2005. Geological characteristics of epithermal precious and base metal deposits. In: Hedenquist, J.W., Thompson, J.F.H., Goldfarb, R.J., Richards, J.P., (Eds.), 100th anniversary volume, 1905-2005. *Economic Geologist*, 485-522
- Smith, D.M., Albinson, T., Sawkins, F.J. 1982. Geologic and fluid inclusion studies of the Tayoltita silver-gold vein deposit, Durango, Mexico. *Economic Geology*, 77, 1120-1145.
- Spiridonov, E., Maleev, M., Kovachev, V., Kulikova, I., Nazmova, G. Filimonov, S. 2005. Minerals of fahlore group: indicators of ore genesis. In Proc Jubilee Intern Conf Bulg Geol Soc 80th Ann, 79-82).
- Söderlund, U., Johansson, L. 2002. A simple way to extract baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>). *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 3, 2.
- Stacey, J.T., Kramers, I. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 207-221.
- Sverjensky, D.A., 1987. The role of migrating oil field brines in the formation of sediment-hosted Cu-rich deposits. *Economic Geology*, 82. 1130-1141.
- Sun, S.S., McDonough, W.F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geological Society, London, Special Publications*, 42, 313-345.
- Sung, Y.H., Brugger, J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Nugus, M. 2009. Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia. *Mineralium Deposita*, 44, 765-791. doi: 10.1007/s00126-009-0244-4
- Taylor, H.P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic geology*, 69, 843-883.
- Thomas, N.A. 1967. Carta geológica de Chile: Cuadrángulo Mamiña, Provincia de Tarapacá: Instituto de Investigaciones Geológicas de Chile, carta 17, escala 1:50,000, pp, 49.
- Tomlinson, A.J., Blanco, N., 1997. Structural evolution and displacement history of the West Fault System, Precordillera, Chile: Part 2, postmineral history. In Congreso Geológico Chileno (Vol. 8, pp. 1878-1882).
- Tomlinson, A.J., Blanco, N., Makshev, V., Dilles, J.H., Grunder, A., Ladino, M. 2001. Geología de la Precordillera Andina de Quebrada Blanca-Chuquicamata, Regiones I y II (20°30'–22°30'S). Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN), Santiago, Chile, Informe Registrado IR-01-20, 20.

- Tosdal, R.M., Munizaga, F. 2003. Lead sources in Mesozoic and Cenozoic Andean ore deposits, north-central Chile (30–34 S). *Mineralium Deposita*, 38, 234-250.
- Tosdal, R.M., Dilles, J.H., Cooke, D.R. 2009. From source to sinks in auriferous magmatic-hydrothermal porphyry and epithermal deposits. *Elements*, 5, 289-295.
- Townley, B.K., Godwin, C.I. 2001. Isotope characterization of lead in galena from ore deposits of the Aysén Region, southern Chile. *Mineralium Deposita*, 36, 45-57.
- Trincal, V., Lanari, P., Buatier, M., Lacroix, B., Charpentier, D., Labaume, P., Muñoz, M. 2015. Temperature micro-mapping in oscillatory-zoned chlorite: Application to study of a green-schist facies fault zone in the Pyrenean Axial Zone (Spain). *American Mineralogist*, 100, 2468-2483.
- Valverde-Vaquero, P. 2009. Método de datación U-Pb ID-TIMS en el laboratorio geocronológico del IGME (Tres Cantos). In *Comunicaciones VII Congreso Ibérico de Geoquímica* (758-65).
- Vassileva, R.D., Atanassova, R., Kouzmanov, K. 2014. Tennantite-tetrahedrite series from the Madan Pb-Zn deposits, Central Rhodopes, Bulgaria. *Mineralogy and Petrology*, 108, 515-531. doi: 10.1007/s00710-013-0316-0
- Vázquez, M., Nieto, F., Morata, D., Droguett, B., Carrillo-Rosua, F. J., Morales, S. 2014. Evolution of clay mineral assemblages in the Tinguiririca geothermal field, Andean Cordillera of central Chile: an XRD and HRTEM-AEM study. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 282, 43-59.
- Vidal, O., Parra, T., Trotet, F. 2001. A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100 to 600 °C, 1 to 25 kb range. *American Journal of Science*. 301, 557-592.
- Vidal, O., Parra, T., Vieillard, P. 2005. Thermodynamic properties of the Tschermak solid solution in Fe-chlorite: Application to natural examples and possible role of oxidation. *American Mineralogist*, 90, 347-358.
- Vidal, O., De Andrade, V., Lewin, E., Muñoz, M., Parra, T., Pascarelli, S. 2006. P–T-deformation-Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping: application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt (Japan). *Journal of Metamorphic Geology*, 24, 669-683.
- Vidal, O., Lanari, P., Muñoz, M., Bourdelle, F., de Andrade, V. 2016. Temperature, pressure, oxygen activity conditions of chlorite formation. *Clay Minerals*. In press
- Víctor, P., Oncken, O., Glodny, J. 2004. Uplift of the western Altiplano plateau: Evidence from the Precordillera between 20° and 21°S (northern Chile). *Tectonics* 23, 4. doi: 10.1029/2003TC00151
- Vila, T., Sillitoe, R.H. 1991. Gold-rich porphyry systems in the Maricunga belt, northern Chile. *Economic Geology*, 86, 1238-1260
- Walshe, J.L. 1986. A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Economic Geology*, 81, 681-703.

- Warren, P.I. 2005. Geology, geochemistry, and genesis of the El Peñón epithermal Au-Ag deposit, northern Chile: Characteristics of a bonanza-grade deposit and techniques for exploration (Doctoral dissertation, ResearchSpace Auckland).
- Warren, I., Archibald, D.A., Simmons, S.F. 2008. Geochronology of epithermal Au-Ag mineralization, magmatic-hydrothermal alteration, and supergene weathering in the El Peñón district, northern Chile. *Economic Geology*, 103, 851-864.
- Wenxin L. 2001. Modeling description and spectroscopic evidence of surface acid-base properties of natural illites. *Water Research*, 35, 4111-4125
- Williams-Jones, A.E., Heinrich, C.A. 2005. 100th Anniversary special paper: vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 100, 1287-1312.
- Williams-Jones, A.E., Bowell, R.J., Migdisov, A.A. 2009. Gold in solution. *Elements*, 5, 281-287.
- Wilkinson, J.J. 2013. Triggers for the formation of porphyry ore deposits in magmatic arcs. *Nature Geoscience*, 6, 917-925.
- Winchester, J.A., Floyd, P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical geology*, 20, 325-343.
- Wörner, G., Seyfried, H. 2001. Reply to the Comment by M. García and G. Hérial on 'Geochronology (Ar-Ar, K-Ar and He-exposure ages) of Cenozoic magmatic rocks from northern Chile (18-22°S): implications for magmatism and tectonic evolution of the central Andes by Wörner et al. (2000). *Revista Geológica de Chile* 28, 131-137. doi: 10.4067/S0716-02082001000100009
- Xie, X., Byerly, G.R., Ferrell Jr, R.E. 1997. IIB trioctahedral chlorite from the Barberton greenstone belt: crystal structure and rock composition constraints with implications to geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 126, 275-291.
- Yardley, B.W. 2005. 100th Anniversary Special Paper: metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. *Economic Geology*, 100, 613-632.
- Zartman, R.E., Doe, B.R. 1981. Plumbotectonics, the model. *Tectonophysics*, 75, 135-162.
- Zeng, N., Izawa, E., Motomura, Y., Lai, L. 2000. Silver minerals and paragenesis in the Kangjiawan Pb-Zn-Ag-Au deposit of the Shuikoushan mineral district, Hunan Province, China. *The Canadian Mineralogist*, 38, 11-22.
- Zhong, R., Brugger, J., Chen, Y., Li, W. 2015. Contrasting regimes of Cu, Zn and Pb transport in ore-forming hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 395, 154-164.

***Páginas web:***

<http://www.businessreviewamericalatina.com/top10/1146/Los-10-mayores-productores-de-plata-listado-del-2014>

<https://www.royfinanzas.com/2015/03/infografia-fuentes-mineras-plata-mundo/>

<http://www.cochilco.cl/estadisticas/precio-metales.asp>

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silver/mcs-2015-silve.pdf>

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/mcs-2016-zinc.pdf>

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/mcs-2016-lead.pdf>

# ANEXOS

## *Material electrónico complementario*

El material electrónico complementario de esta Tesis Doctoral está disponible en el CD que acompaña al manuscrito o bien bajo petición al autor (dchinchilla@geo.ucm.es).

- *Anexo 1. Sulfuros - Estadio 1 (EPMA)*
- *Anexo 2. Sulfuros - Estadio 2 (EPMA)*
- *Anexo 3. Clorita - Estadio 2 (EPMA)*
- *Anexo 4. Sulfuros - Estadio 3 (EPMA)*
- *Anexo 5. Fases de Ag – Estadio 2-3 (EPMA)*
- *Anexo 6. Medidas de campo (Estaciones)*

# INDICE DE FIGURAS

---

<b>Fig. 1.1:</b> (a) Galería principal que intersecta las principales vetas mineralizadas, (b) Detalle actual de la antigua galería, ahora inundada, (c) Salida de una galería secundaria en la zona de la veta Catedral, (d) Salida de una galería secundaria en la zona de la veta Central.....	<b>14</b>
<b>Fig. 1.2:</b> Evolución de la producción (en miles de toneladas) de los 5 principales países productores de plata (México, Perú, China, Chile y Australia) desde el año 2003 al 2015.....	<b>15</b>
<b>Fig. 1.3:</b> Evolución diaria del precio de la plata entre los años 2007 y 2016 ( <a href="http://www.cochilco.cl">http://www.cochilco.cl</a> ).....	<b>16</b>
<b>Fig. 1.4:</b> Producción anual (en %) de zinc de los principales países productores en el año 2015.....	<b>17</b>
<b>Fig. 1.5</b> Evolución diaria del precio del zinc entre los años 2007 y 2016 ( <a href="http://www.cochilco.cl">http://www.cochilco.cl</a> ).....	<b>17</b>
<b>Fig. 1.6:</b> Producción anual (en %) de plomo de los principales países productores en el año 2015.....	<b>18</b>
<b>Fig. 1.7:</b> Evolución del precio del plomo entre los años 2007 y 2016 ( <a href="http://www.cochilco.cl">http://www.cochilco.cl</a> ).....	<b>19</b>
<b>Fig. 2.1:</b> Esquema general de un borde de subducción bajo placa continental donde se representa la zona MASH, con fusión cortical, así como el emplazamiento de los magmas en la corteza superior y su relación con los yacimientos de tipo pórfidos y epitermal (tomado de <i>Richards, 2011</i> ).....	<b>25</b>
<b>Fig. 2.2:</b> Diagrama comparativo (no a escala) de la estructura, alteraciones, temperaturas, pH, tipos de fluidos y reacciones involucradas en la formación de los distintos tipos de yacimientos epitermales y su relación con los yacimientos de pórfidos de Cu (tomado de <i>Camprubi &amp; Albinson 2006</i> ).....	<b>28</b>
<b>Fig. 2.3:</b> Principales cinturones metalogénicos en la cordillera de los Andes (modificado de <i>Oyarzún, 2000</i> ). Dentro del rectángulo superpuesto al mapa se señala la sección de los Andes Centrales que aparece aumentada en la <b>figura. 2.4</b> .....	<b>29</b>
<b>Fig. 2.4:</b> Mapa esquemático de los Andes Centrales mostrando la disposición de los cinco cinturones metalogénicos y la localización de los principales yacimientos, incluyendo la ubicación del yacimiento de Patricia (Proyecto Paguanta), objeto de la presente Tesis Doctoral (modificado de <i>Camus &amp; Dilles, 2001</i> ).....	<b>31</b>
<b>Fig. 2.5:</b> Mapa simplificado de la intensidad del campo magnético total en el Norte de Chile y representación del sistema de fallas de Domeyko (tomado de <i>Behn et al., 2001</i> ).....	<b>33</b>

<b>Fig. 2.6:</b> Mapa de las principales provincias metalogénicas de Bolivia con la ubicación del cinturón polimetálico (la franja verde situada más occidental de Bolivia) y del cinturón metalogénico de Sn (franja naranja) (tomado de <i>Arce-Burgoa &amp; Goldfarb, 2009</i> ).....	<b>35</b>
<b>Fig. 2.7:</b> Representación gráfica de los diferentes ambientes de formación de depósitos epitermales asociados a arcos volcánicos de naturaleza calcoalcalina en México (tomado de <i>Camprubi &amp; Albinson, 2007</i> ).....	<b>37</b>
<b>Fig. 3.1:</b> Mapa esquemático con la ubicación de los sondeos muestreados (en azul las secciones muestreadas a lo largo de cada sondeo). Los sondeos están en su mayoría concentrados en la veta Catedral y se realizaron con una inclinación entre 40 y 60° hacia el S.....	<b>42</b>
<b>Fig. 3.2:</b> Localización de las muestras seleccionadas para la geoquímica de roca total. Todas, a excepción de la muestra G1.8 que corresponde a una muestra de sondeos, son muestras tomadas en superficie.....	<b>44</b>
<b>Fig. 3.3:</b> Platina Linkam (THMS600) montada en un microscopio Olympus BX-51 del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid.....	<b>48</b>
<b>Fig. 3.4:</b> (a) Espectrómetro Raman modelo Jobin Yvon LabRAM-HR800 y b) Sistema de ablación láser modelo GeoLasPro Excimer con un equipo Agilent 7500ce ICPMS acoplado, ambos en el Fluids Laboratory de Virginia Tech University, Blacksburg (EEUU).....	<b>49</b>
<b>Fig. 3.5:</b> Valores del estándar NBS 981 empleados para la corrección de los valores obtenidos en los análisis isotópicos de Pb.....	<b>51</b>
<b>Fig. 3.6:</b> Representación gráfica de las edades U-Pb en un diagrama de concordia y las causas de discordia de edades de circonio en el sistema U-Pb. Punto rojo = punto concordante (edades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ , $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ y $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ coincidentes). Izquierda: discordia causada por pérdida de plomo (puntos discordantes en color morado); derecha: discordia causada por mezcla de edades (punto rojo corresponde al núcleo antiguo heredado y punto azul corresponde al borde de circonio joven o crecimientos nuevo de circonio) ( <i>tomado de Schoene et al. 2014</i> ).....	<b>54</b>
<b>Fig. 3.7:</b> Resultados del laboratorio IGME con la solución artificial 500 Ma Earthtime: (a) pico $^{205}\text{Pb}-^{233}\text{U}-^{235}\text{U}$ (BSU-1B) y (b) pico $^{208}\text{Pb}-^{235}\text{U}$ después de la recalibración.....	<b>55</b>
<b>Fig. 4.1:</b> Mapa con la localización geográfica del Proyecto Minero de Paguanta en la Región de Tarapacá (Región I) al NE de Chile (Modificado de <i>Pinto et al., 2006</i> ).....	<b>61</b>
<b>Fig. 4.2:</b> (a) Localización del Proyecto Minero Paguanta en el extremo norte del Cinturón Oligoceno de pórfidos de Cu. El Proyecto se sitúa sobre la traza del sistema de fallas de Domeyko (SFD), un importante sistema de fallas de orientación N-S paralelo a la fosa de subducción andina, (b) Mapa geológico regional con las	

principales unidades litológicas y la ubicación de los principales yacimientos/ prospectos. También se muestra la estructura de la parte norte del SFD en las proximidades del yacimiento de Patricia (Modificado de *Bouzari & Clark, 2002*). (\*Posible correlación con las unidades citadas).....62

**Fig. 4.3:** Foto aérea del Proyecto Minero Paguanta mostrando la posición de los tres principales prospectos (Patricia, Doris y La Rosa) y la traza de las unidades litológicas y estructuras tectónicas más importantes. Las letras (a, b, c) y las flechas indican la orientación de las imágenes que se muestran en la fig. 4.5.....65

**Fig. 4.4:** Mapa geológico simplificado mostrando la distribución de litologías en la zona del Proyecto Minero Paguanta, la ubicación de las tres principales zonas prospectivas (Patricia, Doris, La Rosa) y las principales estructuras tectónicas.....66

**Fig. 4.5:** (a) Vista general de la UMD. Es de destacar la orientación subvertical de las lutitas y las areniscas a muro, y el paquete de cuarcitas situado a techo, (b) Vista panorámica de la UVS plegada y la Ig1 la cual se dispone subhorizontal y discordante sobre la UVS, (c) Vista panorámica del área de Paguanta mostrando la UVS, la Ig1 y la Ig 2, ésta última rellenando paleorelieves. ....67

**Fig. 4.6:** Representación de las muestras analizadas en el diagrama TAS que enfrenta el contenido en álcalis ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ , % en peso) frente al contenido en  $\text{SiO}_2$ , % en peso. Los campos composicionales son los de *Cox et al. (1979)*.....70

**Fig. 4.7:** Representación de las muestras analizadas sobre los campos composicionales definidos en el diagrama de *Winchester & Floyd (1977)* que enfrenta la relación Zr/Ti frente a la relación Nb/Y.....71

**Fig. 4.8:** a) Diagrama de REE normalizado a los valores de la condrita C1 de *McDonough & Sun (1995)*, y b) diagrama multielemental de elementos traza (incluyendo LILE y HFSE) normalizado a los valores del mando primitivo de *Sun & McDonough (1989)* de las diferentes unidades litológicas presentes en el área de Paguanta (UVS, Ig1 e Ig2).....72

**Fig. 4.9:** Fotografía de microscopio óptico mostrando los circones seleccionados de la muestra G-4, pertenecientes a la unidad volcano-sedimentaria.....73

**Fig. 4.10:** Diagramas de concordia obtenidos mediante la técnica de ID-TIMS para las muestras. (a) Unidad Volcano-sedimentaria y (b) Unidad ignimbrítica 1. Z representa las fracciones de circón analizadas en cada una de las muestras.....75

**Fig. 4.11** (a) Pliegues isoclinales en las cuarcitas de la unidad marino-detrítica, (b) Vista general del área de Patricia con las vetas mineralizadas encajadas en la UVS y la unidad Ig1 situada de manera discordante sobre esta, (c) Unidad Ig2 situada de manera discordante sobre la UVS, (d) Brecha poligénica no consolidada (Pol), situada de manera discordante sobre la UVS en el área de Patricia.....78

<b>Fig. 4.12:</b> Prospecto de Doris: (a) Sección de un sondeo con brechas rellenas de Cu nativo y carbonatos (cb), (b) Exposición en superficie de minerales secundarios de Cu, fundamentalmente malaquita y crisocola, tapizando fracturas.....	<b>79</b>
<b>Fig. 4.13:</b> Prospecto de La Rosa: (a) Coloración amarilla de las rocas volcánicas en el área de La Rosa, típica de alteración argílica, (b) Presencia de fracturas rellenas con minerales de alteración fundamentalmente argílica y (c) Sección de un sondeo donde se observa el alto grado de alteración y gosanización presente en las rocas volcánicas.....	<b>80</b>
<b>Fig. 4.14:</b> Mapa de anomalías geofísicas y electromagnéticas del Proyecto Minero Paguanta donde se observan las anomalías asociadas a los prospectos de Patricia y La Rosa ( <i>tomado de Herencia Resources, www.herenciaresources.com</i> ).....	<b>81</b>
<b>Fig. 5.1:</b> Corte esquemático transversal B-B' (indicado en la figura 5.1) mostrando la disposición en profundidad de las diferentes vetas que comprenden la mineralización de Zn-Pb-Ag de Patricia. Tanto el límite de oxidación como la extensión en profundidad de vetas se han establecido conforme a la información obtenida de los diferentes sondeos realizados por la compañía minera. La geometría rectilínea de los límites de los cuerpos mineralizados está basada en criterios económicos y representa zonas con leyes superiores al 1% de Zn y/o Pb (Modificado de <i>www.herenciaresources.com</i> ).....	<b>86</b>
<b>Fig. 5.2:</b> Mapa geológico detallado y sección transversal (A-A') del yacimiento de Patricia. En el lado derecho del mapa se muestran 3 gráficos (diagramas de polos y de rosas), con medidas de estratificación de la unidad volcano-sedimentaria y medidas de las fracturas del stockwork (bloque oriental). Además, en el mapa se representan las orientaciones y buzamientos de la So medidas en el área de Patricia. La sección transversal B-B' está representada en la fig. 5.1.....	<b>87</b>
<b>Fig. 5.3:</b> (a) Imagen de la ubicación del yacimiento de Patricia (recuadro amarillo) dentro del área del Proyecto Minero Paguanta mostrando la orientación de la imagen de la figura 5.3b, (b) Imagen de satélite de Patricia donde se observa la traza de la falla inversa (color naranja) que divide al depósito en dos bloques, oriental y occidental. Además, se ha señalado la posición desde donde está tomada la imagen de la <b>figura 5.4</b> .....	<b>89</b>
<b>Fig. 5.4:</b> Fotografía mostrando la falla inversa que divide el depósito en bloque oriental (levantado) y occidental. En el bloque oriental se han dibujado dos ejemplos de estructuras sigmoidales de desgarre sinistral.....	<b>90</b>
<b>Fig. 5.5:</b> Detalle del escarpe principal de una de las fallas de orientación NNO que divide el yacimiento de Patricia en dos bloques (oriental y occidental). En el plano de falla se observan estrías subverticales y escalones de falla que indican un movimiento inverso de la falla.....	<b>91</b>

- Fig. 5.6:** Detalle de las vetas mineralizadas en el bloque oriental. (a) Rocas silicificadas y stockwork en el área de la veta Catedral. Obsérvese la abundante presencia de vetillas oxidadas (b) Detalle de una veta oxidada rellena de cuarzo y óxidos de Fe y Mn en el área de veta Catedral, (c) Detalle de las texturas vuggy silica observadas en algunas áreas del stockwork (d) Túnel secundario de las antiguas labores mineras con presencia de rocas volcánicas con alteración argílica.....**92**
- Fig. 5.7:** Detalle de las vetas mineralizadas en el bloque occidental donde se observan vetas rellenas con minerales típicos de alteración argílica, sin mineralización de sulfuros, encajados en la UVS.....**93**
- Fig.5.8:** Aspecto en superficie de la intensa alteración argílica en el área de la veta Central en el bloque occidental del yacimiento.....**94**
- Fig. 5.9:** Sílice criptocristalina localizada *in situ* en la superficie de las vetas en el bloque occidental.....**94**
- Fig. 5.10:** Jasperoides localizados *in situ* en la superficie de las vetas en el bloque occidental.....**95**
- Fig. 5.11:** Secciones de diferentes sondeos mostrando la unidad volcano-sedimentaria donde encajan las vetas mineralizadas: (a-d) brechas andesíticas, (e-f) tobas andesíticas.....**96**
- Fig. 5.12:** Fotografías de microscopio óptico de luz transmitida (nicoses paralelos) de muestras de la UVS: (a y b) Muestras afectadas por alteración clorítica (colores marrones verdosos) que conservan parcialmente la textura ígnea de la roca volcánica. Se observan relictos de plagioclasas pseudomorfizadas y pirita diseminada (c) Veta con salbandas de alteración compuestas por sericita y clorita y (d) Muestra donde se observa la transición entre una zona afectada por un grado menor de alteración con relictos de fenocristales (a la derecha),n con otra completamente alterada donde no se reconoce ninguna textural original (a la izquierda).....**98**
- Fig. 5.13:** (a) Fotografía de microscopio óptico de luz transmitida, con nicoses paralelos, de una muestra con clorita (granos verdosos) y cristales euhedrales/subhedrales diseminados de pirita, (b) Microfotografía de SEM de electrones retrodispersados mostrando la alteración clorítica, (c) Fotografía de microscopio óptico de luz transmitida, con nicoses paralelos, mostrando la alteración sericítica y clorítica, (d) Microfotografía de SEM de electrones retrodispersados de la alteración sericítica, (e) Fotografía de microscopio óptico de luz transmitid, con nicoses cruzados, mostrando una fina veta de kutnohorita que intersecta la UVS, (f) Microfotografía de SEM de electrones retrodispersados mostrando la kutnohorita. ....**99**
- Fig. 5.14:** Difractogramas de polvo no orientado con la composición de la mineralogía representativa observada en las salbandas de las vetas mineralizadas de Patricia.....**101**
- Fig. 5.15:** Diferentes secciones de sondeos mostrando los distintos tipos de vetas mineralizadas observadas en Patricia;(a) brechas de esfalerita y galena, cementadas por cuarzo y arsenopirita, (b) vetas simétricas con bandas

de cuarzo y sulfuros en la parte central, (c) vetas finas de pirita y esfalerita, (d) vetas finas de cuarzo y pirita  $\pm$  arsenopirita y (e) vetas finas y asimétricas con una banda de sulfuros, cuarzo y arsenopirita.....103

**Fig. 5.16:** Fotografía de una muestra de mano de los sulfuros masivos hallados en la escombrera del yacimiento, provenientes de las antiguas labores mineras.....104

**Fig. 5.17:** Secuencia paragenética identificada en el yacimiento de Patricia.....105

**Fig. 5.18:** Fotografía de una lámina transparente pulida representativa del estadio 1. En ella se muestra la disposición de la  $Py_1 \pm Apy_1$  en los bordes de la veta, seguido de la banda de  $Qz_1$ .....106

**Fig. 5.19:** Minerales del estadio 1: (a)  $Py_1$  subeuhedral en el borde de la veta mineralizada con la roca de caja, (b)  $Py_1$  subeuhedral en la parte central de la veta, (c) Grano de  $Py_1$  reemplazado por galena y esfalerita, (d y e) Granos subeuhedrales de  $Py_1$  con zonado composicional donde se aprecian las bandas ricas en As (tonos claros), (f) Típica textura en "peine" del cuarzo ( $Qz_1$ ), (g) Granos euhedrales de  $Py_1$  y  $Apy_1$ , (h) grano idiomorfo de  $Apy_1$  con bandas ricas en Sb. ....107

**Fig. 5.20:** Diagramas binario de correlación As vs Fe (a) y As vs S (b), de cristales zonados de pirita. (c) Diagramas binarios de correlación Sb vs S, y (d) Sb vs Fe, de cristales de arsenopirita del estadio 1.....108

**Fig. 5.21:** Fotografía de una lámina transparente pulida representativa del estadio 2. En ella se muestra la disposición de la  $Sp_{2A}$  (subestadio 2A) y la  $Sp_{2B}$  (subestadio 2B) en el centro de una veta simétrica con bandas de  $Qz_1$  a ambos lados. ....110

**Fig. 5.22:** Grano de esfalerita zonada,  $Sp_{2A}$ , con un gráfico composicional asociado mostrando la concentración de Fe (% en peso) de las diferentes bandas del cristal. La línea rectilínea discontinua superpuesta a la fotografía indica la traza de los análisis realizados mediante microsonda electrónica.....111

**Fig. 5.23:** Fotografías de microscopio óptico de las fases minerales principales del estadio 2: a) típica textura de la esfalerita  $Sp_{2B}$  en relación con la calcopirita, galena, pirrotina y freibergita, (b) granos de calcopirita y pirrotina como inclusiones en la  $Sp_{2B}$  (c) Fotografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) en secundarios mostrando granos de galena y freibergita entre cristales de  $Sp_{2B}$ .....113

**Fig. 5.24:** Diagramas de correlación entre diferentes elementos (en % en peso) de esfalerita: a) Cd vs. Fe; b) Cd vs. Zn, y de galena: c) Sb vs. Pb; d) Sb vs. S, del estadio 2.....114

**Fig. 5.25:** Fotografías de detalle de láminas transparentes pulidas: (a-b) Cristales de clorita masiva formados con posterioridad al  $Qz_1$  y de manera coetánea al  $Qz_2$  y  $Sp_{2A}$ , (c) Clorita masiva formando bandas alternantes con  $Sp_{2A}$ , (d) Fotografía de microscopio óptico con luz transmitida y un polarizador donde se observa que la clorita radiada se ha formado con posterioridad a la clorita masiva.....115

- Fig. 5.26:** Imágenes de microsonda electrónica tomadas con electrones retrodispersados: (a) Textura general de la clorita masiva donde se aprecian cristales con tonos más claros y otros más oscuros debido a variaciones de FeO, (b) Detalle de los cristales fibrosos de la clorita masiva, (c y d) Zonados composicionales concéntricos de tipo oscilatorio en agregados fibroso-radiados de clorita. ....116
- Fig. 5.27:** Diagrama de clasificación de las clorita masivas y las cloritas radiadas según la relación Fe/ (Fe+Mg) vs .AlIV.....117
- Fig. 5.28:** Diagramas de correlación, en % en peso, entre a) MnO vs. MgO y b) MnO + MgO vs. FeO, de cloritas (masivas y radiadas) presentes en el estadio 2 de las vetas mineralizadas de Patricia.....118
- Fig. 5.29:** Mapas composicionales de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO y MgO obtenidos mediante microsonda electrónica en una clorita radiada representativa de las vetas mineralizadas de Patricia.....119
- Fig. 5.30:** Fotografía de una lámina transparente pulida representativa del estadio 3. En ella se muestran como Qz3 y Apy3 se encuentran cementado las brechas de sulfuros del estadio 2.....121
- Fig. 5.31:** Fases minerales del estadio 3: (a) Detalle de una sección delgada mostrando la textura brechificada de los sulfuros del estadio 2, cementados por Qz3 y Apy3, (b) Textura en mosaico del Qz3, (c) Grano de Apy3 con un núcleo rico en Sb y un zonado composicional concentrico paralelo a los bordes de grano, (d) Agregado de Py3 cortando una veta de Gn2B (e) Detalle de una lámina transparente pulida con dos finas vetas formadas por Py3 y Sp3, (f) Detalle de cristales zonados de Sp3 de una de las dos vetas mostradas en la imagen (e), (g) sulfosales de Pb-Sb (jamesonita) incluidos dentro de una sulfosal de plata (freibergita), (h) Veta de espesor milimétrico de Kut cortando a Qz3 y a esfalerita y galena del estadio2. ....123
- Fig. 5.32:** Diagrama binario de correlación Sb vs S (a) y Sb vs Fe (b) de cristales zonados de arsenopirita del estadio 3. (c) Diagrama binario de correlación As vs S de cristales de pirita del estadio 3. ....125
- Fig 5.33:** Fotografías de SEM que muestran la distribución más común de freibergita en la mineralización de Patricia. Como se observa, los granos de freibergita son principalmente de ~30 μm y están como inclusiones dentro de galena (Gn2B) en contacto con esfalerita (Sp2A-2B).....126
- Fig. 5.34:** Imágenes de microsonda electrónica, con electrones retrodispersados, de granos de freibergita de tamaños superiores a 100 μm: (a) Freibergita asociada con calcopirita entre granos de esfalerita y kutnohorita, (b) Freibergita dentro de galena y asociada kutnohorita, (c) Freibergita asociada a calcopirita y galena entre granos de esfalerita y arsenopirita y (d) Freibergita intercrecida con calcopirita en un hueco entre granos de Py1.....127

- Fig. 5.35:** Diagrama de correlación de los contenidos de Ag y Cu (en apfu: átomos por fórmula unidad) de cristales individuales de freibergita.....**130**
- Fig. 5.36:** Diagrama triangular de sulfosales de  $Ag_2S+CuS+(Sb_2S_3+As_2S_3)$  donde se han representado con diferentes colores las distintas fase de Ag (freibergita, polibasita, estefanita, pirargirita y acantita) identificadas en la mineralización de Patricia. Como referencia, se ha representado mediante una flecha discontinua el rango composicional de la soluciones solidas de la freibergita (entre argentotetraedrita y tetraedrita), y de la polibasita. Además, en la parte inferior de ha representado mediante un diagrama triangular invertido ( $PbS+ Ag_2S+(Sb_2S_3+As_2S_3)$ ) a la sulfosales boulangenrita, jamesonita y freieslebenita.....**131**
- Fig. 5.37:** Imágenes de microsonda electrónica tomadas mediante electrones retrodispersados: (a) Cristales alargados de polibasita rellenando fracturas en Gn2B, (b) Pirargirita y freibergita dentro de Gn3, y asociados a Kut, (c) Freieslebenita dentro Gn2B, (d) Pequeño grano de acantita y freibergita dentro de Gn3 en una matriz de Kut, (e) Boulangerita y freibergita dentro de Gn2B, (f) Granos de jamesonita como inclusiones en freibergita, la cual, está asociada a Gn2B que está entre cristales de Sp2A. ....**132**
- Fig. 5.38:** Matriz de dispersión de los dos grupos de elementos (grupos de Ag y Au) con correlaciones positivas calculadas a partir de la composición de roca total de las vetas mineralizadas. Los paneles inferiores contienen el diagrama de dispersión de cada par de elementos, el modelo de la regresión lineal robusta (rojo) y la línea Tukey (verde). Los paneles superiores contienen el coeficiente r cuadrado y el nivel de significación de la regresión lineal robusta (\*\*\*) = 0,999; \*\* = 0,99; \* = 0,95; · = 0,90). Las unidades están en ppm a excepción de Au que está en ppb.....**135**
- Fig. 5.39:** Microfotografías de microscopio óptico con nicoles cruzados mostrando cristales de cuarzo con texturas en peine donde se han estudiado las FIAs de inclusiones primarias.....**136**
- Fig. 5.40:** Microfotografías de microscopio óptico mostrando un grupo de inclusiones fluidas primarias en una banda de crecimiento de un cristal de Qz1.....**135**
- Fig. 5.41:** Microfotografías de microscopio óptico de inclusiones fluidas en el Qz1: (a) Detalle de una inclusión primaria con un cristal atrapado, probablemente illita y (b) Lineación de FIAs de inclusiones fluidas secundarias atravesando cristales de Qz1.....**138**
- Fig. 5.42:** (a y b) Microfotografías de microscopio óptico mostrando FIAs de inclusiones fluidas primarias en Sp2A localizadas a lo largo de bandas de crecimiento. P = inclusión fluida primaria.....**140**
- Fig. 5.43:** Microfotografías de microscopio óptico de inclusiones fluidas en la Sp2A y Sp2B: (a) FIA de inclusiones fluidas secundarias en Sp2A, atravesando las caras de crecimiento del mineral y (b) FIA de inclusiones primarias en Sp2B asociadas a inclusiones de calcopirita (Ccp).....**141**

<b>Fig. 5.44:</b> Microfotografías de microscopio óptico donde se observan cristales de Qz3 con textura en mosaico, en donde se han estudiado las FIAs del estadio 3.....	<b>142</b>
<b>Fig. 5.45:</b> Microfotografías de microscopio óptico mostrando: (a) FIAs de inclusiones fluidas primarias muy oscuras y que están distribuidas a lo largo de las bandas de crecimiento en un cristal de Qz3 y (b) Grupos individuales de inclusiones fluidas primarias en Qz3.....	<b>143</b>
<b>Fig. 5.46:</b> Microfotografías de microscopio óptico mostrando varias fracturas rellenas de FIAs de inclusiones fluidas secundarias en el Qz3.....	<b>144</b>
<b>Fig. 5.47:</b> Diagrama mostrando los rangos de temperatura de homogenización y salinidad medidos en cada FIA, según el tipo de inclusión (P= primarias; S= secundarias) y el estadio de mineralización al que pertenecen. Las barras representan los valores máximos y mínimos de cada FIA.....	<b>145</b>
<b>Fig. 5.48:</b> Histogramas de frecuencias mostrando los valores de las temperaturas de homogeneización (°C) y salinidad (% eq. NaCl) de las inclusiones fluidas divididas por tipo y estadio de mineralización (P = primarias; S= secundarias) (*rango de frecuencias).....	<b>146</b>
<b>Fig. 5.49:</b> Espectro representativo obtenido mediante LA-ICP-MS mostrando la abundancia de una serie de elementos en una inclusión fluida primaria de un cristal de Qz1.....	<b>147</b>
<b>Fig. 5.50:</b> Espectro representativo obtenido mediante LA-ICP-MS mostrando la abundancia de una serie de elementos en dos inclusiones fluidas primarias de un cristal de Sp2A. Se observa también un aumento en el contenido de Cu inmediatamente después de abrir la segunda inclusión, pudiendo estar indicando la presencia de calcopirita rodeando a la inclusión o en el interior de la misma.....	<b>147</b>
<b>Fig. 5.51 (arriba):</b> Matriz de correlación entre el contenido (en ppm) de Na, K, Ca, Al y Fe, y los valores de salinidad (% eq. NaCl) estimados en las inclusiones fluidas primarias de Qz1.....	<b>151</b>
<b>Fig. 5.52 (abajo):</b> Diagrama de correlación entre el contenido (en ppm) de los elementos B, Na, K, Ca, $\Sigma$ Na+K+Ca y Si, con los valores de salinidad (% eq. NaCl) estimados en las inclusiones fluidas primarias de Sp2A y Sp2B.....	<b>151</b>
<b>Fig. 5.53:</b> (a) Espectro de Raman obtenido por Wenxin (2001) para la illita, (b) espectro Raman obtenido al analizar una inclusión primaria de cuarzo del estadio 1 (Qz1) de la mineralización de Patricia.....	<b>152</b>
<b>Fig. 5.54:</b> Mapas de distribución de temperaturas calculadas por el método de <i>Lanari et al., 2014</i> , izquierda, y <i>Bourdelle et al., 2013</i> , derecha, para una clorita radiada.....	<b>155</b>

- Fig. 5.55:** Diagrama binario entre las relaciones molares  $Ag/(Ag+Cu)$  y  $Zn/(Zn+Fe)$  de la freibergita de la mineralización de Patricia en comparación con la solubilidad máxima de Ag en freibergita en el sistema  $Ag_2S-Cu_2S-ZnS-FeS-Sb_2S_3$  a 170, 200, 250, 300 y 400°C (freibergita en equilibrio con pirargirita, Prg, esfalerita, Sph, y miargirita, Mia) (*modificado de Sack, 2005*).....**156**
- Fig. 6.1:** (a) Fotografía de afloramiento del área de stockwork en el área de la veta Catedral donde aparecen las tres principales direcciones de fracturas identificadas (E-O, NE y NO) (líneas blancas) (b) bloque-diagrama idealizado mostrando las tres principales direcciones de fracturas (E-O, NE y NO) y las estructuras sigmoidales presentes en el stockwork de la veta Catedral (bloque oriental).....**164**
- Fig. 6.2:** Representación gráfica del vector extensional orientado N-S ( $\sigma_3$ ) del elipsoide de deformación en el momento de la formación de las vetas mineralizadas de Patricia.....**165**
- Fig. 6.3:** Estructuras sigmoidales sinistralas con fracturas extensionales observadas en afloramientos de la unidad volcano-sedimentaria. Estos sigmoides veces se encuentran (a) rellenos por minerales como cuarzo y carbonatos de Mn o (b) sin rellenar.....**165**
- Fig. 6.4:** Modelo idealizado destacando el posible marco estructural 2D durante la mineralización en el área de Patricia. En (A) se ha representado la posible ubicación de las vetas mineralizadas dentro de una estructura de pull-apart mayor formada entre dos fallas de desgarre sinistralas de orientación N-S. En (B) se observa la posición actual E-O de las vetas mineralizadas del área de Patricia dentro de un bloque formado entre dos fallas de desgarre de orientación NO. Las flechas amarillas indican la dirección del vector extensional ( $\sigma_3$ ).....**166**
- Fig. 6.5:** Representación de las leyes medias de  $Pb+Zn$ ,  $Au(x100)$  y  $Ag(x100)$  obtenidas en Patricia y proyectadas sobre el diagrama ternario de Albinson et al. (2001). En este diagrama aparecen representados multitud de yacimientos de México, divididos según su estado de sulfuración (intermedia y baja), y valores de salinidad máximos (wt % equiv. NaCl).....**173**
- Fig. 6.6:** Diagrama binario entre las relaciones molares  $Ag/(Ag+Cu)$  y  $Zn/(Zn+Fe)$  de la freibergita de la mineralización de Patricia en comparación con la solubilidad máxima de Ag en freibergita en el sistema  $Ag_2S-Cu_2S-ZnS-FeS-Sb_2S_3$  a 170, 200, 250, 300 y 400° C (freibergita en equilibrio con pirargirita, Prg, esfalerita Sph, y miargirita Mia) *modificado de Sack,2005*). Las dos zonas sombreadas, A y B, delimitan las áreas con el mayor número de análisis de freibergita por debajo de la isoterma de 230°C. El área más oscura (B) delimita una zona de mayor concentración de análisis de freibergita por debajo de la isoterma de 170°C. Se muestra también mediante una barra negra el rango de temperaturas de homogeneización (Th) estimadas en las FIAs de la esfalerita del subestadio 2B.....**178**
- Fig. 6.7:** Gráfico que muestra todos los rangos de temperatura obtenidos mediante diferentes metodologías. Las barras azules indican los datos de temperatura estimados mediante las inclusiones fluidas de los tres estadios de

mineralización. En el estadio 2A, aparecen los datos calculados mediante la geotermometría de la clorita (color naranja). En el estadio 2B, se ilustran los datos estimados mediante la geotermometría de las sulfosales de Ag (color verde).....179

**Fig. 6.8:** Diagrama con los rangos de temperatura de homogenización y de salinidad observada en las FIAs de la mineralización de Patricia. Cada punto corresponde a la temperatura de homogeneización y la salinidad promedio para cada FIA estudiada, y las barras de error representan los valores máximos y mínimos de cada FIA. En la esquina inferior derecha se ha representado la posible trayectoria de los fluidos mineralizadores en Patricia. (n) Número de inclusiones fluidas en cada FIA.....181

**Fig. 6.9:** Diagrama  $\delta^{18}\text{O}$  vs  $\delta\text{D}$  con la representación de las composiciones isotópicas del fluido en equilibrio con la clorita de las vetas mineralizadas de Patricia. Se incluyen las composiciones isotópicas de fluidos en equilibrio con clorita y sericita de otros depósitos (yacimiento polimetálico de Quenamari, Perú, *Corthay et al., 2014*, y los yacimientos de tipo pórfido de Cu de El Salvador, Chile, *Sheppard & Gustafson, 1976* y Pebble, USA, *Gregory, 2017*). Bajo el gráfico se ha añadido un cuadro con las composiciones isotópicas estimadas de  $\delta^{18}\text{O}$  del fluido en equilibrio con cuarzo de Patricia (Pat) y de los yacimientos de Cerro de Pasco (C. Pasco, Perú) y El Dorado (Chile; *Carrillo-Rosúa et al., 2008*). SMOW: *Standard Mean Ocean Water* (*Taylor, 1974; Sheppard, 1986; Ohmoto, 1986; Hoefs, 2009*).....182

**Fig. 6.10:** Diagrama de la actividad de azufre en relación a la actividad de oxígeno para  $\text{pH} = 5.4$  en equilibrio con sericita y temperaturas de  $250^\circ\text{C}$ , donde se han representado la comparación de esfalerita (% mol FeS) del yacimiento de Patricia. Las líneas de color muestran las 3 generaciones de esfalerita (Sp2A, Sp2B y Sp3) observadas (modificado de *Barton et al., 1977*).....185

**Fig. 6.11:** Evolución en la clasificación de los yacimientos epitermales (tomada de *Sillitoe & Hedenquist, 2003*).....186

**Fig. 6.12:** Diagrama  $f\text{S}_2$  vs. T mostrando la evolución estimada de los fluidos hidrotermales en la mineralización de Zn-Pb-Ag de Patricia durante los 3 estadios de mineralización en: (1) estadio 1, (2a y 2b) estadio 2 (estadio de mineralización principal: esfalerita + galena + calcopirita + sulfosales de Ag) y (3) estadio 3 según lo observado en la paragénesis mineral, estudios microtermométricos de las inclusiones fluidas y geotermometría de las fases de Ag. El diagrama muestra los estados de sulfuración relativa de los fluidos hidrotermales en mineralizaciones de pórfidos y epitermales (modificado a partir *Einaudi et al., 2003*). En líneas discontinuas de colores se han representado los límites de estabilidad de las fases de Ag y Pb definidos por *Jasinski (1983)*.....187

**Fig. 6.13:** Representación de las relaciones isotópicas: (a)  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  y (b)  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de muestras de galena del yacimiento de Patricia y de otros yacimientos de Chile (p. ej. El Bronce, El Indio, Condoríaco, Río Colorado, Yerbaloca, Las Galenas, Bellavistas, Mantos de Hornillosa y Manto de Patria, *Townley & Godwin, 2001; Tosdal & Munizaga, 2003*), según el modelo plumbotectónico de *Zartman & Doe (1981)*.....189

<b>Fig. 6.14:</b> Modelo simplificado, no a escala, para el estadio 1 de mineralización del yacimiento de Patricia.....	<b>191</b>
<b>Fig. 6.15:</b> Modelo simplificado, no a escala, para el estadio 2 o estadio de mineralización principal en el yacimiento de Patricia.....	<b>193</b>
<b>Fig. 6.16:</b> Modelo simplificado, no a escala, del estadio 3 de mineralización en el yacimiento de Patricia.....	<b>195</b>
<b>Fig. 6.17:</b> Modelo genético, no a escala, de la situación actual del sistema de vetas mineralizadas de Patricia.....	<b>196</b>
<b>Fig. 6.18:</b> Mapa esquemático mostrando la ubicación de los depósitos de tipo polimetálico (sulfuración intermedia), pórfidos de Cu, epitermales de baja/alta sulfuración, entre la latitud 5° S y 25° S, incluyendo la localización del yacimiento de Patricia, así como la distribución de los diferentes cinturones metalogénicos existentes. En línea discontinua roja se ha señalado la posible traza del cinturón polimetálico entre Perú y Bolivia, y la proximidad del depósito de Patricia en relación al mismo.....	<b>199</b>

# INDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 1.</b> Geoquímica de roca total de elementos mayores (% en peso) y trazas (ppm) de 9 muestras representativas de las principales unidades litológicas que aparecen en el área del Proyecto Minero Paguanta.....	<b>69</b>
<b>Tabla 2.</b> Tabla de geocronología U/Pb mostrando el peso, concentración, relación isotópica y edad aparente (Ma) de las diferentes fracciones analizadas en la unidad volcano-sedimentaria (G-4) y unidad ignimbrítica 1 (G-3), presentes en el área de Patricia.....	<b>74</b>
<b>Tabla 3.</b> Análisis representativos de microsonda electrónica de los minerales de alteración presentes en la UVS.....	<b>100</b>
<b>Tabla 4.</b> Estimación semicuantitativa de la mineralogía de la UVS a partir de difractogramas de polvo.....	<b>100</b>
<b>Tabla 5.</b> Análisis representativos de microsonda electrónica de cristales individuales de pirita y arsenopirita del estadio 1.....	<b>109</b>
<b>Tabla 6.</b> Análisis representativos de microsonda electrónica de los sulfuros mayoritarios en el estadio 2 (esfalerita, galena, calcopirita y pirrotina).....	<b>112</b>
<b>Tabla 7.</b> Análisis composicionales representativos de microsonda electrónica de cloritas masivas y radiadas presentes en el estadio 2 de las vetas mineralizadas de Patricia.....	<b>120</b>
<b>Tabla 8.</b> Análisis composicionales representativos (dato de EPMA en % en peso) de pirita, arsenopirita, esfalerita y galena del estadio 3 (Ver total de análisis en Anexo 4).....	<b>124</b>
<b>Tabla 9.</b> Análisis composicionales representativos de microsonda electrónica de freibergita. (Ver tabla completa en el Anexo 5).....	<b>128</b>
<b>Tabla 10.</b> Análisis composicionales representativos de microsonda electrónica de las fases de Ag más minoritarias (polibasita, pirargirita, estefanita, freieslebenita, acantita, boulangerita y jamesonita). (Ver tabla completa en el Anexo 5).....	<b>129</b>
<b>Tabla 11.</b> Análisis de roca total de las vetas mineralizadas del yacimiento de Patricia.....	<b>134</b>
<b>Tabla 12.</b> Resultados de microtermometría para cada grupo de inclusiones fluidas (FIA) en cuarzo y esfalerita de cada estadio de mineralización. *Profundidad de la muestra bajo la superficie topográfica actual. Salinidad calculada mediante la ecuación de <i>Bodnar (1993)</i> para el sistema NaCl-H <sub>2</sub> O. Presión de homogenización (Ph) calculada mediante la aplicación de las fórmulas de Bakker (Programa BULK: <i>Bakker, 2003</i> ).....	<b>145</b>
<b>Tabla 13.</b> Concentraciones absolutas (en ppm) de los elementos analizados mediante LA-ICP-MS en las inclusiones fluidas en cuarzo y esfalerita en cada estadio de mineralización.....	<b>148-149</b>
<b>Tabla 14.</b> Tabla resumen con los valores mínimos y máximos (expresados en ppm), obtenidos mediante LA-ICPMS en cada estadio de mineralización y según el tipo de inclusión (P = primaria, S = secundaria).....	<b>150</b>
<b>Tabla 15.</b> Temperaturas estimadas (valores máximos, mínimos y promedios) para las cloritas masivas y las cloritas radiadas (basado en <i>Bourdelle et al., (2013)</i> y <i>Lanari et al., (2014)</i> , <i>Vidal et al., (2006)</i> o <i>Inoue et al., (2010)</i> ).....	<b>155</b>
<b>Tabla 16:</b> Composición isotópica del S, expresada en $\delta^{34}\text{S}$ , de la pirita, esfalerita, galena y arsenopirita de los diferentes estadios de mineralización.....	<b>157</b>

<b>Tabla 17:</b> Relación isotópica $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para concentrados de galena del estadio 2B.....	<b>158</b>
<b>Tabla 18:</b> Datos de isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ en cuarzo del estadio 1 y estadio 3 de la mineralización de Patricia.....	<b>159</b>
<b>Tabla 19:</b> Datos de isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta\text{D}$ obtenidos para las cloritas situadas en el interior de las vetas mineralizadas del subestadio 2B. $\delta^{18}\text{O}$ (fluido) valores isotópicos calculados de O en el fluido para una temperatura mínima (min), máxima (max) y media (med).....	<b>160</b>
<b>Tabla 20.</b> Características de yacimientos polimetálicos en Chile, Perú, Bolivia y México. Abreviaturas de minerales.....	<b>170</b>
<b>Tabla 21.</b> Valor promedio (media), inferior y superior para el intervalo del 95 %, desviación típica, mínimos y máximos, de las temperaturas estimadas en cloritas masivas y radiadas con cada geotermómetro ( <i>Bourdelle et al., 2013, Lanari et al., 2014, Vidal et al., 2006, e Inoue et al., 2010</i> ). Se incluyen los valores de temperaturas de inclusiones fluidas secundarias en cuarzo (Qz1) del estadio 1 e inclusiones fluidas primarias en esfalerita (Sp2A) del estadio 2A, contemporáneas con la clorita.....	<b>176</b>
<b>Tabla 22.</b> Cálculos de profundidad teórica de ebullición para inclusiones fluidas representativas del yacimiento de Patricia.....	<b>184</b>

