

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

**Departamento de Ciencias de la Tierra**

**Investigaciones mineralógicas de muestras  
procedentes de campañas de exploración minera  
en Bolivia.**



**Jesús Castiella Buil**

**Trabajo de Fin de Grado 2017**

**Directora: María Isabel Fanlo González**

## **ÍNDICE**

<b>Abstract</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Planteamientos y objetivos</b>	<b>3</b>
<b>2. Metodología</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Trabajo de laboratorio</b>	<b>3</b>
<b>2.1.1. Preparación de muestras</b>	<b>3</b>
<b>2.1.2. Visu</b>	<b>4</b>
<b>2.1.3. Microscopía de polarización de luz reflejada y transmitida</b>	<b>4</b>
<b>2.1.4. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Búsqueda bibliográfica</b>	<b>5</b>
<b>3. Resultados</b>	<b>5</b>
<b>3.1. Proyecto “PO”</b>	<b>5</b>
<b>3.1.1. Mineralogía de la roca encajante</b>	<b>5</b>
<b>3.1.2. Mineralogía de la mineralización</b>	<b>6</b>
<b>3.2. Proyecto “SJ”</b>	<b>12</b>
<b>3.2.1. Mineralogía de la roca encajante</b>	<b>12</b>
<b>3.2.2. Mineralogía de la mineralización</b>	<b>13</b>
<b>4. Discusión</b>	<b>18</b>
<b>4.1. Secuencia paragenética</b>	<b>18</b>
<b>4.2. Temperaturas de formación</b>	<b>19</b>
<b>4.3. Clasificación de las mineralizaciones y su posible localización dentro del marco metalogénico de Bolivia.</b>	<b>20</b>
<b>4.4. Sugerencias para la exploración</b>	<b>22</b>
<b>5. Conclusions</b>	<b>23</b>
<b>6. Bibliografía</b>	<b>24</b>

## Abstract

The main goal of this work is to perform a mineralogical characterization of samples from two Bolivia's projects using the naked eye, optical microscopy and scanning electron microscopy (FESEM). From the data acquired, the possible paragenetic sequence will be obtained along with a plausible genetic model and the best exploration criteria for the type of mineralization suggested.

A total of eight samples have been received from two different exploration targets that are "SJ" and "PO". They show a multiepisodic character with three stages of mineralization. The first stage is characterized by propylitic, sericitic and silicification alteration of the host rock. The second stage is the most important from an economic point of view with the precipitation of the main economic minerals: sphalerite, galena, stannite and Ag and Pb sulfosalts. The freibergite geothermometer allows us to approach the crystallization temperature of stage 2 about 170°C. The mineral association and alteration types of the studied samples suggest vertical zonation within the deposits and they would be drawn from surface zones.

The studied mineralization can be classified as a polymetallic deposit of Ag-base metal Sn, belonging to the Central Andean tin belt, in the central part of the Eastern Cordillera, where hundreds of Sn-W-Ag deposits, many of which are world-class, define the province.

For further exploration of these projects it would be recommended to carry out a detailed mapping paying particular attention on known mineralization and hydrothermal alteration, sample collection and analysis of those elements that may be associated with the mineral deposit of interest (pathfinder elements). Subsequent underground exploration (drilling, and geophysical methods), will enable the geologists to undertake mineral deposit evaluation.

## 1. INTRODUCCIÓN

La extracción de los recursos minerales implica el desarrollo previo de un proyecto de exploración a partir del cual, y en función de los resultados que se obtengan, se realizará un proyecto de viabilidad económica en el que se describirán las etapas de trabajo necesarias para conseguir la explotación de una determinada reserva con el consiguiente beneficio económico. Algunos autores (Moon *et al.*, 2006) consideran 4 pasos clave para la exploración y la explotación de un depósito mineral:

1. Exploración mineral, para descubrir un depósito mineral
2. Estudio de viabilidad
3. Desarrollo de la mina, establecimiento de toda la infraestructura
4. Explotación, extracción de la mena

El papel del geólogo es clave en la primera, segunda y cuarta etapa, en cambio, la tercera suele recaer en los ingenieros de minas. Las compañías mineras necesitan invertir continuamente en nuevos proyectos de exploración ya que el descubrimiento de un yacimiento mineral puede traducirse en la ganancia de decenas o centenas de millones de euros, de ahí que

sea de suma importancia tener criterios efectivos para distinguir aquellos terrenos con un potencial significativo para alojar yacimientos.

En el año 2000, el CIM Standards (comité formado por investigadores del Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum) estableció una serie de definiciones y guías para la clasificación de los recursos y las reservas en función del conocimiento de información geológica sobre el depósito mineral, calidad y cantidad de datos, nivel de detalle de la información técnica y económica y de la interpretación de los datos y de la información obtenida. Tal y como se muestra en la figura 1, la fase de exploración incrementa el nivel de conocimiento geológico, consiguiendo que un recurso (depósito potencialmente aprovechable) pase a ser una reserva (depósito conocido e identificado, con beneficio económico). A su vez, los términos medido, indicado e inferido se utilizan para describir recursos minerales, mientras que los términos probado, probable y posible se usan para describir reservas.



**Figura 1.** Diagrama recursos-reservas en función de la información que se tenga de un depósito. (CIM definition standards, 2010)

Cuando una empresa minera decide que una determinada área es favorable para la exploración de recursos, el primer paso es la realización de catas y campañas de sondeos con una luz de malla suficientemente amplia. Una vez que se estudian las muestras obtenidas en estas primeras campañas, se decide si se continúa con la exploración y, por tanto, se va reduciendo la luz de malla de los sondeos, o se abandona y los estudios (y el capital) se dirigen hacia otras zonas potenciales.

En este trabajo nos vamos a centrar en esa primera etapa de exploración mineral, donde se intenta pasar de un recurso inferido a un recurso indicado. Posteriormente, cuando aumente el grado de conocimiento geológico y de los factores mineros, se podrá hablar de una reserva probable. Más concretamente, nos focalizaremos en las investigaciones mineralógicas básicas a partir de las muestras obtenidas en los sondeos de esas primeras campañas. Por lo general, las empresas mineras suelen contratar a consultorías especializadas, a las que les suministran una serie de muestras para que se realicen los estudios necesarios y determinen la asociación mineralógica presente, así como las proporciones de las diferentes menas, su composición química, tamaño de grano y texturas, junto con el tipo de ganga, roca encajante y alteraciones presentes. Con todos estos datos las consultoras pueden reconocer el tipo de yacimiento, dar recomendaciones sobre las técnicas de exploración más favorables y presentar un modelo de

depósito que sirva para definir las siguientes campañas de sondeos y técnicas de prospección geofísica.

### **1.1. Planteamientos y objetivos**

El Trabajo Fin de Grado (TFG) se enmarca en el Grado de Geología de la Universidad de Zaragoza, y consiste en la realización de un trabajo que ponga de manifiesto los conocimientos, habilidades y aptitudes adquiridas por el estudiante a lo largo de la carrera.

El objetivo principal de este trabajo es determinar, a partir del estudio mineralógico de una serie de muestras suministradas por una compañía minera durante sus primeras etapas de exploración (realización de calicatas y primeros sondeos), a qué tipo de yacimiento se podría referir, el modelo más plausible para la exploración, y cuáles serían las técnicas de exploración más válidas para las siguientes etapas. Para esto va a ser indispensable aplicar las metodologías que se nos han enseñado a lo largo del Grado:

- Caracterización mineralógica y textural de las muestras mediante visu y microscopía óptica, tanto de luz transmitida como reflejada.
- Caracterización química de las diferentes fases minerales presentes.
- Análisis de los datos obtenidos
- Determinación de la posible secuencia paragenética
- Revisión bibliográfica de los tipos de yacimientos existentes y establecimiento de un modelo genético que concuerde con las observaciones realizadas.
- Seleccionar los mejores criterios de exploración y técnicas a utilizar para el tipo de yacimiento modelizado

## **2. METODOLOGÍA**

Se han suministrado muestras de dos proyectos distintos procedentes de los cinturones metalíferos bolivianos. Las siglas del primer posible yacimiento es PO, del cual tenemos un total de cinco muestras (PO-1, PO-2A, PO-2B, PO-3A y PO-3B) y del segundo, al que corresponden las siglas SJ, se nos han suministrado tres muestras (SJ-1, SJ-2 y SJ-3).

### **2.1. Trabajo de laboratorio**

#### **2.1.1. Preparación de muestras**

Todas las muestras enviadas por la empresa minera, se cortaron con una sierra mecánica, eligiéndose las partes más representativas para hacer probetas y láminas delgadas, que se prepararon en el Servicio de Preparación de Rocas y Materiales Duros de la Universidad de Zaragoza.

Una vez realizadas las láminas y probetas, éstas se pulieron en el Área de Cristalografía y Mineralogía, con lijas de agua de tamaño de grano cada vez más fino (800, 1000, 1200, 1500 y 2000), y por último con paños de diamante (3 y 1 $\mu$ m).

### **2.1.2. Visu**

Se realizó un estudio de visu para intentar determinar la mineralogía y texturas visibles en muestra de mano, tanto de la mena como de la roca encajante.

### **2.1.3. Microscopía de polarización de luz reflejada y transmitida**

El estudio de microscopía de luz reflejada y transmitida se llevó a cabo en un microscopio Olympus BX41 de doble iluminación, que lleva incorporada una cámara digital Olympus WZ7070. Ésta se controla mediante el software Cam2Com con el que se obtienen imágenes de calidad de las muestras. Así se identificó parte de la mineralogía principal, se establecieron las relaciones texturales entre las diferentes fases minerales, se identificaron las alteraciones hidrotermales a las que se vieron sometidas las muestras y se determinó parte de la secuencia paragenética.

Después de ser estudiadas con el microscopio de luz polarizada, se eligieron dos muestras en las que había una predominancia de esfalerita (PO-2B, SJ-3) para ser atacadas con diferentes ácidos. Se utilizó,  $\text{HNO}_3$  en el caso de la pirita y esfalerita, y  $\text{H}_2\text{O}_2$  para la esfalerita únicamente. Gracias a estos ataques químicos se hacen visibles características de los minerales que son ocultas durante el proceso del pulido, de forma que en los estudios por luz reflejada de probetas pulidas se pueden observar estructuras de crecimiento, dislocaciones, procesos de difusión y deformación y texturas de recristalización, que no son visibles después de un pulido normal (Clark y Kelly, 1994).

### **2.1.4. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)**

Una vez realizado el estudio de las muestras mediante microscopía óptica se seleccionaron las 4 muestras más representativas de los dos yacimientos (SJ-1, SJ-2, PO-3B y PO-3A) para su estudio por FESEM y para poder caracterizar químicamente aquellas muestras que, por presentar soluciones sólidas con otras fases, o mostrar propiedades ópticas similares al microscopio, era difícil su reconocimiento.

Mediante el microscopio electrónico se puede obtener información composicional de las distintas fases en función de sus diferencias químicas, ya que la intensidad de los electrones retrodispersados depende de la composición promedio de los minerales, por lo que los átomos pesados producen más BSE (back-scattered electron), es decir, tonos más brillantes en la superficie de las diferentes fases. Además, el SEM nos permite obtener imágenes de mayor resolución y realizar análisis químicos puntuales que en este caso son de gran ayuda gracias a la dificultad de identificar sulfosales complejas mediante microscopio óptico. Cabe destacar la posibilidad del uso de microsonda electrónica para conseguir una mejor calidad de los análisis químicos, ya que con EDS (Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X), el porcentaje de error puede variar entre un 5 y un 10% según el tipo de mineral y elemento a analizar. Sin embargo, en nuestro caso, para cumplir el objetivo de determinar la composición química aproximada de las sulfosales y los elementos mayoritarios presentes en las diferentes fases fue más que suficiente.

El FESEM se ubica en el Servicio de Microscopia Electrónica de Materiales perteneciente al Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El equipo utilizado es un microscopio Carl Zeiss MERLIN con una resolución espacial de 0,8nm. Para los análisis y

toma de microfotografías se usó un voltaje de 20Kv y una corriente de sonda de 400pA. Este microscopio lleva acoplado un sistema de Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) INCA 350 de Oxford Instruments con una resolución de energía de 127 eV a 5,9KeV. Las muestras se dejan secar a 60<sup>0</sup>C en condiciones de vacío, se montan en un portamuestras, y se hacen conductoras metalizándolas con carbono.

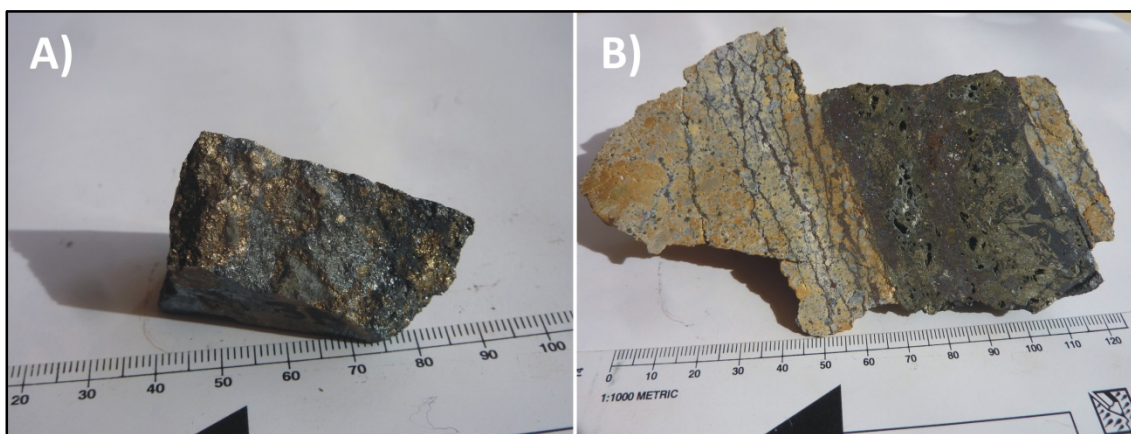
## 2.2. Búsqueda bibliográfica

Una vez obtenidos los resultados mediante el trabajo de laboratorio, se realizó una recopilación bibliográfica de los diferentes modelos de formación propuestos para aquéllos yacimientos que pudiesen tener características similares a las muestras estudiadas.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Proyecto “PO”

Se tienen un total de cinco muestras de este proyecto (PO-1, PO-2A, PO-2B, PO-3A y PO-3B). En lo que al visu se refiere, todas las muestras están formadas por sulfuros masivos (Fig.2A), exceptuando la PO-1 y PO-3A en las que aparte de la mineralización se puede observar también la roca encajante. En ambas muestras, el encajante presenta una textura porfídica con fenocristales de cuarzo de tonos grises, estos fenocristales son subidiomorfos con tamaños medios de 0,3 cm y máximo de 0,6 cm. En cuanto a la mineralización de sulfuros, se pueden diferenciar pirita-marcasita, esfalerita y galena en casi todas las muestras, y en la PO-3B también se han observado unos cristales en tono plateados y hábito acicular, que podrían corresponder a alguna sulfosal de Pb (Fig. 2A). Estos sulfuros se encuentran, tanto de manera masiva como rellenando fracturas en el encajante en forma de venillas, lo que se observa muy bien en la muestra PO-1 (Fig. 2B), en la que tenemos una mineralización masiva de esfalerita, pirita y galena bandeadas rellenando una fractura de unos 50 cm, y a, medida que nos acercamos al encajante los sulfuros se emplazan en él en forma de vetillas milimétricas.



**Figura 2.** Muestras de mano del proyecto “PO”: A) muestra PO-3B y B) muestra PO-1.

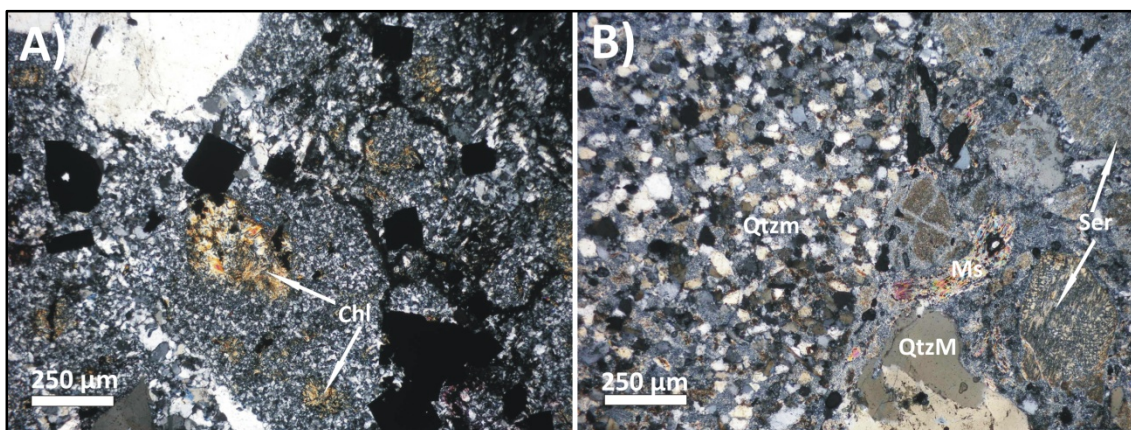
#### 3.1.1. Mineralogía de la roca encajante

En todas las muestras la mineralogía original de la roca ha sido enmascarada por la superposición de diversas alteraciones. En alguna (PO-1), ha sido posible reconocer la textura



original de la roca encajante, que consiste en una textura porfídica bimodal, así como el resto de algún fantasma mineral que no ha sido completamente sericitizado, de plagioclasa y feldespato potásico. En estas muestras también es posible encontrar algo de calcita.

El primer evento de alteración hidrotermal es la alteración propilítica (Fig. 3A), que transforma los minerales primarios en clorita junto con la precipitación de algún carbonato. El segundo evento de alteración es de tipo sericítico (Fig. 3B). Por último, se produce una etapa de silicificación muy intensa, en la que precipita cuarzo de pequeño tamaño, enmascarando al resto de alteraciones previas.



**Figura 3.** Fotografías de microscopio óptico: A) Muestra PO-3B afectada por alteración propilítica (Chl) rodeada de la alteración silícica; B) Muestra PO-1A donde se observa una sericitización de feldespatos y plagioclasas y una silicificación posterior con cristales de cuarzo microcristalinos (Qtzm). Los cristales de cuarzo megacristalino son relictos del pórfido original (QtzM). Abreviaturas: Chl=clorita, Ser=sericita y Ms=moscovita.

### 3.1.2. Mineralogía de la mineralización

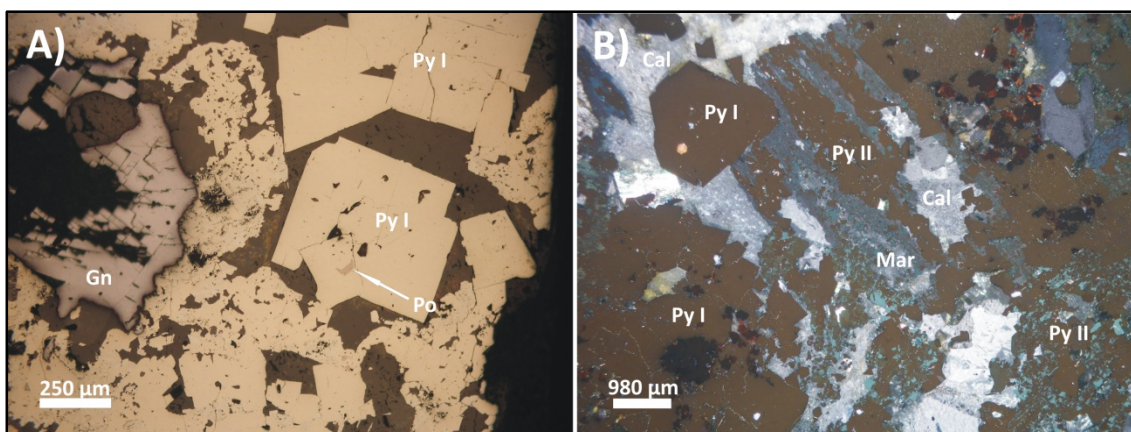
La asociación mineralógica en el proyecto “PO” está compuesta por sulfuros de Fe y Zn, representados por pirita y esfalerita como fases mayoritarias, junto a arsenopirita, marcasita, calcita, galena y pirrotita, como minoritarias, además de sulfosales de Pb y minerales de Ag y Sn.

#### Pirita ( $\text{FeS}_2$ )

Es el sulfuro mayoritario en todas las muestras. Es fácilmente reconocible por su forma cúbica, con caras bien formadas, con un tono crema en nícoles paralelos, mientras que en nícoles cruzados es isótropa. En ocasiones es parcialmente reemplazada por marcasita, que se caracteriza por tener una fuerte anisotropía con colores que van de marrones azulados a amarillentos verdosos.

Se han observado dos etapas de formación de pirita, la primera con cristales idiomorfos de gran tamaño (Py I), que se forman en el encajante (Fig. 4A), y la segunda con cristales más pequeños subidiomorfos (Py II), que se encuentra parcialmente reemplazada por marcasita (Fig. 4B). En algunas muestras se encuentra reemplazada por esfalerita, quedando pequeños relictos de pirita dentro de la esfalerita (Fig. 5A). Los análisis en ambas piritas sólo indican la presencia de S y Fe.





**Figura 4.** Fotografías de microscopio óptico de la muestra PO-1B: A) Pirita con hábitos idiomorfos de gran tamaño con inclusiones de pirrotita; también se observan cristales de galena; B) Fotografía tomada en nículos cruzados donde, se observan las dos etapas de pirita, y el posterior reemplazamiento por marcasita. Abreviaturas: Py=pirita, Mar=marcasita, Gn=galena, Po=pirrotita y Cal=calcita.

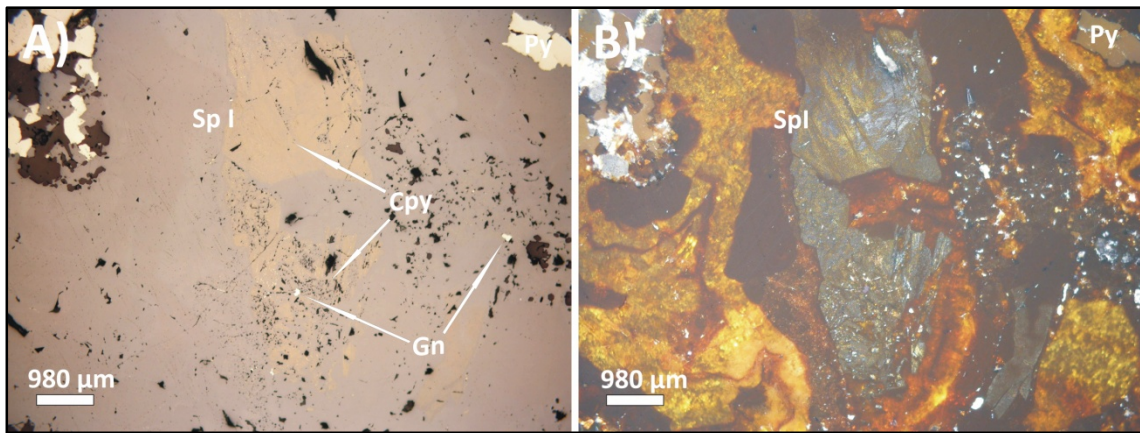
### Esfalerita (ZnS)

Después de la pirita, es el sulfuro más abundante, encontrándose en todas las muestras estudiadas. En nículos paralelos tiene colores grises oscuros y en nículos cruzados es isótropa, si bien se observan abundantes reflexiones internas rojizas.

Se han podido diferenciar dos etapas de precipitación, una más temprana (Sp I) donde la esfalerita aparece formando grandes masas redondeadas y una etapa más tardía (Sp II) con un tamaño de grano fino, reemplazando la pirita y la arsenopirita y englobando a la Sp I.

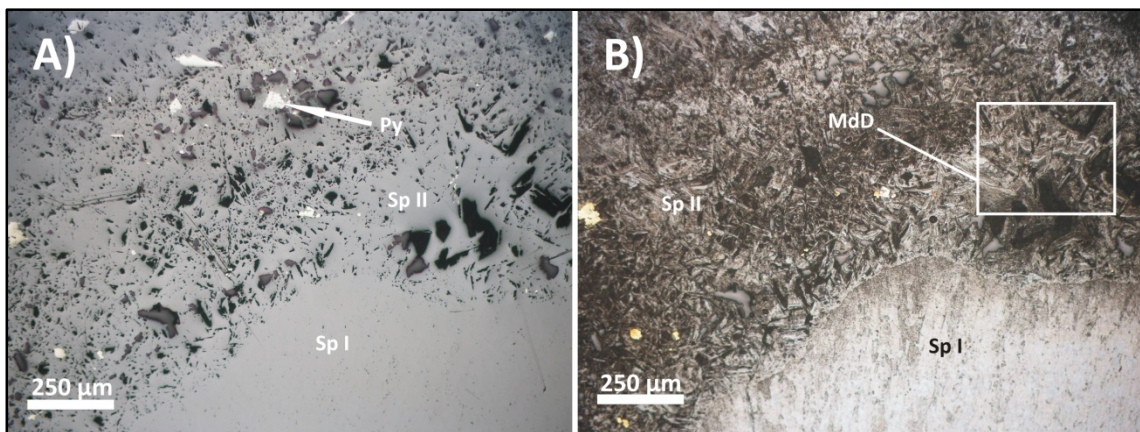
En la esfalerita temprana (Sp I), en algunas de las masas se puede diferenciar una zona interna que presenta inclusiones de muy pequeño tamaño de calcopirita junto con algún pequeño cristal de galena. Estas inclusiones de calcopirita se conocen texturalmente como “chalcopyrite disease” (Barton y Bethke, 1987). Los diez análisis realizados en el FESEM han revelado que la esfalerita que engloba a esta calcopirita tiene altos contenidos en Fe, siempre superiores al 12% en peso, mientras que hacia los bordes de estos agregados masivos la esfalerita presenta un contenido más bajo en Fe, siempre inferior al 6% en peso. Además, no contiene inclusiones de calcopirita, pero sí de pirita y galena. En nículos cruzados se diferencia muy bien esta zonación de centro a borde de los agregados, ya que en las zonas centrales la esfalerita es más oscura con reflexiones pardo-rojizas, mientras que hacia los bordes las reflexiones son muy abundantes en tonos amarillentos-naranjas (Fig. 5B).

El origen de las inclusiones de calcopirita no está del todo claro, ya que para Barton y Bethke (1987), las inclusiones son producidas por el reemplazamiento de esfalerita por soluciones ricas en Cu y Fe, mientras que Bortnikov *et al.* (1991) o Nagase y Kojima (1997) proponen un mecanismo alternativo de formación que es la coprecipitación de esfalerita y calcopirita.



**Figura 5.** Fotografías de microscopio óptico de la muestra PO-3A: A) Vista de la muestra en nícoles paralelos donde se puede observar la textura “calcopirita disease”; B) Vista de la misma zona en nícoles cruzados. Abreviaturas: Sp=esfalerita, Cpy=calcopirita, Gn=galena y Py=pirita.

La segunda esfalerita (Sp II), engloba a las masas redondeadas de Sp I (Fig. 6A). Estas dos secuencias de precipitación se diferencian muy bien cuando las esfaleritas son atacadas mediante  $\text{HNO}_3$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que la segunda esfalerita presenta maclas de deformación mientras que la esfalerita masiva (Sp I), no presenta ningún tipo de maclado (Fig. 6B).



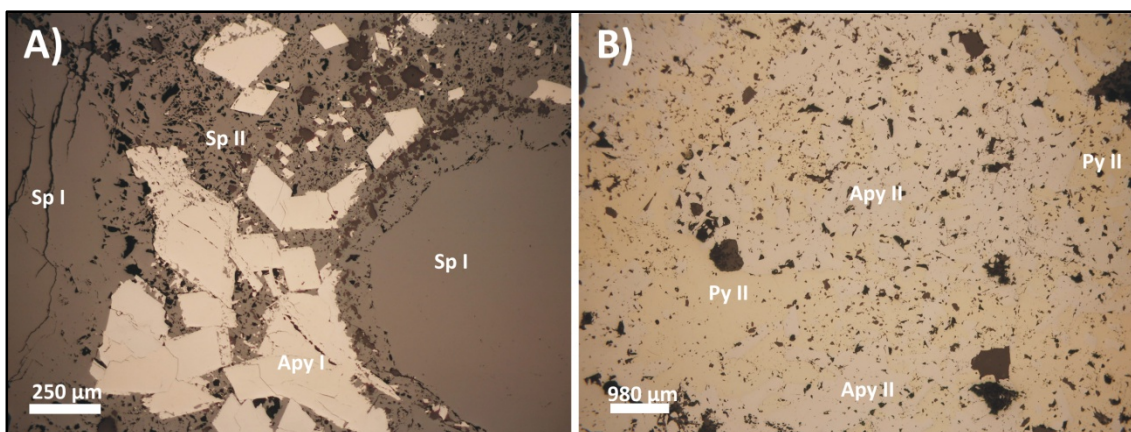
**Figura 6.** Fotografías de microscopio óptico de la muestra PO-2B: A) Esfalerita previa al ataque de ácido nítrico; B) misma zona ya atacada donde se observan las dos fases de esfalerita, una masiva y otra de grano fino. Abreviaturas: Sp=esfalerita, Py=pirita y MdD=maclas de deformación.

### Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ )

La arsenopirita se diferencia gracias a su morfología de rombos alargados y a su color blanco; además, en nícoles cruzados presenta una fuerte anisotropía zonada en colores azules y rojizos.

También se han diferenciado dos etapas de formación: la primera presenta morfologías idiomorfas con cristales de gran tamaño (Apy I), englobados por la Sp II (Fig. 7A). La segunda etapa (Apy II) está formada por pequeños cristales subidiomorfos que rellenan los huecos que deja la segunda etapa de formación de pirita (Fig. 7B). Los tres análisis realizados no revelan la existencia de elementos traza como Co o Ni en ninguna de los dos tipos de arsenopirita.





**Figura 7.** Fotografías de microscopio óptico: A) Muestra PO-2B, cristales de arsenopirita de la primera etapa de formación con morfologías euédrales; B) Muestra PO-3B, cristales de arsenopirita relleno de huecos en la pirita de la segunda etapa (Py II). Abreviaturas: Apy=arsenopirita, Py=pirita y Sp=esfalerita.

### Galena (PbS)

Es un sulfuro minoritario en estas muestras, y se diferencia gracias a su color gris, más claro que la esfalerita, y a los “pits” triangulares que se forman cuando se pulen las muestras. En nícoles cruzados es isótropa. Se presenta en forma de granos alotriomorfos relleno de huecos o englobando al resto de sulfuros (Fig. 4A), lo que le confiere un carácter tardío en la paragénesis.

### Pirrotita ( $F_{1-x}S$ )

Mineral minoritario que únicamente se encuentra en forma de inclusiones dentro de la pirita de la primera etapa (Fig. 4A). Tiene un color rosado en nícoles paralelos, en cambio en cruzados presenta una fuerte anisotropía en tonos grises.

### Jamesonita ( $Pb_4FeSb_6S_{14}$ )

Aparece como cristales alargados bien formados (tamaño medio de 400  $\mu m$ ) o en forma de granos anhédrales (tamaño medio de 40  $\mu m$ ), dependiendo del espacio de formación que tengan. Presenta colores grises blanquecinos en nícoles paralelos y en cruzados una fuerte anisotropía en marrones, azules y rojizos; además, los cristales alargados muestran maclas paralelas al eje mayor de los mismos.

Los seis análisis realizados dan contenidos medios en Pb y Sb de 40% y 35% en peso respectivamente, mientras que los del Fe oscilan entre 2,5 y 3% en peso. Es la sulfosal mayoritaria en la muestra PO-3B (Fig. 8A).

### Estannita ( $Cu_2FeSnS_4$ )

En el microscopio óptico se caracteriza por su tono rosado y su fuerte anisotropía en colores azules. Aparece como granos anhédrales de tamaño medio de 150  $\mu m$ , relleno de huecos entre la pirita y la jamesonita (Fig. 8A). Es el único mineral que se ha encontrado que contenga Sn (28% en peso), el contenido medio en Cu y Fe de 5 análisis es 28% y 11% en peso, respectivamente.

### **Freibergita ( $\text{Ag}_6[\text{Cu}_4\text{Fe}_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}$ )**

Aparece como granos anhedrales con un tamaño medio de 100  $\mu\text{m}$ , rellenando huecos en pirita y jamesonita (Fig. 8A). A microscopio óptico, este mineral es difícil de distinguir de la jamesonita, debido a que prácticamente presentan los mismos colores con nicoles paralelos, en cambio con nicoles cruzados es isótropo.

La serie isotópica de la tetraedrita es, entre la sulfosales, la serie más compleja debido a la multiplicidad de sustituciones iso y heterovalentes (Moëlo *et al.* 2008). Esta serie incluye, entre otros, la tetraedrita ( $\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe},\text{Zn})_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ), tennantita ( $\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe},\text{Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}$ ), freibergita ( $\text{Ag}_6[\text{Cu}_4\text{Fe}_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}$ ), argentotennantita ( $\text{Ag}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe},\text{Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}$ ) y la argentotetraedrita ( $\text{Ag}_{10}(\text{Fe},\text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ). Estos autores utilizan el término freibergita cuando el contenido en Ag es mayor que 22% en peso ( $\sim 4$  apfu, átomos por fórmula unidad) para diferenciar esta fase de la tetraedrita rica en Ag (contenido en Ag por debajo de 4 apfu, entre 5 y 21% en peso).

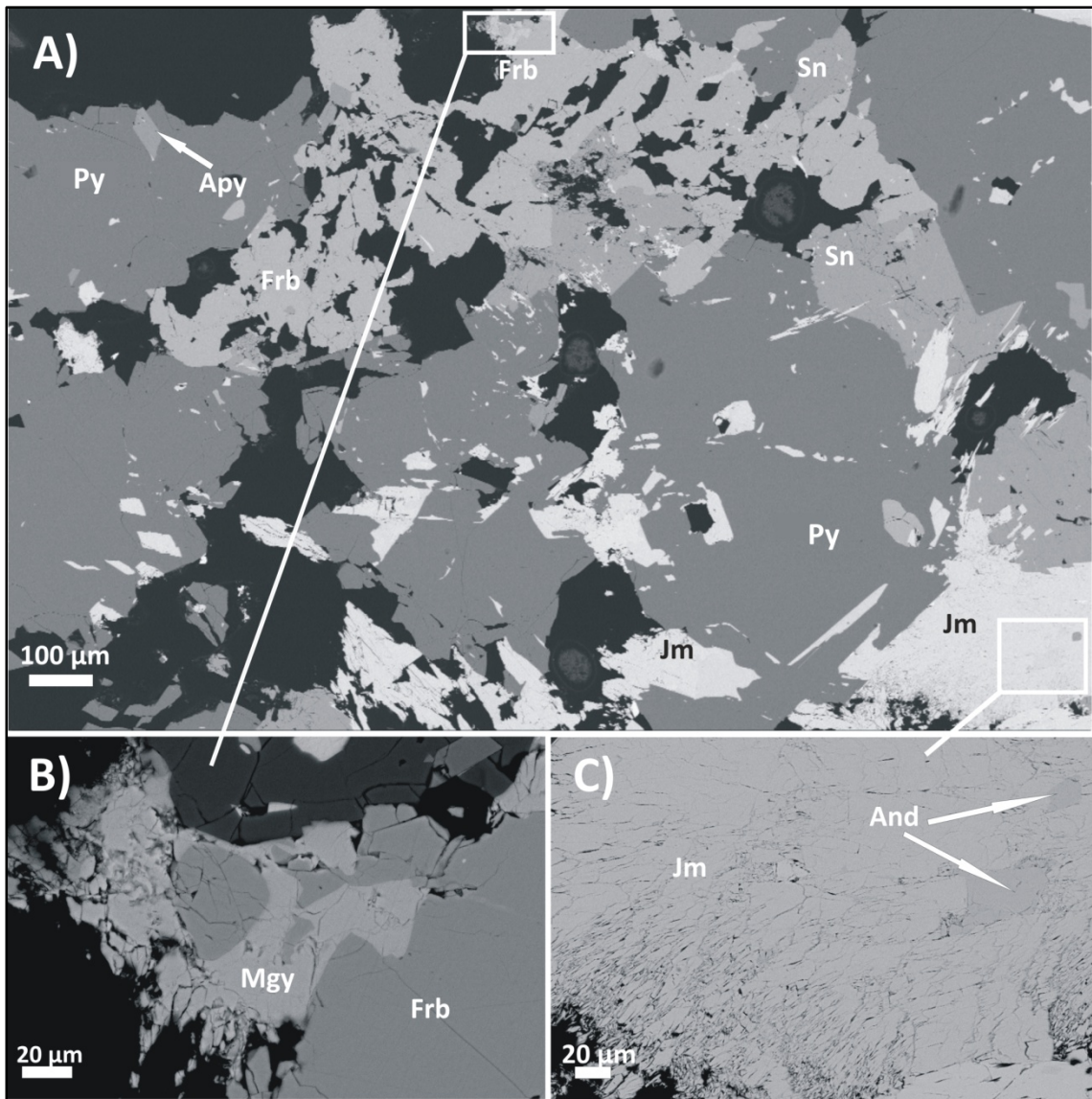
En el caso del yacimiento "PO", tres análisis realizados en este mineral dan un contenido medio en Ag de un 23% en peso, mientras que el del Cu es de un 22% en peso. Las proporciones de Fe y Zn en la freibergita son muy homogéneas en los análisis realizados, siendo el contenido en Fe superior al del Zn (5% y 1% en peso respectivamente).

### **Miargirita ( $\text{AgSbS}_2$ )**

Aparece formando granos anhedrales de pequeño tamaño (10-30  $\mu\text{m}$ ) rellenando huecos entre la freibergita (Fig. 8B). Con el microscopio óptico es un mineral que se reconoce fácilmente debido a intensas reflexiones rojas que se pueden observar con nicoles cruzados, en cambio en nicoles paralelos apenas se diferencia de la freibergita, que tiene un tono gris un poco más oscuro. Los dos análisis de FESEM en este mineral muestran proporciones de Ag y Sb de 36% y 41% en peso, respectivamente.

### **Andorita ( $\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$ )**

Se encuentra formando granos anhedrales de 10  $\mu\text{m}$  rellenando huecos en la jamesonita (Fig. 8C). En el microscopio óptico es un mineral complejo de diferenciar ya que presenta los mismos tonos que la jamesonita, tanto en nicoles paralelos como en cruzados. Los 3 análisis realizados en este mineral muestran menores contenidos en Pb y Sb que la jamesonita, pero concentraciones relativamente altas en Ag. En este caso, la andorita tiene cantidades de Pb, Ag y Sb de 23%, 11% y 40% en peso, respectivamente.

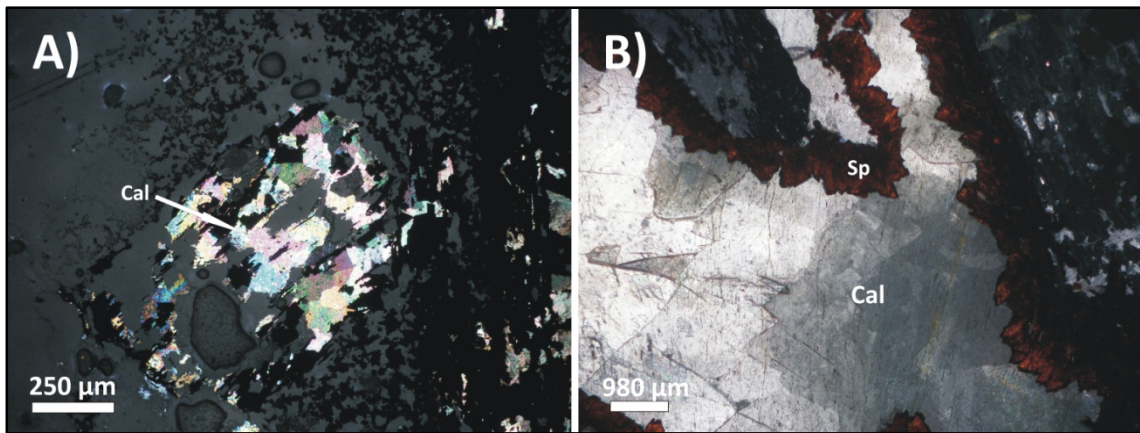


**Figura 8.** Fotografías de SEM que muestran la distribución de las sulfosales en la muestra PO-3B. Abreviaturas: Py=pirita, Apy=arsenopirita, Jm=jamesonita, Sn=estannita, Frb=freibergita, Mgy=miargirita y And=andorita.

#### Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )

Es un mineral minoritario. Es incoloro y presenta una fuerte birrefringencia en nícoles cruzados. Se presenta como agregados alotriomorfos. Se ha observado una etapa temprana de calcita asociada a la alteración propilítica (Fig. 9A), que es parcialmente reemplazada por sulfuros, y una etapa tardía, de relleno de las fracturas que atraviesan a los sulfuros (Fig. 9B).



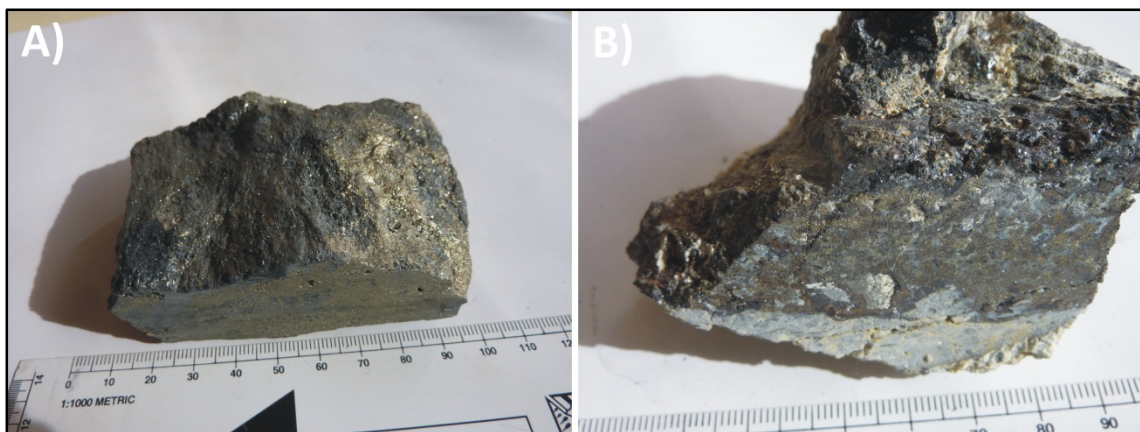


**Figura 9.** Fotografías de microscopio óptico con nícoles cruzados: A) Muestra PO-3B, cristales alotriomorfos de calcita parcialmente reemplazada por sulfuros; B) Muestra PO-3B, cristales de calcita relleno de fracturas en esfalerita. Abreviaturas: Cal=calcita y Sp=esfalerita.

### 3.2. Proyecto “SJ”

Se han recibido un total de tres muestras: SJ-1, SJ-2 y SJ-3. En lo que al visu se refiere, tanto en la muestra SJ-1 como en la SJ-2 los minerales metálicos se presentan de forma masiva, sin restos de roca encajante (Fig. 10A); en cambio en la SJ-3 se pueden observar ambos (Fig. 10B). Esta última, presenta una textura porfídica con fenocristales de cuarzo subidiomorfos y con tamaños medios de 0,2 cm y máximo de 0,4 cm. Es una roca que ha sufrido una importante alteración que la convierte en muy deleznable.

En cuanto a la mineralización de sulfuros, se pueden diferenciar pirita en todas las muestras, esfalerita (solo en la muestra SJ-3) y posiblemente sulfosales de Pb que, aunque no se pueden distinguir a simple vista, sí que son muy típicos los hábitos aciculares (SJ-1 y SJ-2).



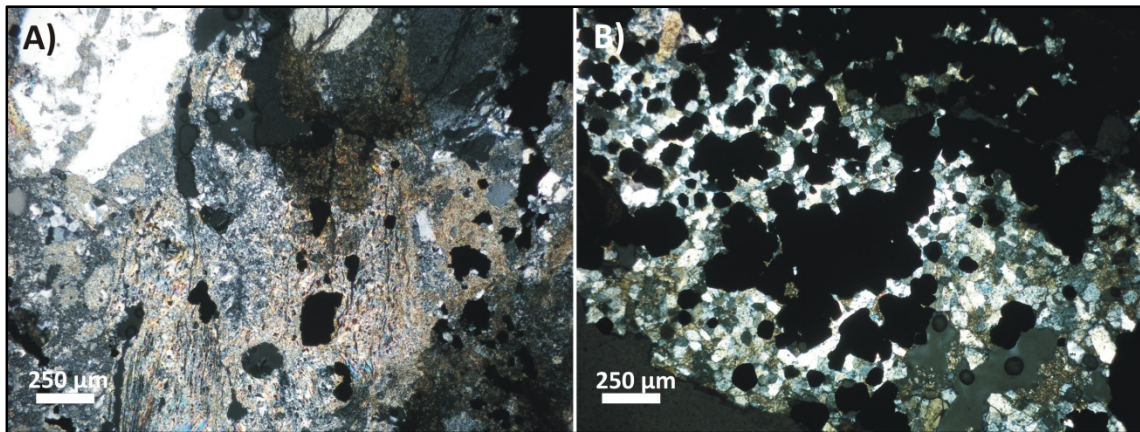
**Figura 10.** Muestras de mano del proyecto “SJ”: A) muestra SJ-2 y B) muestra SJ-3.

#### 3.2.1. Mineralogía de la roca encajante

La roca encajante solo es posible estudiarla en la muestra SJ-3. En esta muestra sucede lo mismo que en las del proyecto “PO”: la mineralogía original ha sido borrada por las sucesivas alteraciones que han afectado a la roca. Únicamente quedan los cuarzos del pórfido que también



comienzan a ser afectados por la alteración sericítica (Fig. 11A). Es posible que anteriormente a esta alteración sericítica se diera una primera alteración propilítica, ya que en el microscopio óptico se ha encontrado alguna clorita, pero debido a la escasa muestra de roca encajante es una aseveración que no se puede asegurar. Además, se observa una etapa de silicificación de toda la roca (Fig. 11B).



**Figura 11.** Fotografías de microscopio óptico de la muestra SJ-3 afectada por alteración sericítica (A) y por silicificación (B).

### 3.2.2. Mineralogía de la mineralización

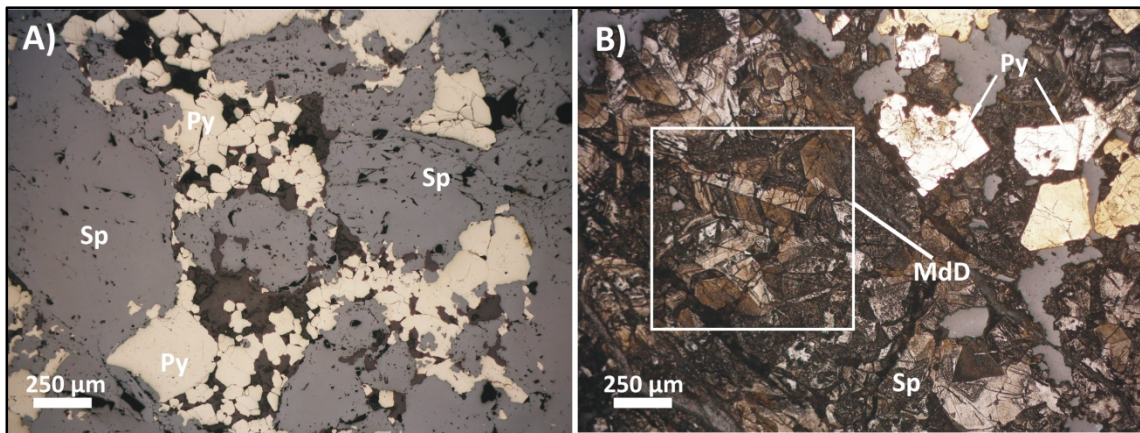
El mineral más abundante en las muestras es la pirita, seguido de la esfalerita. Como minerales minoritarios encontramos arsenopirita, sulfosales de Pb y minerales de Ag y Sn.

#### **Pirita ( $\text{FeS}_2$ )**

Es el sulfuro mayoritario presentándose como cristales euhedrales con un tamaño medio de 100 µm, englobada o parcialmente reemplazada por la esfalerita (Fig. 12A). A diferencia del proyecto anterior, solo existe una única etapa de formación de pirita; además, no se observa un reemplazamiento tardío por marcasita.

#### **Esfalerita ( $\text{ZnS}$ )**

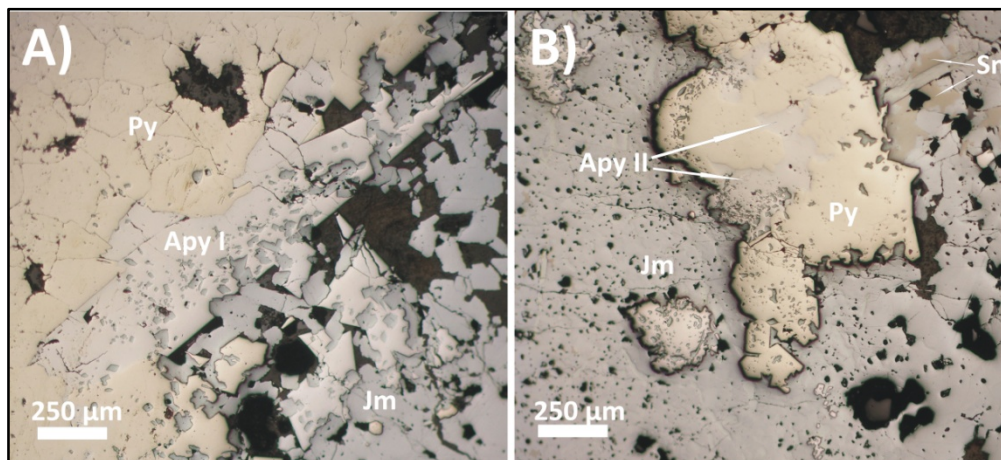
Se presenta como grandes masas formadas por agregados alotriomorfos. Únicamente se ha observado una etapa de precipitación de esfalerita, en la cual no se encuentran las grandes masas redondeadas que presentaban zonaciones debido a los contenidos en Fe, como era el caso de las muestras del proyecto “PO”. Se han realizado ataques ácidos a la esfalerita para ver si se encuentran maclas de crecimiento, deformación o recristalización (Fig. 12). Solo se observa un importante evento de deformación.



**Figura 12.** Fotografías de microscopio óptico de la muestra SJ-3 sometida a ataques ácidos con  $\text{HNO}_3$  diluido: A) Agregados de pirita que está siendo reemplazada por esfalerita. B) Esfalerita donde se observan maclas de deformación después de ser atacadas con  $\text{HNO}_3$ . Abreviaturas: Py=pirita, Sp=esfalerita y MdD= maclas de deformación.

### Arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ )

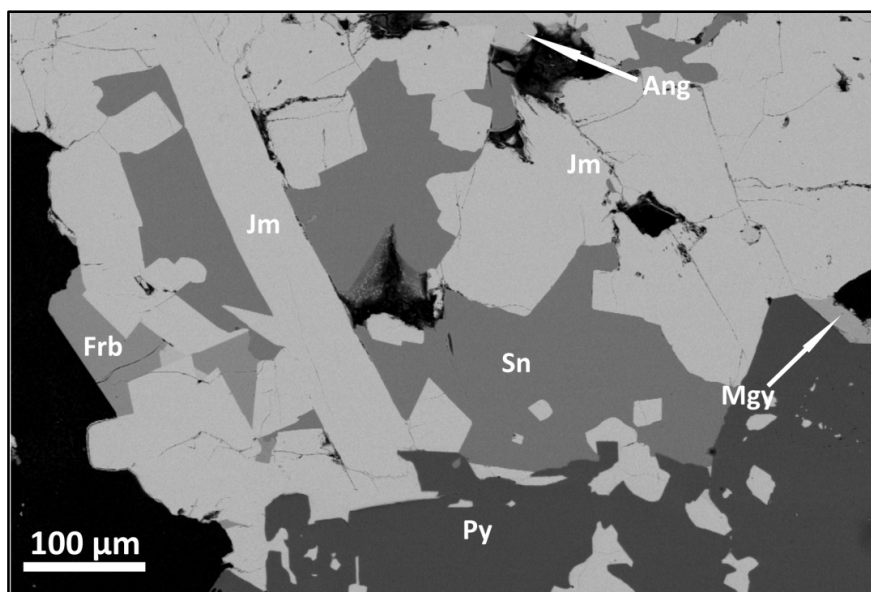
Al igual que en el proyecto “PO” se observan dos etapas de formación, una con morfologías idiomorfas y temprana que posteriormente es reemplazada por pirita y jamesonita (Fig. 13A), y una segunda etapa que rellena huecos que deja la pirita. Los dos análisis realizados únicamente muestran la presencia de Fe, As y S con contenidos muy próximos a los teóricos.



**Figura 13.** Fotografías de microscopio óptico de la muestra SJ-1: A) Cristales de arsenopirita idiomorfos de la primera etapa de formación; B) Cristales de arsenopirita relleno huecos en la pirita. Abreviaturas: Apy=arsenopirita, Py=pirita, Jm=jamesonita y Sn= estannita.

### Jamesonita ( $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$ )

Es la sulfosal más abundante en estas muestras. Al igual que sucedía en el proyecto “PO”, los cristales de jamesonita son alargados, euhedrales y de tamaño medio en torno a 300 µm. En ocasiones se presenta como pequeños granos anhedral, dependiendo del espacio que tengan para crecer (Fig. 14). Reemplaza tanto a arsenopirita como a pirita. Las proporciones medias de Pb y Fe en los diez análisis realizados son de 35% y 2,5% en peso respectivamente.



**Figura 14.** Fotografías de SEM que muestran la distribución de las sulfosales en la muestra SJ-1. Abreviaturas: Py=pirita, Jm=jamesonita, Sn=estannita, Frb=freibergita, Mgy=miargirita y Ang=anglesita.

#### **Andorita ( $\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$ )**

Los cristales de andorita se pueden encontrar como granos de gran tamaño (tamaño medio de 350  $\mu\text{m}$ ) alargados y subeuhedrales o como pequeños cristales anhedrales con un tamaño medio de 75  $\mu\text{m}$  (Figs. 15A y 15B).

Los nuevos análisis de FESEM en este mineral muestran proporciones de Pb, Sb y Ag de 23%, 40% y 12% en peso, respectivamente.

#### **Fizelyita ( $\text{Pb}_{14}\text{Ag}_5\text{Sb}_{21}\text{S}_{48}$ )**

Los cristales de fizelyita se encuentran como granos de gran tamaño (tamaño medio de 350  $\mu\text{m}$ ) alargados y subeuhedrales; o como pequeños cristales anhedrales con un tamaño medio de 75  $\mu\text{m}$  (Figs. 15A y 15B). Presentan colores grises blanquecinos en nícoles paralelos y en cruzados una fuerte anisotropía en colores azules y grises. Muestran maclas composicionales con la andorita (Fig. 15B). Los cuatro análisis realizados en este mineral dan contenidos medios en Pb y Ag del 37% y 7% en peso, respectivamente.

En algunas zonas andorita y fizelyita muestran intercrecimientos (Fig. 15B), que según Moello *et al.* (2008) y Nespolo *et al.* (2012) serían el resultado de un maclado (maclas químicas), al formar ambos minerales solución sólida y tener estructuras modulares. Las composiciones de estos intercrecimientos se reflejan en la tabla 1.

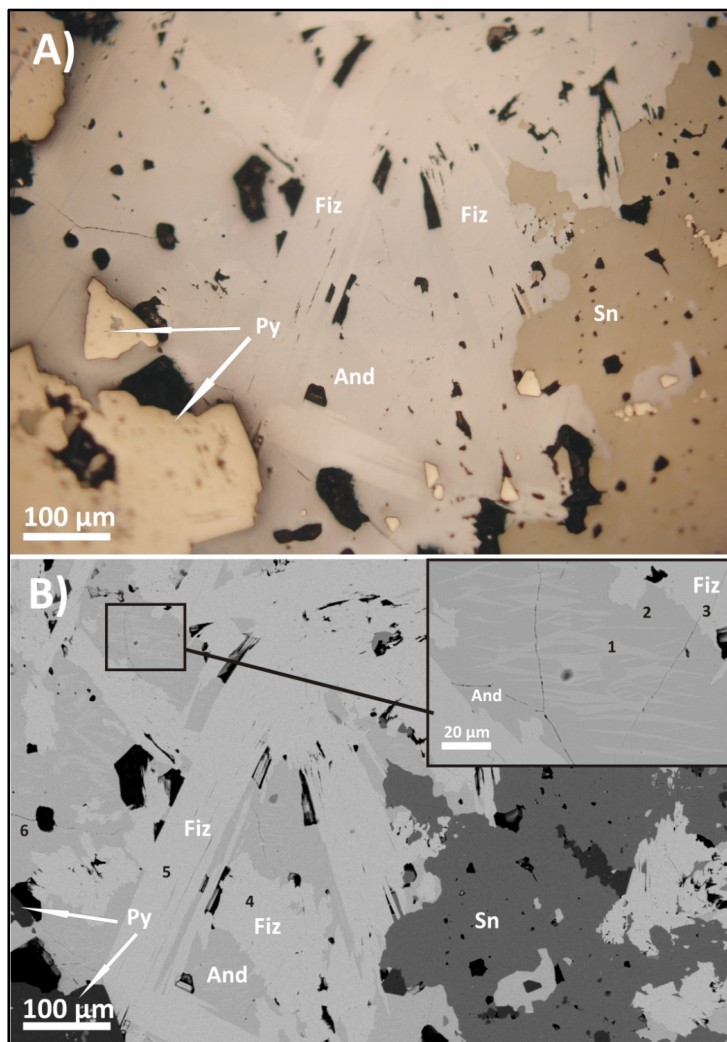
#### **Estannita ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ )**

Aparece como cristales anhedrales con un tamaño medio de 20  $\mu\text{m}$ , rellenando huecos entre la jamesonita y la fizelyita (Figs. 14 y 15). Los tres análisis hechos en este mineral dan valores medios de Sn en torno a 28% en peso, 29% en Cu y 12% en Fe.



### Freibergita ( $\text{Ag}_6[\text{Cu}_4\text{Fe}_2]\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}$ )

Aparece en forma de pequeños cristales anhedrales con un tamaño medio de unas 40  $\mu\text{m}$  rellenando huecos en la jamesonita (Fig. 14). Los cuatro análisis obtenidos dan un contenido medio en Ag de 23% en peso y en Cu de 23% en peso. Los valores de Fe y Zn son de 5% y 1% en peso respectivamente y del Sb del 26% en peso.



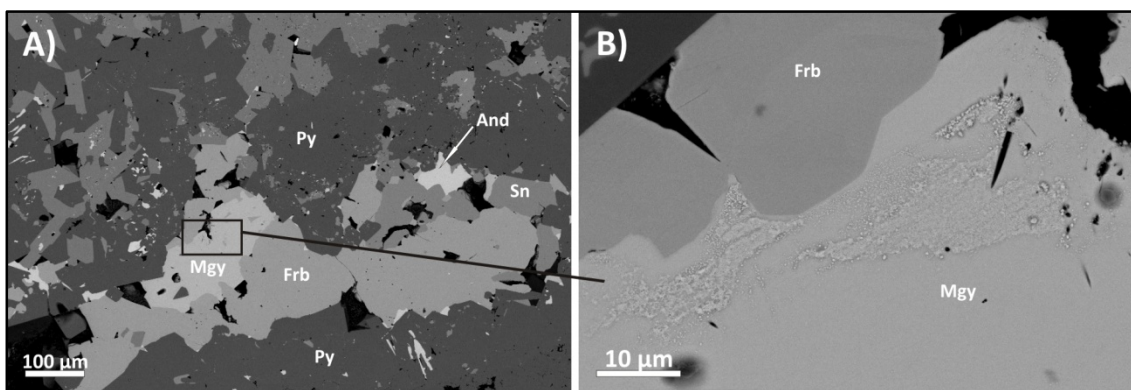
**Figura 15.** Fotografías de SEM que muestran la distribución de las sulfosales: A) Muestra SJ-1; B) Muestra SJ-2. Abreviaturas: Py=pirita, Ang=anglesita, Jm=jamesonita, Sn=estannita, Frb=freibergita, Mgy=miargirita y And=andorita. Puntos 1 a 6 indican los análisis de la Tabla 1.

Análisis	S	Ag	Sb	Pb	Mineral
1	24,04	12,07	40,82	23,02	Andorita
2	23,95	12,1	40,66	23,67	Andorita
3	20,98	7,87	33,3	38,06	Fizelyita
4	20,81	7,46	33,55	37,42	Fizelyita
5	20,95	7,66	33,84	37,56	Fizelyita
6	23,74	13,05	40,76	23,08	Andorita

**Tabla 1.** Análisis de los puntos marcados en la figura 15B. Los resultados se dan en porcentaje en peso del elemento.

## Miargirita ( $\text{AgSbS}_2$ )

Se presenta como cristales euhedrales de tamaño medio entre 50 y 150  $\mu\text{m}$ , aparece rellenando huecos que deja la pirita (Figs. 16A). Es un mineral con cantidades de Ag y Sb de 36% y 41% en peso, respectivamente (valores medios de tres análisis). En ocasiones se ha observado un principio de alteración de este mineral, comenzando desde los bordes de los cristales o en la proximidad al contacto con otros minerales (Fig. 16B).



**Figura 16.** Fotografías de SEM de la muestra SJ-2 que muestran la distribución más común de la miargirita y la pirargirita. Abreviaturas: Py=pirita, Sn=estannita, Frb=freibergita, Mgy=miargirita, And=andorita.

Como resumen de todos los análisis realizados en las diferentes sulfosales y minerales de Sn, se presenta la siguiente tabla (Tabla 2) con los resultados máximos, mínimos y valor medio, de cada elemento presente. No se ha diferenciado entre muestras de ambos proyectos ya que los porcentajes han sido muy similares.

		Sb	S	Ag	Pb	Fe	Cu	Zn	Sn
Jamesonita	Max	36,59	22,80	-	40,89	3,01	-	-	-
	Min	34,55	21,32	-	39,68	2,55	-	-	-
	X	35,57	22,06	-	40,29	2,78	-	-	-
Andorita	Max	41,47	24,61	13,05	24,26	-	-	-	-
	Min	40,26	23,65	11,45	22,60	-	-	-	-
	X	40,87	24,13	12,25	23,43	-	-	-	-
Fizelyita	Max	33,84	21,00	7,87	38,96	-	-	-	-
	Min	33,13	20,81	7,57	37,40	-	-	-	-
	X	33,49	20,91	7,72	38,18	-	-	-	-
Estannita	Max	-	30,15	-	-	12,47	29,68	3,00	28,82
	Min	-	28,75	-	-	10,62	27,38	1,04	27,79
	X	-	29,45	-	-	11,55	28,53	2,02	28,31
Freibergita	Max	26,50	22,00	23,22	-	6,01	23,80	1,59	-
	Min	25,45	21,50	21,60	-	5,23	22,68	0,00	-
	X	25,98	21,75	22,41	-	5,62	23,24	0,80	-
Miargirita	Max	41,73	21,95	36,66	-	0,67	-	-	-
	Min	41,33	21,90	36,27	-	0,00	-	-	-
	X	41,53	21,93	36,47	-	0,34	-	-	-

**Tabla 2.** Resumen estadístico de los análisis de sulfosales y estannita de "PO" y "SJ"

## 4. DISCUSIÓN

### 4.1. Secuencia paragenética

Como conclusión al estudio mineralógico de los proyectos “PO” y “SJ” se presenta la posible secuencia paragenética (Figs. 17 y 18). En ambos se han identificado tres estadios de mineralización, con el estadio 2 dividido a su vez en dos sub-estadios.

Minerales	Estadio 1	Estadio 2		Estadio 3
		2A	2B	
Cuarzo				
Clorita				
Calcita				
Sericita				
Pirita				
Arsenopirita				
Esfalerita				
Calcopirita				
Galena				
Pirrotina				
Jamesonita				
Estannita				
Freibergita				
Miargirita				
Andorita				
Marcasita				

**Figura 17.** Secuencia paragenética de las muestras “PO”.

En el proyecto “PO” (Fig. 17), el estadio 1 se caracteriza por la precipitación de arsenopirita (Apy I), pirita (Py I) con inclusiones de pirrotina y es el estadio en el que se altera la roca, con una importante silicificación, sericitización y la alteración propilítica con minerales como clorita y calcita. El estadio 2 representa el estadio con mayor volumen de mineralización de sulfuros, en el que al comienzo del mismo precipita de nuevo pirita (Py II) y arsenopirita (Apy II); además de las dos etapas de la esfalerita (Sp I y Sp II), galena y calcopirita. Al final de este estadio se produce la precipitación de todas las sulfosales con Ag y estannita. Por último, en el estadio 3 se da un reemplazamiento de la pirita de la segunda etapa (Py II) por marcasita y una precipitación de calcita en las fracturas que afectan a los sulfuros.

Por su parte, en el proyecto “SJ”, en el estadio 1 se produce la precipitación de arsenopirita (Apy I) idiomorfa y comienza la precipitación de pirita. Además, igual que ocurría en “PO”, se produce una importante alteración hidrotermal de la roca encajante: sericitización y silicificación, que obliteran a una posible alteración propilítica previa. En el estadio 2 se da la etapa más importante, desde un punto de vista económico, de mineralización, con la formación de esfalerita, una segunda etapa de arsenopirita (Apy II) y las sulfosales de Ag y de Pb junto con la estannita. En el estadio tres los minerales con Pb son parcialmente reemplazados por anglesita.



Minerales	Estadio 1	Estadio 2		Estadio 3
		2A	2B	
Cuarzo	████████████████			
Sericita	████████████████			
Pirita		██		
Arsenopirita	████		████	
Esfalerita		██		
Jamesonita			████████████████	
Andorita			████████████████	
Fizelyita			████████████████	
Estannita			████████████████	
Freibergita			████	
Miargirita			████	
Pirargirita			██	
Anglesita				██

Figura 18. Secuencia paragenética de las muestras "SJ".

#### 4.2. Temperaturas de formación

Se ha podido estimar la temperatura a la que precipitaron las sulfosales de Ag durante el estadio 2 (sub-estadio 2B). Para ello se ha utilizado la composición de la freibergita sobre imponiéndola a las isothermas calculadas por Sack (2005) y Sack y Lichtner (2009) a partir de las relaciones molares  $Ag/(Ag+Cu)$  y  $Zn/(Zn+Fe)$  (Fig. 19). Las relaciones molares de la freibergita en ambos proyectos indicarían que la temperatura aproximada a la que precipitaron las sulfosales estaría en torno a unos  $170^{\circ}C$ . Estos resultados son tan solo una aproximación ya que serían más fiables si se hubieran realizado más análisis en diferentes sulfosales y si los análisis se hubieran hecho con microsonda.

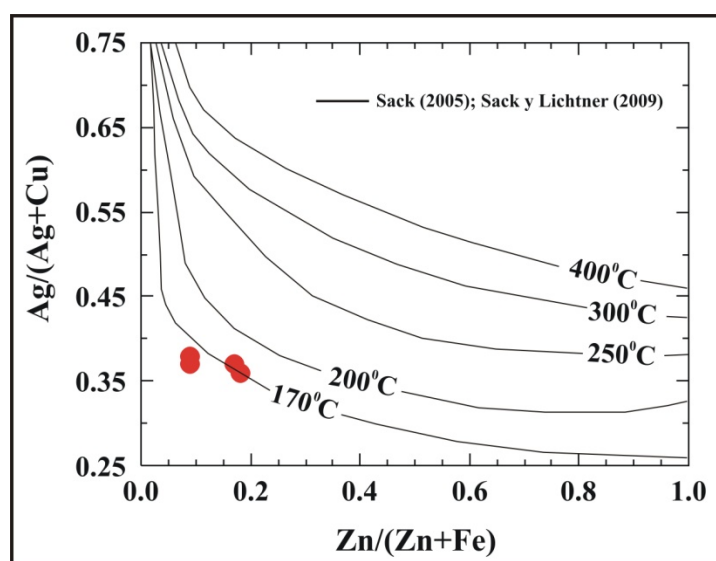


Figura 19. Diagrama binario entre las relaciones molares  $Ag/(Ag+Cu)$  y  $Zn/(Zn+Fe)$  de la freibergita de la mineralización en "PO" y "SJ" (Figura tomada de Sack, 2005).

### 4.3. Clasificación de las mineralizaciones y su posible localización dentro del marco metalogénico de Bolivia.

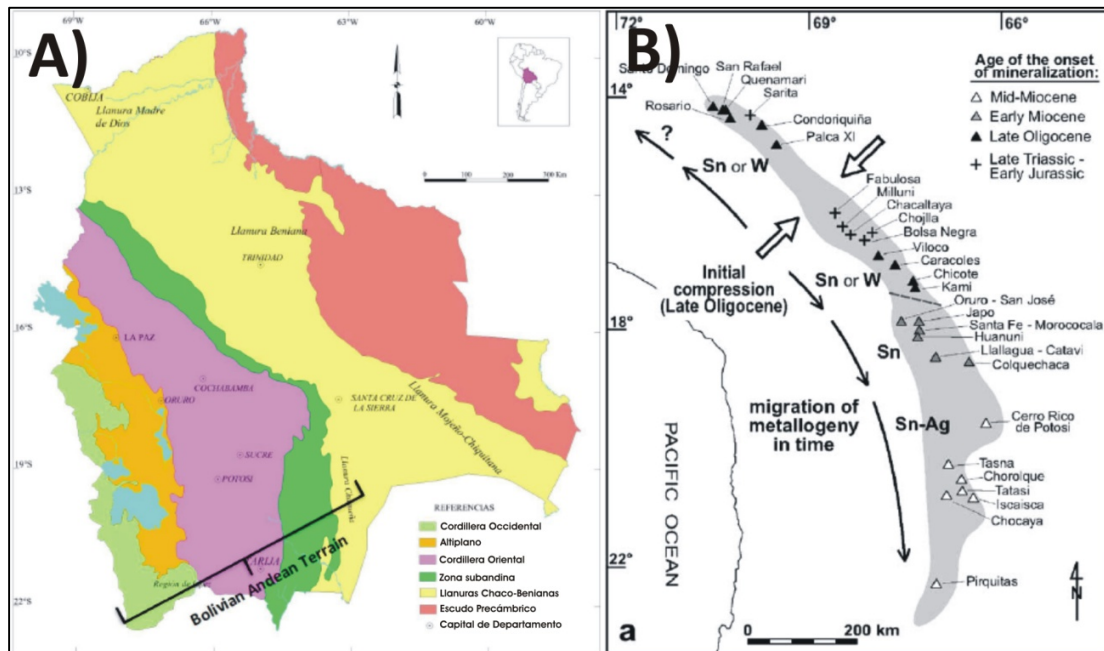
Una vez que se conocen las diferentes fases minerales de los proyectos estudiados y, por tanto, los elementos económicos principales que los conforman (Ag-Sn-Pb-Zn), junto con la morfología del yacimiento, que como se ha visto en las muestras de visu, se presenta en forma de vetas y venillas de tipo stockwork encajando en rocas porfídicas (ya sean intrusivas o extrusivas), y las posibles temperaturas de formación (en torno a 170<sup>0</sup>C) es posible intentar relacionar estos elementos con alguno de los tipos de depósitos conocidos. Si nos centramos en Ag y metales base (Pb y Zn), el modelo que mejor encajaría con la mineralogía encontrada sería el tipo “epitermal de baja sulfidación”. Sin embargo, la ausencia en las muestras estudiadas de adularia y calcita, minerales típicos en las alteraciones asociadas a estos yacimientos, junto con la presencia de Sn, que no es algo característico de los mismos, haría pensar en algún otro tipo de depósito. El Sn por si solo es común en los pórfidos de estaño asociados a los arcos internos de zonas de subducción relacionados con granitos de tipo S, y en zonas anorogénicas relacionados a granitos de tipo A. Si bien en este tipo de yacimientos también puede encontrarse cantidades importantes de Ag, los metales base son más escasos, y por el contrario, siempre está presente el molibdeno en las fases tardías y el W asociado con el Sn (Sillitoe *et al.*, 1975)

Por tanto, si consideramos la asociación de elementos completa, presente en ambas mineralizaciones, se puede decir que estaríamos ante un estilo de mineralización tipo filones polimetálicos con estaño.

Bolivia se divide en seis provincias fisiográficas, de oeste a este (Fig. 20A): la Cordillera Occidental, Altiplano, Cordillera Oriental, Zona Subandinas, Llanuras Chaco-Benianas y el Escudo Precámbrico (Arce-Burgoa, 2009). El cinturón de estaño de los Andes Centrales es una provincia metalogénica alargada, confinada a la Cordillera Oriental del orógeno andino y que se extiende por más de 1000 km desde el sureste de Perú, pasando por Bolivia hasta el norte de Argentina (Mlynarczyk y Williams, 2005, Arce-Burgoa y Goldfarb, 2009). Según Arce-Burgoa (2009), las mineralizaciones de Sn pueden ser divididas en cuatro tipos: pórfidos de Sn, yacimientos de Sn-Ag-Pb-Zn (polimetálicos) encajados en rocas volcánicas incluyendo bonanzas de Ag-Sn, yacimientos de Sn-Ag-Pb-Zn encajados en rocas sedimentarias y los depósitos polimetálicos de Sn (Sn-W-Au-Zn) relacionados con plutones. Los cuatro tipos aparecen fundamentalmente como vetas, stockworks o diseminaciones en los diferentes tipos de rocas encajantes. Estos depósitos se han formado principalmente en dos episodios metalogénicos: el primero que va desde el Triásico Inferior hasta el Jurásico (que se da en el noroeste de Bolivia) y el segundo mucho más importante que se da desde el Oligoceno Superior hasta el Mioceno (Grant *et al.*, 1979; Lavenu *et al.*, 1987; Sugaki *et al.*, 2003), abarcando toda la provincia metalogenética y provocado por la colisión de la placa de Nazca y la placa sudamericana.

Teniendo en cuenta la clasificación de Arce-Burgoa (2009) y el tipo de roca encajante que se ha observado en las muestras estudiadas, podríamos concluir que las mineralizaciones de los proyectos “PO” y “SJ” quedarían incluidos dentro de los yacimientos de Sn-Ag-Pb-Zn encajados en rocas volcánicas.

En la figura 20B se puede observar una zonación del cinturón de estaño dependiendo del elemento dominante, hacia el norte se dan depósitos con más Sn-W y a medida que nos desplazamos hacia el sur los depósitos contienen más Sn y Sn-Ag. Es en esta última zona, donde se encuentra el depósito más importante de plata del mundo, Cerro Rico de Potosí, y es esta zona donde probablemente se encuentren los dos proyectos descritos en este trabajo.



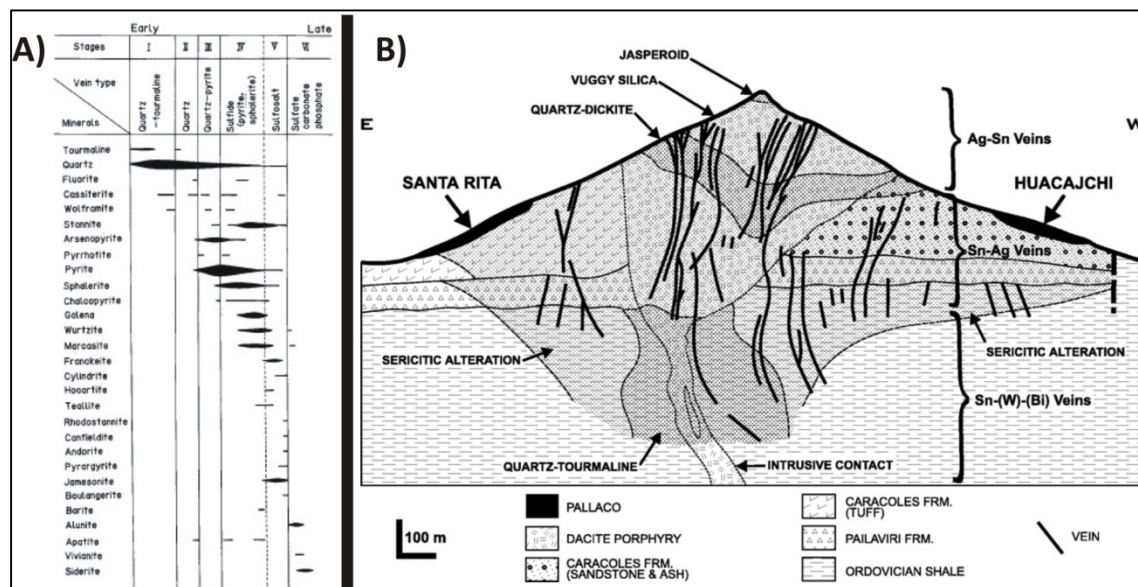
**Figura 20.** A) Geología general de Bolivia (Figura tomada de Arce-Burgoa y Goldfarb, 2009). B) Migración de la mineralización a lo largo del cinturón de estaño boliviano (Figura tomada de Mlynarczyk y Williams, 2005).

Sugaki y Kitakaze (1988) realizaron un estudio en 35 depósitos polimetálicos que se encuentran a lo largo del cinturón de Sn boliviano, proponiendo que las mineralizaciones de estos depósitos se podían dividir en seis etapas: I) cuarzo-turmalina, II) cuarzo, III) cuarzo-pirita, IV) sulfuros, V) sulfosales y VI) sulfatos-fosfatos (Fig. 21A). Según estos autores, la casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) es el mineral de estaño más importante en los depósitos bolivianos y precipita fundamentalmente en las primeras etapas, dentro de los filones de cuarzo-turmalina, cuarzo y cuarzo pirita. En cambio, la estannita ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ) es un mineral más tardío que precipita fundamentalmente en la etapa IV y parte de la etapa V, en los filones con sulfuros. Este hecho explicaría por qué no hemos encontrado casiterita en las muestras estudiadas, ya que al pertenecer a las primeras etapas de formación, de mayor temperatura, precipitaría en las zonas más profundas de los sistemas filonianos, mientras que conforme fuese disminuyendo la temperatura, en las zonas más superficiales, el estaño precipitaría en forma de estannita.

Por otra parte, en los depósitos del cinturón de estaño boliviano también se ha reconocido una zonación mineralógica vertical de los depósitos, de manera que en las zonas más profundas de los sistemas filonianos domina la asociación de Sn-W-Bi, en niveles intermedios predomina la asociación Cu-Zn-Sn, mientras que los niveles superficiales son ricos en Ag y Sb, y pobres en Sn (Sillitoe *et al.*, 1998).

Uno de los yacimientos más importantes dentro del cinturón de Sn-Ag boliviano es Cerro Rico del Potosí, el depósito de Ag más grandes del mundo, ya explotado durante los siglos XVI y XVII por los primeros españoles que llegaron allí. Los numerosos estudios realizados en este yacimiento pusieron de manifiesto su compleja mineralogía y zonación (Evans, 1940; Turneure, 1960; Cunningham *et al.*, 1996; Wilson y Petrov, 1999), junto con la importante alteración hidrotermal que sufrieron las rocas encajantes (Sillitoe *et al.*, 1975, 1998; Steele, 1996). Como se puede apreciar en la figura 21B, este depósito encaja en un stock pórfido-dacítico que intruyó en niveles muy someros de la corteza, atravesando pizarras ordovícicas. Está afectado por una importante alteración hidrotermal, con jasperoides, vuggy quartz y cuarzo dickita (alteración argílica). La mineralización, desde las zonas más profundas hacia las más superficiales, presenta una clara zonación: filones de cuarzo-pirita-Sn±W±Bi, filones de cuarzo-sulfuros-Sn-Ag y finalmente, en las zonas más superficiales, filones de cuarzo-sulfuros-Ag-Sn.

Si comparamos la mineralogía de estas asociaciones con la encontrada en “PO” y “SJ”, queda claro que nuestras muestras son similares a los niveles superficiales de Cerro Rico, con el predominio de minerales de Ag sobre los de Sn, junto con alteración sericitica y silícica. Así, se podría asumir la existencia de una mineralización más profunda donde se encontrarían las fases más ricas en Sn, con predominio sobre los minerales de Ag.



**Figura 21.** A) Etapas de mineralización de los yacimientos que se encuentran en el cinturón de Sn (Figura tomada de Sugaki y Kitakaze, 1988). B) Zonación vertical del depósito polimetálico Ag-Sn en Cerro Rico de Potosí, Bolivia (Figura tomada de Bartos, 2000).

#### 4.4. Sugerencias para la exploración

En este tipo de yacimientos es importante hacer una cartografía de detalle (1:10000. 1:2500, 1:1000) haciendo hincapié en los posibles sistemas de fallas existentes, puesto que, además de ser conductos viables para la circulación de fluidos, son las áreas más favorables para encajar la mineralización. También es importante el reconocimiento del tipo de rocas ígneas existentes en la zona de estudio. La presencia de antiguas explotaciones es indicativa de un posible potencial minero. Obviamente, el reconocimiento y cartografía de las alteraciones puede ser fundamental

para el descubrimiento de yacimientos que no llegan a aflorar en superficie. Y, por supuesto, los productos de alteración de las posibles menas existentes. En este caso, el Cu daría tonos verdosos y azulados (en carbonatos, silicatos, sulfatos y óxidos), el Pb tonos blancos y amarillentos (existencia de cerusita, anglesita o piromorfita), la alteración de Ag da lugar a minerales de colores verdoso-céreos y amarillentos (cloruros) y el Zn minerales blancos como la smithsonita (Evans, 2006).

Una recogida de muestras tanto de roca (mediante catas y pequeñas trincheras) como de suelo y arroyos, para analizarlos buscando elementos exploradores (firma geoquímica) como Cu, Zn, Sn, Pb, Ag, W, Au, Bi y As.

Una vez que las observaciones y estudios anteriores confirman anomalías en determinados elementos, el paso siguiente sería realizar sondeos. Primeramente, a una malla grande, para confirmar la existencia de mineralizaciones y su profundidad, posteriormente este mallado se iría reduciendo. En función de los resultados que se obtengan se empezaría también con los métodos geofísicos, que ayudan a delimitar las posibles áreas mineralizadas:

- Prospección magnética, es la técnica con más km de línea que se hacen en todo el mundo debido a su bajo coste y rapidez. Es útil en la búsqueda de yacimientos con sulfuros y óxidos de hierro. Se pueden identificar pirrotita y magnetita mezclada con pirita, esfalerita y en menor medida galena, arsenopirita y calcopirita. Ayuda a delimitar la exploración con polarización inducida, ya que las zonas que dan valores bajos son indicativas de rocas que están rodeando mineralización (como sería el caso de las rocas volcánicas).

- Resistividad y polarización inducida, superficialmente nos dan anomalías en zonas alteradas con abundante pirita, o con sulfuros, en profundidad los contrastes entre los sulfuros y las rocas encajantes pueden ser una guía útil para la mineralización, más aún si hay una importante alteración sericitica, en la que domina la pirita.

- Método electro-magnético, se pueden diferenciar contactos en zonas con baja conductividad, como son las venas o zonas silicificadas. También es útil para conocer el grado de mineralización de Zn.

## 5. CONCLUSIONS

- The "SJ" and "PO" targets take place in three main stages of mineralization, being the second stage the most important, with the formation of sphalerite, pyrite, Ag and Pb sulfosalts and stannite.

- The hydrothermal alteration was propylitic, sericitic and silicic type.

- The freibergite geothermometer indicates a formation temperature of about 170°C for sub-stage 2B, where the precipitation of the different sulfosalts is present.

- Both deposits would be classified as polymetallic veins of tin, hosted in volcanic rocks, which are consistent with the polymetallic tin belt located in Bolivia.

- The samples come from the superficial levels of the targets, which probably show a vertical zonation as the abundance of Ag and base metals.

-Detailed cartography, sample collection, drilling surveys and geophysical methods (induced polarization, magnetic prospecting, and electromagnetic method) are the recommendations for the exploration of these deposits.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

Arce-Burgoa, O.R., (2009): Metalliferous ore deposits of Bolivia, second edition, SPC Impresores S.A. 369 p.

Arce-Burgoa, O.R. y Goldfarb, R.J. (2009): Metallogeny of Bolivia. Society of Economic Geologists (SEG) Newsletter, 79: 13 p.

Barton, P.B. y Bethke, P.M. (1987): Chalcopyrite disease in sphalerite: Pathology and epidemiology. American Mineralogist, 72: 451-467.

Bartos, P.J. (2000): The pallacos of Cerro Rico de Potosí, Bolivia: a new deposit type. Economic Geology, 95: 645-654.

Bortnikov, N.S., Genkin, A.D., Dobrovol'skaya, M.G., Muravitskaya, G.N. y Filimonova, A.A. (1991): The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite: Exsolution, coprecipitation, or "disease"? Economic geology, 86: 1070-1082.

Clark, B.R. y Kelly, W.B. (1973): Sulphide deformation studies: I. Experimental deformation of pyrrhotite and sphalerite to 2000 bars and 500°C. Economic geology, 68: 332-352.

CIM Definition Standards, for mineral resources and mineral reserves (2010). (<http://web.cim.org/standards/menupage.cfm?sections=177&menu=178>)

Cunningham, C.G., Zartman, R.E., McKee, E.H., Rye, R.O., Naeser, C.W., Sanjines, O., Eriksen, G.E., and Tavera, F. (1996) The age and thermal history of Cerro Rico de Potosi, Bolivia. Mineralium Deposita, 31: 374–385.

Evans, A.M. (2006): The mineralogy of economic deposits. En: *Introduction to mineral exploration* (C.J. Moon, M.K.G. Whateley and A.M. Evans, eds). Blackwell Publishing, USA, 19-32

Evans, D.L., (1940): Structure and mineral zoning of the Pailaviri section, Potosi, Bolivia. Economic geology, 35: 737–750.

Grant, J.N., Halls, C., Avila Salinas, W. y Snelling, N.J. (1979): K–Ar ages of igneous rocks and mineralization in part of the Bolivian tin belt. Economic geology, 74: 838–851.

Lavenue, A., Bonhomme, M.G., Vatin-Perignon, N. y Pachterre, P. (1987): Neogene magmatism in the Bolivian Andes between 16°S and 18°S: Stratigraphy and K/Ar geochronology. Journal of South American Earth Sciences, Vol. 2: 35-47.

Mlynarczyk, M.S.J. y Williams-Jones, A.E. (2005): The role of collisional tectonics in the metallogeny of the Central Andean tin belt. Earth and Planetary Science letters, 240: 656-667.



- 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-Zunic, T., Mumme, W.G., Vurro, F., Topa, D., Bindi, L., Bente, K. y Shimizu, M. (2008): Sulfosalt systematic: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur. J. Mineral.* 20, 7-46.
- Moon, C.J., Whateley, M.K.G. y Evans, A.M. (2006): Introduction to mineral exploration. Blackwell Publishing. Oxford. 481 p.
- Nagase, T. y Kojima, S. (1997): An SEM examination of the chalcopyrite disease texture and its genetic implications. *Mineralogical Magazine*, 61: 89-97.
- Nespolo, M., Ozawa, T., Kawasaki, Y. Y Sugiyama, K. (2012): Structural relations and pseudosymmetries in the andorite homologous series. *J. Mineralogical and Petrological Sciences*, 107: 223-243.
- 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*, 69: 1157-1164.
- Sack, R.O. y Lichtner, P.C. (2009): Constraining compositions of hydrothermal fluids in equilibrium with polymetallic ore-forming sulfide assemblages. *Economic Geology*, 104: 1249-1264.
- Sillitoe, R.H., Halls, C., and Grant, J.N. (1975): Porphyry tin deposits in Bolivia. *Economic Geology*, 70: 913-927.
- Sillitoe, R.H., Steele, G.B., Thompson, J.F.H. y Lang, J.R. (1998): Advanced argillic lithocaps in the Bolivian tin-silver belt. *Mineralium Deposita*, 33: 539-546.
- Steele, G.B., 1996, Metallogenesis and hydrothermal alteration at Cerro Rico, Bolivia. Unpublished Ph.D. thesis, University of Aberdeen, 435 p.
- Sugaki, A. y Kitakaze, A. (1988): Tin-bearing minerals from bolivian polymetallic deposits and their mineralization stages. *Mining Geology*, 38 (5): 419-435.
- Sugaki, A., Shimada, N., Ueno, H. y Kano, S. (2003): K-Ar ages of tin-polymetallic mineralization in the Oruro mining district, Central Bolivian tin belt. *Resource Geology*, 53: 273-282.
- Turneure, F.S. (1960): A comparative study of major ore deposits of central Bolivia. Part 1. *Economic Geology*, 55: 217-254.
- Wilson, W.E., and Petrov, A. (1999): Famous mineral localities: Cerro Rico de Potosi, Bolivia. *Mineralogical Record*, 30: 9-36.