TESIS DE LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

2011

16

Cecilia Biel Soria

El depósito de sulfuros masivos polimetálicos de Arroyo Rojo, Tierra del Fuego (Argentina). Mineralogía, geoquímica y metalogenia

Departamento

Ciencias de la Tierra

Director/es

Subías Pérez, Ignacio

Acevedo, Rogelio Daniel

http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis

ISSN 2254-7606

Prensas de la Universidad Universidad Zaragoza

Universidad Zaragoza
1542

Tesis Doctoral

EL DEPÓSITO DE SULFUROS MASIVOS POLIMETÁLICOS DE ARROYO ROJO, TIERRA DEL FUEGO (ARGENTINA). MINERALOGÍA, GEOQUÍMICA Y METALOGENIA

Autor

Cecilia Biel Soria

Director/es

Subías Pérez, Ignacio
Acevedo, Rogelio Daniel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ciencias de la Tierra

2011

Repositorio de la Universidad de Zaragoza – Zaguan http://zaguan.unizar.es



Universidad de Zaragoza

Facultad de Ciencias

Departamento de Ciencias de la Tierra

El Depósito de Sulfuros Masivos Polimetálicos de Arroyo Rojo, Tierra del Fuego (Argentina). Mineralogía, Geoquímica y Metalogenia.

Tesis Doctoral

Cecilia Biel Soria

Directores

Ignacio Subías Pérez

Rogelio Daniel Acevedo

Zaragoza

Marzo de 2011

Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

Ignacio SUBIAS, Profesor Titular de Cristalografía y Mineralogía del Departamento Ciencias de la Tierra y **Rogelio Daniel ACEVEDO**, Investigador del Centro Austral de Investigaciones Científicas (Ushuaia, Argentina),

CERTIFICAN:

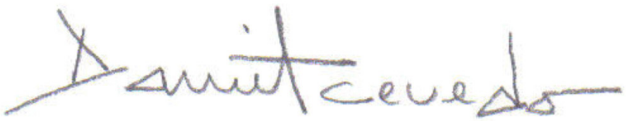
que la presente memoria titulada:

"El depósito de Sulfuros Masivos polimetálicos de Arroyo Rojo, Tierra del Fuego (Argentina). Mineralogía, geoquímica y metalogenia"

se ha realizado bajo su dirección por **Dña. Cecilia Biel Soria**, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en Zaragoza a 1 de Marzo del 2011.





Fdo. Ignacio Subías

Rogelio Daniel Acevedo

"Tierra del Fuego, Fin del mundo,

Principio de todo"

Prólogo

Estuve en el momento y el lugar adecuado, y eso supuso que cuando me interesé por el mundo de la investigación, se me brindó la gran oportunidad de trabajar en Argentina, en Tierra del Fuego.

Atrapada por la fuerza de la naturaleza de este país y en concreto de esta isla, y de sus vírgenes parajes, no es difícil encontrar un lugar en el que poder realizar una tesis doctoral. La magia de lugares tan especiales como la Laguna Esmeralda, el Lago Escondido, la Bahía Lapataia o el faro del Fin del Mundo, hacen que tu estancia en Tierra de Fuego se convierta en un placer para los sentidos.

La ciudad de Ushuaia recibe al visitante a los pies del glaciar Martial, en las faldas de la Cordillera Fueguina, con una luz especial fruto de sus largos días en los veranos australes. En invierno un manto blanco cubre el paisaje fundiéndose con las aguas del Canal Beagle.

Desde el primer instante que pisas la isla sientes la atracción que este paraíso natural ejerció sobre navegantes, naturalistas, historiadores y científicos, que surcaron las aguas del Canal Beagle. Es así como sientes la necesidad de formar parte de ese grupo de privilegiados que han colaborado a desentrañar la geología de este rincón de la tierra, tan bonito, como inexplorado.

Y es de esta manera, y no de otra, como comenzó esta historia, que hoy, tras cinco años de trabajo y viajes a Tierra del Fuego, termina con el manuscrito que tienes entre tus manos.

AGRADECIMIENTOS

En la vida hay dos cosas muy difíciles de hacer; pedir perdón y dar las gracias. En lo primero, sirvan estas líneas de disculpa si este proyecto me ha quitado tiempo para poder dedicarlo a las personas y cosas realmente importantes. En lo segundo, intentaré mostrar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que, en mayor o menor medida, han hecho posible esta tesis, y que citaré a continuación, y a las que por falta de espacio o mala memoria no lo haga.

En primer lugar quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mi director el Dr. Ignacio Subías por haberme iniciado en el mundo de la investigación, haberme propuesto un tema de tesis y zona de campo tan atractivos y haber dirigido prestamente este trabajo, que ha llegado a buen puerto. Por su disponibilidad casi absoluta y su infinita paciencia, sobre todo en el campo, por sus buenos consejos, no siempre bien recibidos, y sobre todo por su actitud siempre optimista; da gusto trabajar así.

Y a mi codirector el Dr. Rogelio Daniel Acevedo que aunque no ha estado "acá", su ayuda ha sido imprescindible. Gracias por todos esos mails llenos de referencias bibliográficas, correcciones y sugerencias, y sobre todo, por esos increíbles asados, después de un largo día de campo.

Además de a ellos me gustaría dar las gracias a muchas personas más:

A la Dra. Isabel Fanlo, por estar dispuesta a resolver cualquier duda o problema, siempre con una sonrisa en la boca y por su gran ayuda, en el campo y en el microscopio.

Al Profesor Dr. Francisco Velasco de la Universidad del País Vasco por su ayuda en el estudio de las alteraciones hidrotermales, con las láminas delgadas, y sobre todo por las miles de buenas ideas que me ha dado para continuar investigando.

Al Dr. Clemente Recio de la Universidad de Salamanca por introducirme en el mundo de los isótopos.

Al Dr. Kjell Billström por hacer de mi estancia en Estocolmo una experiencia inolvidable, y por resolver millones de dudas acerca de los isotopos radiogénicos

Al Dr. Iñaki Yusta de la Universidad del País Vasco, por iniciarme en el manejo del Pimaview y por su inestimable ayuda con la FRX.

A la Dr. Blanca Bauluz de la Universidad de Zaragoza, por su ayuda con los agregados orientados y la difracción.

Al Dr. Enrique Arranz que resolvió muchas dudas petrográficas

A la Dra. Ester Mateo por su gran apoyo, sus ánimos y por hacerme reír cuando las cosas no salen tan bien como se espera.

A César Castañón por su amabilidad, paciencia, y buen hacer con el Recmin

Y al resto de profesores del Área de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Zaragoza, por su colaboración desinteresada en todo momento.

Un recuerdo muy especial para las chicas de mine por esas comidas con sobremesa, y los buenos momentos que me han hecho pasar.

A todas mis amigas y amigos, los de Monzón, los de Zaragoza, y los de Alfaro, especialmente a Iker, Davinia y Hernando, que han vivido esta experiencia también en primera persona.

A toda mi familia, en especial a mis padres por apoyarme en todo momento, desde que elegí la carrera de geología hasta que decidí embarcarme en esta aventura, y durante toda mi vida. También a mi abuelo que sé que vendrá a mi defensa, y me hace muchísima ilusión.

A Jesús por haberme entendido, apoyado y querido. Gracias por haber compartido conmigo esta aventura, y por seguir compartiendo conmigo la aventura de la vida.

Este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación del Ministerio de Educación y Ciencia (proyecto CGL 2004-05055 y beca FPU AP 2005-0244) y del Programa de Grupos de Investigación del Gobierno de Aragón (Grupo de Recursos Minerales).

ABSTRACT

This thesis seeks to improve the understanding of the geology and alteration patterns of VMS deposits at Fuegian Andes by providing new data and new interpretation of the geology and alteration system of the Arroyo Rojo VMS deposit. This is the main deposit of the Río Encajonado-Río Hambre Ore Belt (Tierra de Fuego, Argentina). The Arroyo Rojo deposit is hosted by the volcanic and volcanoclastic portion of the Lemaire Formation, Middle Jurassic in age. The aforementioned portion consists from base up of: rhyolite, dacite, ignimbrite, tuff and flow. It is underlain by a pre-Jurassic basement and overlain by the hyaloclastic andesites belonging to the Yahgán Formation.

This Zn-Pb-Cu type deposit displays a lenticular morphology developed as a stacked lenses-style or stacked deposit, with disseminated mineralization at the footwall and hanging-wall. The internal structure of the deposit is marked by the occurrence of massive, semimassive and banded facies along with stringer, brecciated and minor intercalations of ore disseminated zones. The mineral assemblage is mainly made up of pyrite and sphalerite, with minor amounts of galena and chalcopyrite, and rare pyrrhotite, arsenopyrite, tetrahedrite and bournonite.

The ores and volcanic host-rocks generally have one penetrative tectonic foliation and have been metamorphosed to prehnite-pumpellyite facies. Metamorphism and deformation caused an intense cataclasis in pyrite and remobilization of the more ductile sulphides, which precipitated as cement and filling cracks. Also deformation developed deformational, recrystallization and annealing textures in the aforementioned minerals, and the formation of metarhyolites, mylonites and ultramylonites in the host volcanic sequence.

Regional seafloor alteration, characterized by the presence of titanite, clinozoisite and Fe-chlorite, along with quartz and albite, is partially obliterated by hydrothermal alteration. This hydrothermal alteration follows a stratabound model with the following zones from footwall to hangingwall: (1) Quartz-Chlorite ± Sericite, (2) Quartz-Chlorite, (3) Chlorite ± Quartz–Sericite-Calcite, (4) Quartz–Chlorite ± Calcite and (5) Sericite + Quartz ± Chlorite ± Calcite. It is worthy to note that Mg-chlorite and phengitic white mica typically occurs in the vicinity of the Arroyo Rojo ore lenses.

The combined action of the already said alteration types, reflected at the mass balance, shows a high mobility of major oxides mainly at the chloritic alteration with strong enrichment in MgO, Fe_2O_3, Cu and S. Sericitic alteration increases MgO content and loose Na_2O and As. Both of them displays a major mass transfer in MgO.

In spite of the above, depositional characteristics are still recognizable. So, primary banding was preserved between facies boundaries. In addition, some remnants of magmatic origin are recognizable as fenocrystals and fenoclasts of the volcanic hosted sequence. Most of the volcanic and volcanoclastic rocks of the deposit show a rhyolitic to rhyo-dacitic chemical composition and a tholeitic to intermediate affinity, with a general subalkaline character. In spite that the geotectonic context of these rocks correspond to a volcanic arc, REE and trace elements distribution patterns indicate an initial stage of a back-arc basin, suggesting a mixed origin for

this volcanism by partial fusion of continental crust, related to rifting, and magmatic arc influence.

Isotopic geochemistry of Pb, Sr and Nd indicate an orogenic origin for the igneous and sedimentary rocks of the Lemaire Formation related to the opening of the "Rocas Verdes" marginal back-arc basin. Sr-Nd isotopic compositions of the hydrothermal alteration and related rocks to the Arroyo Rojo deposit indicate a mixed origin for this one, between mantelic and crustal, related to the back-arc basin.

Isotopic data of S, H/D, Pb and Sr, and fluid inclusions suggest a hydrothermal model of the deposit in which the ore-forming fluids were retained at the underlying sedimentary sequence of the Lemaire Formation that acted as a permeable aquifer and where took place the continuous leaching of S and metals. A plutonic subvolcanic intrusion behaved as the heat engine, developing a hydrothermal system (magmatic floor heating) of diffuse discharge. The flux of these saline and dense fluids were canalized through the more permeable rocks (tuffs and breccias) to become to the seafloor where displace in favour of the slope, depositing in the bottom of brine pools.

Exploration in the Fuegian Andes (Fin del Mundo prospect) is difficult as a consequence of the rugged orography and tough climate. Considering such circumstances PIMA has been revealed as a useful exploration tool in other VMS of the ore belt. Since the chemical composition of chlorite and the phengitic and paragonitic content of the white mica show a very good correlation with the Fe-OH and Al-OH absorption wavelengths respectively, and with the proximity to the mineralized lenses.

The results of this study can be used to help identify felsic volcanoclastic proximal facies associations, new ore horizons and favourable hydrothermal alteration zones in other parts of the Río Encajonado-Río Hambre belt.

RESUMEN

El objetivo de esta tesis es avanzar en el conocimiento de la geología y modelos de alteración hidrotermal de los yacimientos de sulfuros masivos de los Andes Fueguinos. Para ello se ha seleccionado el depósito de Arroyo Rojo, el más representativo del cinturón Río Encajado-Río Hambre (Tierra del Fuego, Argentina). Este depósito encaja en la parte volcánica y volcanoclástica de la Formación Lemaire, de edad jurásica media, compuesta de base a techo por: riolitas, dacitas, ignimbritas, tobas y lavas, que yace sobre el basamento pre-jurásico y bajo las andesitas hialoclásticas de la Formación Yahgán.

Este depósito de tipo Zn-Pb-Cu presenta morfología lenticular con facies masivas, semimasivas y bandeadas, intercaladas con zonas de *stringer,* brechas y de mineralización diseminada, dando lugar a un depósito de lentes apiladas (*stacked lenses-style* o *stacked*), con mineralización diseminada a muro y techo. La mineralogía principal del mismo es pirita y esfalerita, con cantidades menores de galena y calcopirita, y trazas de pirrotita, arsenopirita, tetraedrita y bournonita.

El grado de metamorfismo alcanzado en el depósito, facies prenhita-pumpellita, dio lugar al desarrollo de una foliación tectónica muy penetrativa, generando una intensa cataclasis en la pirita, y la removilización de los minerales más dúctiles, que precipitaron como cemento entre granos y relleno de fracturas. La deformación asociada dio lugar en estos últimos al desarrollo de texturas de deformación, recristalización y *annealing,* y en las rocas de caja a la formación metariolitas, milonitas y ultramilonitas.

La alteración regional de fondo marino, caracterizada por la presencia de titanita, clinozoisita, clorita ferrosa, junto a cuarzo y albita, está parcialmente obliterada por la alteración hidrotermal del depósito. El modelo de alteración hidrotermal es de tipo estratoligado o concordante, desarrollando de muro a techo: (1) Cuarzo-Clorita ± Sericita, (2) Cuarzo-Clorita, (2) Clorita ± Cuarzo–Sericita-Calcita, (3) Cuarzo-Clorita ± Calcita y (4) Sericita + Cuarzo ± Clorita ± Calcita. En el que las composiciones de clorita magnésica y mica blanca fengítica predominan en las proximidades de las lentes mineralizadas.

La acción combinada de estas dos alteraciones, reflejada en el balance de masas, muestra una elevada movilidad de los óxidos mayores principalmente en la alteración clorítica con ganancias importantes en MgO, Fe_2O_3, Cu y S, mientras que en la sericítica tiene lugar una ganancia importante de MgO, y pérdida de Na_2O y As, siendo en ambos casos la mayor transferencia de masa en MgO.

A pesar de ello, se ha preservado la estratificación primaria en los contactos entre facies, y algunos vestigios del origen magmático, como los fenocristales y fenoclastos de la secuencia volcánica encajante. La mayoría de las rocas volcánicas y volcanoclásticas del depósito presentan una composición química de riolítica a riodacítica y una afinidad geoquímica de toleítica a intermedia, mostrando en general un carácter subalcalino. El ambiente geotectónico de formación de las mismas corresponde a un arco volcánico y el patrón de distribución y geoquímica de las REE y elementos traza indican un ambiente de estadio inicial de cuenca de tras-arco,

sugiriendo un origen mixto para este magmatismo por fusión parcial de la corteza continental asociada al rifting, e influencia del arco magmático.

La geoquímica isotópica de Pb, Sr y Nd indica un origen de las rocas ígneas y sedimentarias de la Formación Lemaire orogénico relacionado con la apertura de la cuenca marginal de tras-arco "Rocas Verdes". Las composiciones isotópicas Sr-Nd de la alteración hidrotermal y rocas asociadas al depósito de Arroyo Rojo indican un origen mixto para el mismo, entre mantélico y cortical, asociado a esta cuenca de tras-arco.

Los datos de geoquímica isotópica de S, H/D, Pb y Sr e inclusiones fluidas sugieren un modelo hidrotermal para este depósito en el que los fluidos mineralizadores se almacenaron en la serie sedimentaria infrayacente, correspondiente a la Formación Lemaire, que actuó como un acuífero permeable, produciéndose el lavado continuo de metales y S. La intrusión de un plutón subvolcánico actuó de fuente de calor desarrollando un sistema hidrotermal de convección (*magmatic floor heating*) de descarga difusa. El flujo de estos fluidos salinos y densos se canalizó a través de las rocas más permeables (tobas y brechas) hasta alcanzar la superficie marina por la que se desplazaron a favor de la pendiente, acumulándose en el fondo cuencas de tipo *brine pool*.

Las condiciones climáticas y escarpada orografía de los Andes Fueguinos condicionan la prospección en este distrito (Fin del Mundo). En este sentido el PIMA se ha revelado como una herramienta muy útil en la exploración de otros VMS del cinturón mineralizado, mostrando una muy buena correlación de la composición química de la clorita y el contenido fengítico y paragonítico de la mica blanca con las longitudes de onda de absorción de Fe-OH y Al-OH, respectivamente, y con la proximidad a las lentes mineralizadas.

Los resultados de este estudio son de gran ayuda para la identificación de asociaciones de facies volcanoclásticas félsicas proximales, nuevos horizontes mineralizados y zonas de alteración hidrotermal preferentes en otras áreas del cinturón mineralizado Río Encajonado-Río Hambre.

ÍNDICE

1. Introducción 1

1.1. SITUACIÓN GEOGRÁFICA 1

1.2. HISTORIA 4

1.3. CLIMA 11

1.4. HIDROGRAFÍA 12

1.5. OROGRAFÍA 15

1.6. FLORA 18

1.7. FAUNA 20

2. Objetivos 25

3. Geología Regional 31

3.1. ANTECEDENTES 31

3.2. ESTRATIGRAFÍA 34

3.2.1 Basamento 35

3.2.2 Formación Lemaire (Jurásico Medio-Superior) 39

3.2.3 Formación Yahgán (Jurásico Superior-Cretácico Inferior) 42

3.3. TECTÓNICA 45

3.3.1 Evolución tectónica 47

Fase previa 48

El Ciclo Gondgwánico 48

El Ciclo Patagonídico 50

El Ciclo Ándico 54

4. Metodología 65

4.1. MUESTREO Y PREPARACIÓN 65

4.1.1 Muestreo sistemático y cartografía del depósito 65

4.1.2 Testificación y muestreo de sondeos 66

4.1.3 Levantamiento de perfil estratigráfico y muestreo de la roca encajante en zonas alejadas al sulfuro masivo 66

4.1.4. Preparación previa de las muestras 67

4.2. MÉTODOS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS 67

4.2.1 Microscopía de luz transmitida 67
4.2.2. Microscopía de luz reflejada 68
4.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) 68
4.2.4. Microsonda electrónica (EPMA) 69
4.2.5. Difracción de Rayos X (DRX) 70
Muestra total 71
Agregados orientados 72
4.2.6. Análisis químicos de Roca Total (FRX) 72
4.2.7. Análisis de elementos trazas por Espectrometría de masas (ICP-MS) 72
4.2.8. PIMA (Analizador mineral portátil por infrarrojos) 73
4.2.9. Geoquímica Isotópica 74
Isótopos Estables 74
Isótopos Radiogénicos 75
4.2.10. Tratamiento de datos 78
5. Geología local: estructura y serie encajante 81
5.1 INTRODUCCIÓN 81
5.2 UBICACIÓN Y ESTRUCTURA DEL DEPÓSITO 81
5.3 DESCRIPCIÓN DE LA SERIE ENCAJANTE 86
5.3.1. Riolita 89
5.3.2. Dacita 89
5.3.3. Ignimbrita 90
5.3.4. Tobas 92
Toba vesicular 92
Toba vítrea 93
Toba cristalina 94
Brecha tobácea 95
5.3.5. Lava riolítica 96
5.3.6. Rocas de metamorfismo dinámico 97
Milonita 97
Metariolita 98
5.4. MINERALOGÍA Y QUÍMICA MINERAL DE LA SERIE ENCAJANTE 99

5.4.1. Minerales principales 100
Cuarzo 100
Feldespatos 101
Clorita 102
Micas blancas 103
5.4.2. Minerales accesorios 104
Calcita 104
Titanita 105
Epidota 105
5.4.3. Química mineral 106
Feldespatos 106
Micas blancas 110
Clorita 112
Titanita 114
Epidota 114
5.5. LITOGEOQUÍMICA DE LA SERIE ENCAJANTE 115
5.6. CONCLUSIONES 124
6. Mineralogía y geoquímica de la mena 129
6.1. INTRODUCCIÓN 129
6.2. ANTECEDENTES 132
6.3. DESCRIPCIÓN DEL CUERPO MINERALIZADO 133
6.4. ESTILOS DE MINERALIZACIÓN 139
6.5. ASOCIACIÓN MINERAL 140
6.5.1. Facies diseminadas 140
6.5.2. Facies masivas, semimasivas y bandeadas 141
6.5.3. Facies brechoides y de stringer 142
6.6. PETROGRAFÍA 143
6.6.1. Texturas primarias, diagenéticas e hidrotermales 143
6.6.2. Texturas de deformación 145
6.6.3. Texturas de recristalización 149
6.7. QUÍMICA MINERAL 151

6.7.1. Mineralogía 151
Pirita 151
Esfalerita 152
Galena 152
Calcopirita 153
Pirrotita 153
Sulfosales 153
Arsenopirita 154
Minerales de alteración 154
6.7.2. Quimismo de las fases minerales principales 154
Pirita 154
Esfalerita 162
Galena 170
Calcopirita 173
Pirrotita 177
Sulfosales 179
6.8. CONTENIDO METÁLICO DE LAS FACIES MINERALIZADAS 180
6.9. SECUENCIA PARAGENÉTICA 187
6.9.1. Etapa primaria o sinsedimentaria 188
6.9.2. Etapa diagenética o hidrotermal incipiente 188
6.9.3. Etapa hidrotermal o principal 189
6.9.4. Etapa final 190
6.9.5. Etapa Metamórfica 190
6.10. CONCLUSIONES 191
7. Alteración Hidrotermal 199
7.1. INTRODUCCIÓN 199
7.2. ESTILOS DE ALTERACIÓN 204
7.3. DISTRIBUCIÓN DEL HALO DE ALTERACIÓN HIDROTERMAL ASOCIADO A LA MINERALIZACIÓN. 207
7.4. UTILIZACIÓN DEL PIMA EN EL ESTUDIO DE LA ALTERACIÓN HIDROTERMAL. 210

7.4.1 Definición de vectores lito-geoquímicos y espectrales 210
7.4.2. Relación entre PIMA y química mineral 219
7.4.3. Estudio infrarrojo de la roca regional 222
7.5. GEOQUÍMICA DE LA ALTERACIÓN HIDROTERMAL..... 223
7.5.1. Geoquímica de roca total 226
7.5.2. Cálculos de balance de masas 231
7.6. ÍNDICES DE ALTERACIÓN 235
7.7. DEFINICIÓN DE LA ALTERACIÓN HIDROTERMAL REGIONAL..... 238
7.8. HISTORIA EVOLUTIVA DE LA ALTERACIÓN 240
7.9. CONCLUSIONES 244
8. Origen de los fluidos y los metales..... 251
8.1. INTRODUCCIÓN 251
8.1.1 Introducción a la geoquímica isotópica de S 253
8.1.2. Introducción a la geoquímica isotópica de H y O..... 255
8.1.3. Introducción a la geoquímica isotópica de Pb 259
8.1.4. Introducción a la geoquímica isotópica de Sm y Nd 264
8.1.5. Introducción a la geoquímica isotópica de Sr 274
8.1.6. Aplicación a la geoquímica isotópica de Nd y Sr al estudio de rocas ígneas..... 279
8.2. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL AZUFRE 283
8.3. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL OXÍGENO E HIDRÓGENO..... 293
8.4. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL PLOMO 303
8.5. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE Sr-Rb y Sm-Nd..... 311
8.6. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS FLUIDOS 324
8.7. CONCLUSIONES 328
9. Modelo genético. Conclusiones 339
9.1. DISCUSIÓN FINAL Y MODELO GENÉTICO 339
9.2. CONCLUSIONES 348
10. Bibliografía..... 361

1. Introducción

1. Introducción

La Cordillera Fueguina, situada al sur de la Isla Grande de Tierra de Fuego (Argentina) (Fig.1.1.1), es la continuación de la Cordillera de los Andes, que abandona su orientación N-S para dibujar un gran arco en dirección E-O. Paralelo a los Andes Fueguinos se extiende el Canal Beagle que baña con sus aguas la bahía de Ushuaia. Esta ciudad considerada la más austral del mundo es la localidad más cercana al área de estudio y, por tanto, base de las campañas de campo que se han realizado durante la elaboración de esta tesis.

En una zona marcada por la explotación tradicional de placeres auríferos y de una pequeña mina subterránea de sulfuros masivos, la floreciente actividad de exploración llevada a cabo en la Cordillera Fueguina con el objetivo de localizar depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos, ha abierto un nuevo horizonte en las investigaciones mineras.

El depósito elegido, Arroyo Rojo, llama la atención no sólo por ser el más importante de los Andes Fueguinos, sino por las características de su emplazamiento. A 820 m. de altura sobre el nivel del mar, en un valle glaciar colgado, con una climatología extrema y un acceso muy complicado, el depósito comenzó a dejarse ver debido al rápido y brusco retroceso sufrido por los glaciares de los Andes Fueguinos en los últimos años.

El nombre de Arroyo Rojo hace referencia al color rojizo de las rocas, producto de la alteración del depósito, que atraviesa un pequeño arroyo que nace bajo el glaciar, en la recientemente bautizada Laguna "Estercica", y que se convierte corriente abajo en un tributario del Río Encajonado Oeste.

Para situar al lector dentro de este marco de referencia es conveniente dar a conocer de forma breve, la situación geográfica de la isla y del área concreta de estudio, así como parte de la historia y fisionomía de la misma.

1.1. SITUACIÓN GEOGRÁFICA

Geográficamente, el nombre de Tierra del Fuego indica un vasto archipiélago situado en la parte más meridional del continente sudamericano, al sur del Estrecho de Magallanes. Este archipiélago está rodeado por el océano Pacífico, el Atlántico y al sur el Antártico, ocupando una superficie total de unos 65.000 km^2.

La parte occidental de la Isla Grande, así como la mayor parte del archipiélago y el Estrecho de Magallanes, pertenecen políticamente a Chile, ocupando una superficie aproximada de 40.000 km^2.

La provincia argentina de Tierra de Fuego ocupa una superficie de 21.478 km², incluyendo el sector argentino de la Isla Grande de Tierra del Fuego, la isla de los Estados y otras islas menores.

La ciudad de Ushuaia se ubica en el extremo sur de la Isla Grande, en el margen norte del Canal Beagle, y se accede a ella desde el Norte por la Ruta Nacional 3.



Fig.1.1.1. Situación geográfica de Ushuaia y del área de estudio.

El depósito de Arroyo Rojo se sitúa al sur de la Isla Grande de Tierra de Fuego, dentro de territorio argentino, en las proximidades de la ciudad de Ushuaia (Fig.1.1.1). Concretamente se encuentra en la parte de la Cordillera Fueguina conocida como Sierra de Sorondo, al sur del Monte Cinco Hermanos y al este del Monte Olivia (Figura 1.1.2). Se ubica por encima de la línea de bosque en un pequeño valle glaciar colgado, de difícil acceso en el que todavía persiste un glaciar que ocupa una superficie aproximada de 30.000 m^2. A los pies del glaciar hay una pequeña laguna de la que surge un arroyo, que baja por el valle, conocido como Arroyo Rojo y que da nombre al depósito.



Fig.1.1.2. Situación geográfica del depósito de Arroyo Rojo

1.2 HISTORIA

Los primeros pobladores de Tierra del Fuego, hace más de 10.000 años, ya conocían la riqueza natural de esta tierra. Las costas del canal Beagle y el archipiélago de Cabo de Hornos estaban habitadas por los Yámanas o Yaganes, mientras que Halakwoolips o Alacalufes se extendían por la costa occidental de la isla y el archipiélago chileno, adaptados ambos a la vida en el litoral marítimo. Eran pueblos seminómadas, utilizaban canoas para trasladarse y cazar, principalmente focas y lobos marinos, cuyas pieles eran utilizadas como capas, y su grasa como protección corporal frente a los crudos inviernos fueguinos (Fig. 1.2.1). Utilizaban madera de lenga y guindo para construir sus canoas y arpones, y la punta de estos últimos era de hueso de costilla de ballena. El interior de la isla estaba habitado por Haush, la tribu más antigua, y Selk'nam (Onas), pueblos nómadas, cazadores y recolectores. Recorrían la isla a la caza del guanaco, armados con arcos de madera de ñire o lenga y flechas de punta de piedra y utilizaban sus pieles para vestirse, calzarse, y aislar sus tiendas (Fig. 1.2.2). La predominancia del grupo de los Onas sobre los demás dio lugar al nombre indígena de la isla Onaisin, o "Tierra de los Onas".





Fig.1.2.1. Yaganes en su canoa pescando. Fig.1.2.2. Onas con sus arcos preparados para la caza.

La primera expedición que divisó Tierra de Fuego fue la comandada por Hernando de Magallanes en 1520, en su intento de dar la vuelta al mundo y llegar a las Indias navegando hacia Occidente. La flota llegó al Río de la Plata y, desde allí, comenzó una exploración sistemática en busca de una salida hacia el oeste. Poco tiempo después descubriría el paso natural entre el Océano Atlántico y el Océano Pacífico, bautizándolo como hoy lo conocemos, Estrecho de Magallanes (Fig. 1.2.3).



Fig.1.2.3. Carta geográfica diseñada por Hernando de Magallanes (1635-1671).

Durante el siglo XVI esta zona fue considerada uno de los extremos norte de Terra Australis (Fig. 1.2.4). Aunque se creía deshabitada, la tripulación española que acompañaba a Magallanes observó numerosos incendios cerca de la costa, realizados por las tribus Haush y Onas, que le dieron el sobrenombre con el que se conoce en la actualidad a la isla, Tierra del Fuego (Fig. 1.2.5).



Fig.1.2.4. Tierra de fuego considerada el extremo norte de Terra Australis en una cartografía de principios del siglo XVII. Jadocus Hondius (1608).

El interior de esta remota isla al sur del estrecho pasó desapercibida durante algunos años para los poderes europeos que participaban en la carrera por la supremacía sobre el estrecho, un paso estratégico hacia las ricas colonias del Pacífico y Perú.

Sin embargo, durante los siglos posteriores, fueron muchos los navegantes europeos que comenzaron a llevar a cabo expediciones exploratorias en esta zona, en la que había muchos tesoros de la geografía física, geología, ciencias naturales y humanidades por descubrir.



Fig.1.2.5. Mapa en el que aparece ya la Isla grande de Tierra de Fuego y parte de su archipiélago. Cartografía de Johannes Jansson, 1651.

Entre 1829 y 1830, el Almirantazgo británico, en su lucha por la supremacía de los mares, encargó la primera cartografía sistemática a gran escala de los mares de la Patagonia y Tierra del Fuego. Tras la independencia de las colonias de España, la labor fue continuada con éxito por los capitanes Philip Parker King, a bordo del Aventure y Robert Fitz Roy, a bordo del Beagle, que diseñaron las cartas de navegación de las aguas y descubrieron el canal que baña la costa de Ushuaia, y que recibió el nombre de Canal Beagle.

Siempre al mando del Beagle, Fitz Roy regresó a completar en detalle las cartas de navegación de la zona en los años 1831-1836, trayendo con él al joven naturalista Charles Darwin, gran observador y coleccionista de especímenes, que comenzó durante este viaje a forjar los argumentos y reflexiones que más tarde le llevarían a enunciar su famosa "Teoría de la evolución de especies" (Fig. 1.2.6).

Francia también contribuyó a esta carrera exploratoria con el envío del capitán Dumont d'Humble para explorar el intrincado laberinto de canales de la Patagonia (1837). Por su parte, la marina italiana dirigió la pirocorvetta Magenta, en un viaje alrededor del

globo (1866), también a través de los canales patagónicos, siendo el primer gran buque de propulsión a vapor que navegó por éstos.

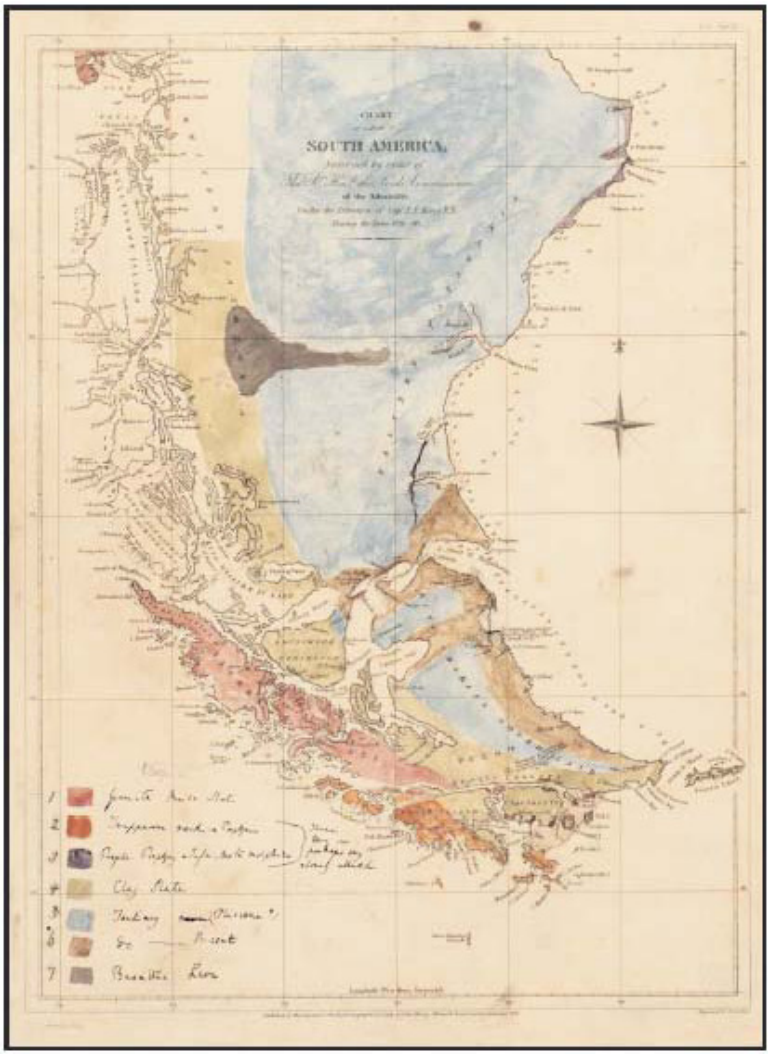


Fig.1.2.6. Primer mapa geológico de Sudamérica elaborado por Darwin (1846), durante su viaje a bordo del Beagle.

George Chaworth Musters llevó a cabo la primera misión de exploración real dentro del territorio patagónico. Un fragmento extraído de su libro "Vida entre los Patagones " (1871), explica las razones que le llevaron a hacer el viaje por tierra desde Punta Arenas, en Chile, a Carmen de Patagones, en una ruta de más de 2000 km, que duró más de un año (Fig. 1.2.7): *"He leído con gran interés la obra de Darwin en América del Sur, así como el admirable relato del viaje del Beagle, de Fitz Master Roy, y aún así siento dentro de mí un fuerte deseo de penetrar, si es posible, en el interior del país ..."*.

A las órdenes de Luis Piedra Buena zarpó desde Buenos Aires a Cabo de Hornos, en 1881, una expedición del Instituto Geográfico Argentino, dirigida por el italiano Giacomo Bove y su equipo de especialistas en zoología (Decio Vinciguerra), geología (Domenico Lovisato) y botánica (Carlos Spegazzini). El objetivo de esta misión

era realizar una investigación del ecosistema fueguino y su geología desde una perspectiva global.

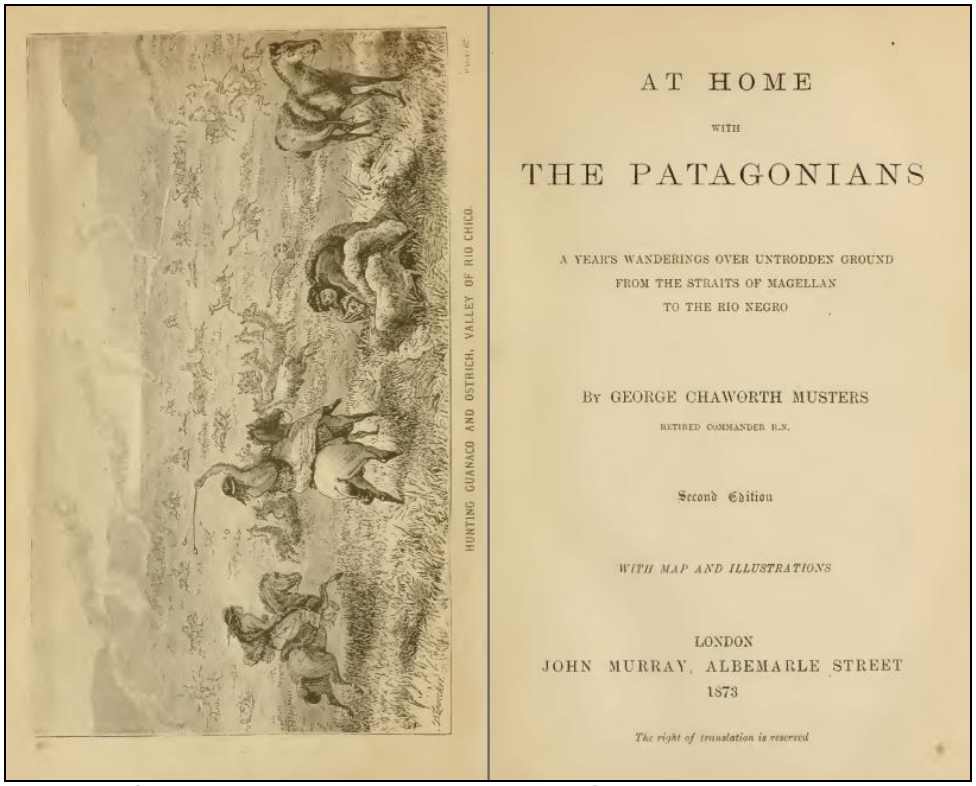


Fig.1.2.7. Versión original de la segunda edición del libro "At home with the patagonians" escrito por Musters (1873), posteriormente traducido como "Vida entre los Patagones".

Bove en su regreso a Italia envió una carta al Presidente del Instituto Geográfico de Argentina en la que, entre otras cosas, escribió: "… le dense nebbie che coprono le regioni australi con l'ultima spedizione sono state in parte diradate, ma tornerebbero a ricondensarsi se venisse meno la volontà di farvi penetrare la luce…". Descripción de los sentimientos que le provocó su incursión en Tierra de Fuego y una invitación a continuar con la investigación.

En 1882, de nuevo Magenta volvía a Tierra de Fuego con el buque italiano Pisani, al mando de Joseph Palombo, para hacer un estudio de la hidrografía y continuar con el estudio naturalista.

Durante los años 1882-1883 la Mission Scientifique du Cap Horn capitaneada por Luis Fernando Martial en la fragata de la Marina francesa Romanche llevo a cabo estudios de la meteorología, la astronomía, magnetismo terrestre, botánica, zoología y antropología de la isla que quedaron recogidos en una obra de nueve volúmenes, publicada por la editorial Gauthiers–Villars (1887) (Fig. 1.2.8).

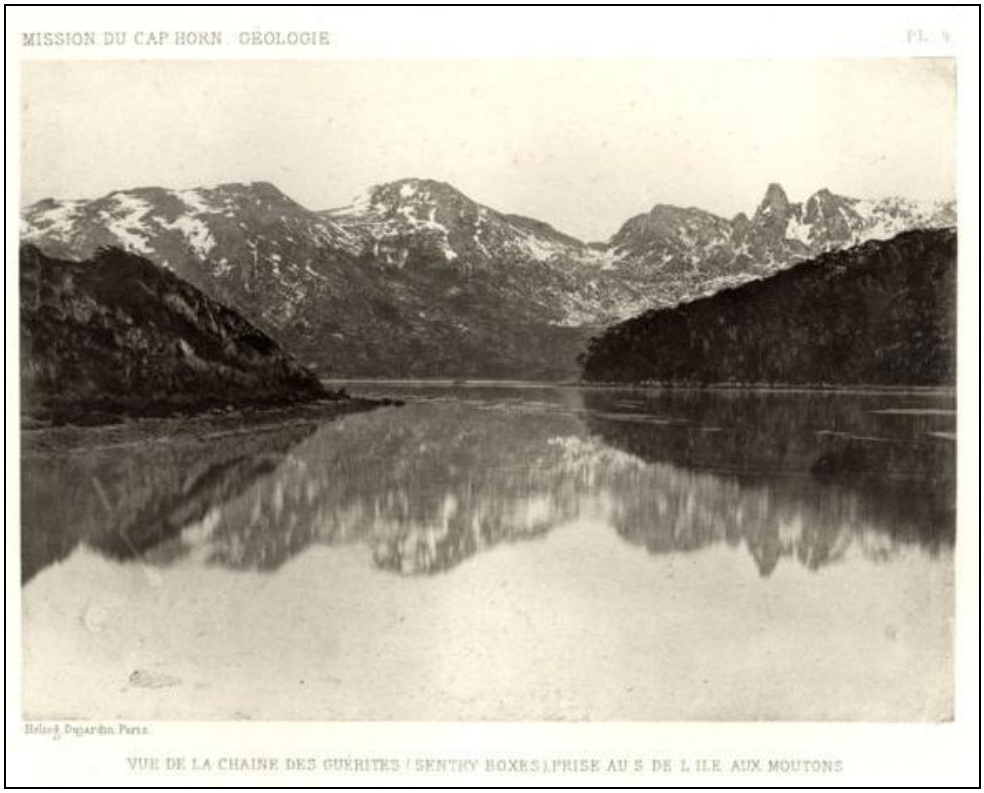


Fig.1.2.8. Ilustración del volumen de geología del compendio "Mission du Cap Horn" (Hyades, 1887).

Los primeros testimonios históricos de Ushuaia, coinciden con estas primeras incursiones de exploradores europeos, a partir del siglo XIX. En 1871, se instaló en Ushuaia la Misión Anglicana a cargo del reverendo Thomas Bridges, uno de los primeros colonos de la isla que fue el responsable de las primeras obras que vieron la luz en Ushuaia: el diccionario yahgán-inglés y la traducción a la lengua indígena de los Evangelios.

El nombre de Ushuaia proviene del idioma yahgán: ush (al fondo, o al poniente) y waia (bahía o caleta) y significa "bahía profunda hacia poniente".

En el año 1883, el Presidente argentino Julio A. Roca presentó un proyecto de Ley al Congreso de la Nación, con la idea de formar una "colonia penal al sur de la República". En 1884, llegan los primeros presos civiles a Ushuaia, con la clara misión de utilizar sus aptitudes físicas en la construcción de un Faro y de la estación de la Prefectura en Tierra del Fuego y en la Isla de los Estados. El Coronel Augusto Laserre al cargo de este cometido fue quien, el 12 de octubre de ese mismo año, fundó la ciudad de Ushuaia.

En 1896 se fundó por decreto de este presidente, el Presidio para reincidentes, con características de máxima seguridad. En 1902 se terminó la construcción de la conocida como "cárcel del fin del mundo", que cambiaría la vida de la ciudad. Construida por los

propios presos, estuvo en funcionamiento hasta 1947 y prestó, además, un gran servicio a la ciudad, ya que los presos realizaban trabajos de carpintería, herrería, huerta, imprenta, sastrería, zapatería, servicio médico y farmacia entre otros. Los presos también trazaron caminos, repararon el muelle, tendieron la red de agua corriente y construyeron las vías por las que transitó el primer tren de Tierra de Fuego (Fig. 1.2.9). El presidio fue clausurado en el año 1947.

Hoy en día la cárcel y su ferrocarril se han convertido en un museo "El tren del Fin del Mundo", cuyas vías discurren en parte dentro del Parque Nacional de Tierra de Fuego (Fig. 1.2.10). La historia de este lugar y sus excepcionales paisajes lo han convertido en un reclamo turístico, en él, una colección de fotografías en blanco y negro atestiguan la historia del lugar.

La Ley n° 19.640 promulgada en 1972, cuando Ushuaia sólo contaba con 6000 habitantes, puso en marcha el polo industrial provincial, provocando un crecimiento demográfico explosivo debido a una fuerte corriente migratoria, desde el interior de Argentina. Además, la promoción turística y la importancia de su puerto ayudaron mucho a esta transformación. El puerto de Ushuaia se convirtió en el segundo puerto del país (después del de Buenos Aires), en lo que respecta a tráfico de contenedores y, simultáneamente, ha ido adquiriendo un gran movimiento de buques científicos y de turismo, transformándose en la puerta de ingreso a la Antártida, sobre todo, después de su reciente ampliación.





Fig.1.2.9. Presidiarios trabajando en una locomotora junto a las vías. Fig.1.2.10.Tren del fin del mundo realizando unos de sus viajes turísticos dentro del Parque Nacional de Tierra de Fuego.

En la actualidad la ciudad de Ushuaia tiene una población de 45.430 habitantes (INDEC, 2001). La economía de la Isla está basada en la industria, el turismo y la pesca.

La riqueza minera de la región radica en los yacimientos de turba, granito, lignito, metales base y oro, pero en general la minería no

está muy desarrollada y muchos de sus yacimientos se encuentran inexplorados. La actividad minera presente está relacionada con la extracción de áridos destinados a la construcción y la explotación de las turberas. Mención aparte merecen los ricos yacimientos de hidrocarburos, correspondientes a la cuenca Magallánica, así como las abundantes reservas gasíferas.

En los últimos años se suma el turismo como una importante actividad de desarrollo y promoción de la región. Una gran infraestructura hotelera, una amplia oferta de servicios y actividades al aire libre, y la existencia de centros invernales de nivel internacional, atraen a turistas de todo el mundo.

1.3. CLIMA

El clima de Ushuaia es subpolar oceánico. Se trata de un clima frío y muy húmedo, como consecuencia de la marcada influencia de la masa de hielo antártico, y muy inestable, pudiendo experimentar grandes cambios de temperatura durante el día.

La temperatura media anual es de 5.7 °C, siendo la media invernal próxima a 0 ºC y la estival de 9.6 °C. A pesar de ser un clima de carácter subpolar, su ubicación entre las montañas de la Cordillera Fueguina y el Canal Beagle, mantiene a raya los vientos y las bajas temperaturas, siendo extrañas temperaturas en invierno inferiores a -8 °C. En verano no suelen ser superiores a 22 °C. Las precipitaciones anuales son de 524 mm. En invierno suelen ser en forma de nieve (Fig. 1.3.1) y se reparten equitativamente a lo largo del año en forma de lluvia, granizo y agua nieve, aunque existen registros de nieve en verano.

Los vientos predominantes durante todo el año son los del cuadrante SO. Se canalizan por el Canal Beagle, con una velocidad media de 15 km/h, presentando durante la primavera y el verano su mayor intensidad, llegando a alcanzar velocidades máximas de 100 km por hora (Iturraspe y Schröeder, 1994).

La latitud, que le confiere a Ushuaia el título de ciudad más austral del mundo, es también la responsable de la enorme variación en la duración del día y la noche entre verano e invierno. En los meses fríos los días son muy cortos, tan solo hay 6 o 7 horas de luz solar, siendo las noches cerradas y muy oscuras. Por el contrario, en verano, las noches son claras y el sol ilumina hasta muy tarde, llegando a tener 18 horas de luz (Fig. 1.3.2).



Fig.1.3.1. Ushuaia cubierta de nieve durante el invierno austral.

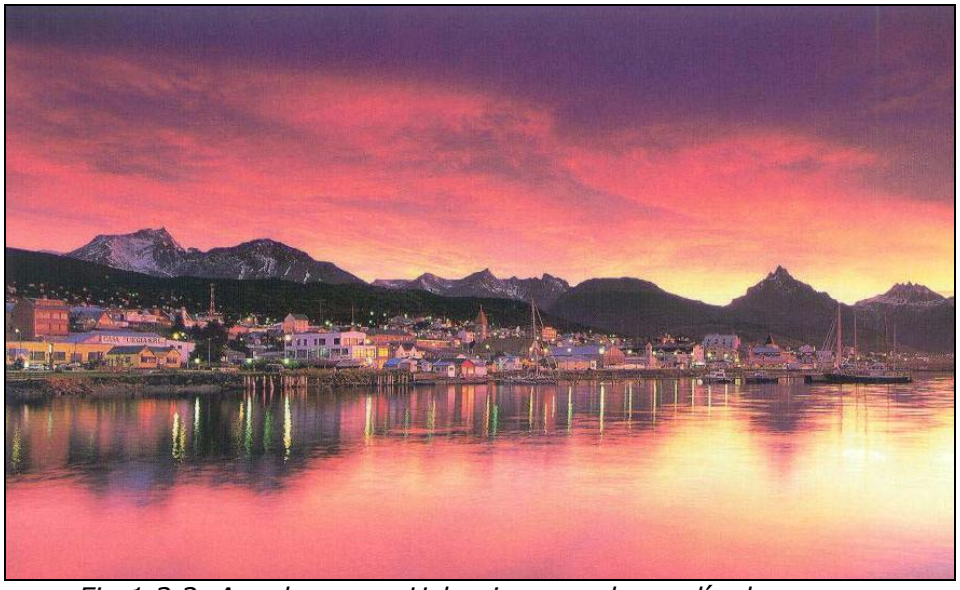


Fig.1.3.2. Anochecer en Ushuaia en un largo día de verano.

1.4. HIDROGRAFÍA

Las características climáticas de la isla generan unas reservas hídricas importantes. Los cursos fluviales y lagos permanentes, e intermitentes, de origen periglaciar en el sur y fluvioglaciar en el norte, son muy abundantes, al igual que las zonas de nieves permanentes que disminuyen progresivamente hacia el norte.

El río Grande es el más importante de Tierra de Fuego por su caudal, longitud (240 km, 100 en territorio argentino) y la extensión de su cuenca. Es de vertiente atlántica y desemboca en forma de estuario. Pertenecen a la vertiente atlántica los ríos Cullen, San

Martín, Chico o Carmen Silva, Fuego, Ewan, e Irigoyen. Otros ríos son Noguera, Bueno, Luz, y los cortos y torrentosos López, Moat, Varela, Lasifashaj o Tierra Mayor (Fig.1.4.1.). Un río muy turbulento es el río Lapataia, que desemboca en el mar a través de la Bahía Lapataia.

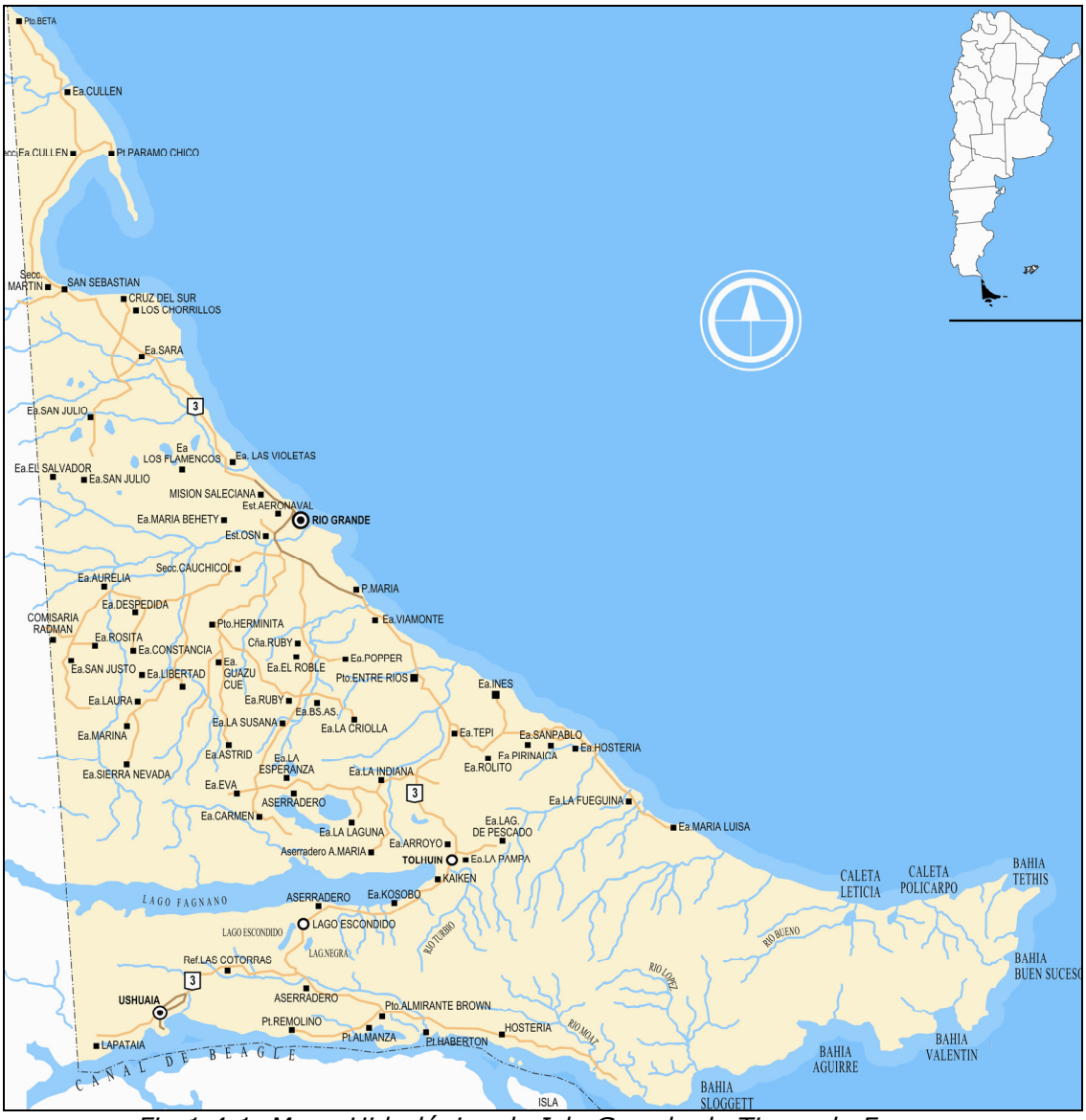


Fig.1.4.1. Mapa Hidrológico de Isla Grande de Tierra de Fuego.

En las proximidades de Ushuaia desembocan, al Este, el río Encajonado, que recoge parte de las aguas provenientes del Pico Cinco Hermanos, Coche y Sierra de Sorondo y vierte sus aguas directamente al canal Beagle y, al Oeste, el río Pipo, que discurre dentro del Parque Nacional de Tierra de Fuego y desemboca en la Bahía Ensenada. En la bahía de Ushuaia desembocan dos ríos, el Olivia que discurre por el Valle de Andorra, entre los montes Martial y el Cordón Vinciguerra y el río Grande, que lleva las aguas provenientes del deshielo del cordón Vinciguerra y Sierra de Valdivieso, así como del Cerro Portillo y Monte Olivia. Las aguas

provenientes del Glaciar Martial desembocan en el Arroyo Buena Esperanza que discurre por el centro de la ciudad.

La mayoría de los picos del sur de la Isla de Tierra de Fuego están coronados por pequeños glaciares, muchos presentan una laguna glaciar asociada, como es el caso del pequeño glaciar y laguna existente en Arroyo Rojo. Entre ellos destaca por su extensión el glaciar Vinciguerra, con la laguna de los Témpanos a sus pies, que con 72 ha. es el más grande de la parte argentina de la isla, y los glaciares Martial, situado sobre la ciudad de Ushuaia y Alvear, en la sierra del mismo nombre. Estos glaciares se encuentran a alturas entre 700 y 1300 m. y son dignos de admirar por las caprichosas y delicadas formas que adquiere el hielo, dando lugar a cuevas y tubos de hielo (Fig. 1.4.2 y Fig.1.4.3).





Fig.1.4.2. Túnel de hielo excavado por el agua en el Glaciar Alvear. Fig.1.4.3. Arco de hielo formado sobre la laguna del Glaciar Vinciguerra.

Además de la laguna de los Témpanos numerosas lagunas periglaciares, de incomparable belleza como laguna Esmeralda (Fig. 1.4.4) y del Diablo, se distribuyen por la zona, entre bosques y turbales. Dentro del Parque Nacional se encuentran el lago Roca (que descarga en el río Lapataia), laguna Verde y laguna Negra.



Fig.1.4.4. Laguna Esmeralda con la Sierra de Alvear al fondo.

El lago Fagnano es el espejo de agua más importante de la zona, con sus 100 km de largo, es el sexto lago de Sudamérica. Se ubica

sobre un valle glaciar de dirección ONO-ESE y en él se observan la alternancia de acantilados con playas de grava (Fig. 1.4.6). Aquellos ríos que desaguan en el lago Fagnano corresponden a la pendiente pacífica, como los ríos Claro y Turbio, y poseen un régimen pluvial y nival.

Un conjunto de lagunas de diversos tamaños, vinculadas entre sí mediante una compleja red de drenaje y numerosos cursos de aguas, alimentan las cristalinas y turbulentas aguas del Lago Fagnano. Entre ellos cabe destacar por su tamaño y belleza el Lago Escondido, situado en el Paso Garibaldi, paso hacia el norte de la ruta nacional 3 (Fig. 1.4.5).



Fig.1.4.5. Lago Escondido desde Paso Garibaldi con el Lago Fagnano al fondo, que se extiende perpendicularmente decenas de kilómetros.

Las mareas presentes en el Canal Beagle son del tipo semidiurno, cada 24 horas tienen lugar dos pleamares y dos bajamares. La amplitud media de la marea astronómica para el puerto de Ushuaia fue establecida por el Servicio de Hidrografía Naval en 1.20 metros, valor que puede adoptarse para el resto del canal (INFUETUR, 2003).

1.5. OROGRAFÍA

La topografía de Tierra del Fuego de aspecto caótico y caprichoso fue modelada por los hielos de la glaciación pleistocena, responsables entre otros, de la formación del canal de Beagle (Fig. 1.5.1), de 5 km de ancho medio (14,5 km en la bahía de Ushuaia), cuyas orillas paralelas son cortadas por abiertas bahías profundas también de origen glaciar (Lapataia, Ensenada, Ushuaia) (Fig. 1.5.2). La acción de los hielos provocó la incisión de amplios valles como el de Tierra Mayor y Carbajal, o el del Lago Fagnano.

La morfología del paisaje argentino en la isla fueguina se divide en tres sectores: el llano noreste o estepa, que se extiende hacia el litoral, ocupando más de la mitad de la Isla, con un relieve de colinas suaves de origen morrénico, poblado de arbustos, con amplios campos seccionados por valles y cañadones; el área de transición o ecotono, de relieve medio, cubierta de bosques y bordeada por valles anegados y turberas; y el sur cordillerano, donde se levantan los andes fueguinos, con picos que no superan los 1500 m, y nieves perpetuas a partir de los 1000 m.





Fig.1.5.1. Canal Beagle al Oeste de Ushuaia, con el famoso Faro de Les Eclaireurs en primer plano, y la Sierra de Sorondo en el margen derecho. Fig.1.5.2. Bahía Lapataia en verano.

La cordillera fueguina, de orientación oeste-este, se extiende a lo largo de 300 Km desde el límite con Chile hasta la Isla de los Estados, con un ancho máximo en la Isla Grande de Tierra de Fuego de 60 Km. La altura media de la cordillera es de entre 800 y 1000 m y sus mayores elevaciones son Cerro Cornú (1490 m), Cerro Vinciguerra (1450 m), Montes Martial (1450 m), y Monte Olivia (1470 m). Además de estos dos últimos destacan en las proximidades de Ushuaia el pico Cinco Hermanos (1280 m) y el Trapecio (1200) (Fig. 1.5.3).

Al norte del lago Fagnano se encuentra la Sierra de Apen y de Beavouir, al sur, la Sierra de Valdivieso y el Cordón Vinciguerra, definiendo en medio el ancho valle de Carvajal que se prolonga hacia el Este cambiando su nombre sucesivamente a Tierra Mayor, entre las sierras de Alvear y Sorondo, Las Cotorras o Lasifashaj hasta la zona de Harberton al este de la isla donde conforma uno de los turbales más importantes de Sudamérica (Fig.1.5.4, Fig.1.1.2).

Hacia el Sur se suceden varios cordones montañosos como los de Andorra, Martial, de la Oveja, del Toro y Guanaco, siempre intercalados por valles de turba o lagos. Al este del lago Fagnano se inician los sistemas Lucas Bridges (cerro Cornú, 1.375 m.), Irigoyen,

Noguera y Lucio López, disminuyendo en altura hacia la zona de península Mitre, extremo inferior este de la Isla Grande.



Fig.1.5.3. Pico Cinco Hermanos visto desde el Cerro Portillo al otro lado del Río Olivia.

Estos cordones se extienden desde la bahía Lapataia, en la zona meridional, dentro del Parque Nacional Tierra del Fuego hacia el Norte suavizando sus relieves hasta el cabo Espíritu Santo, en el sector septentrional de la isla. Estas alturas protegen la isla de los fuertes vientos que soplan desde el sur, lo que permite el crecimiento de sus extensos bosques.

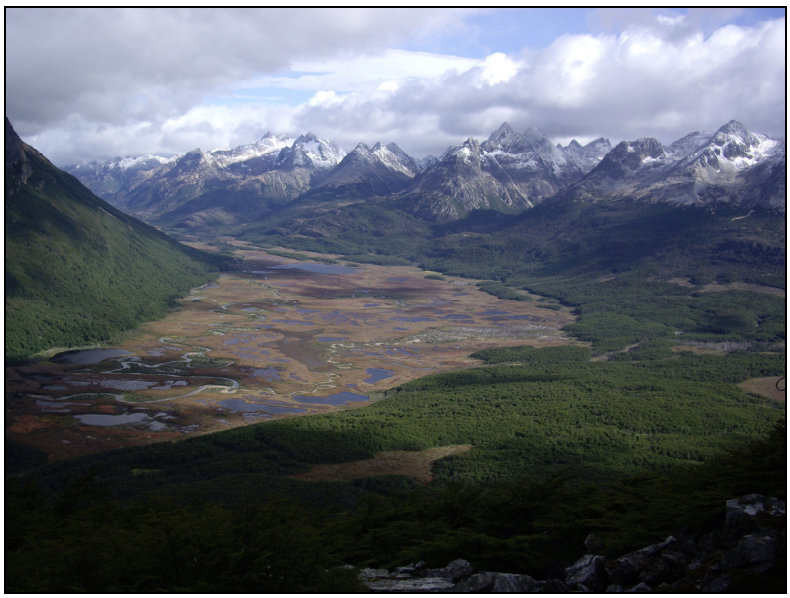


Fig.1.5.4. Valle de Carvajal cubierto de turbales y flanqueado por la Sierra de Valdivieso (izda.) y de Alvear (dcha.), en su paso al valle de Tierra Mayor. Foto tomada desde el Monte Olivia.

En el litoral marítimo argentino al Este de la isla predominan los acantilados y cabos, como el Cabo Espiritu Santo, San Sebastián, y Peñas, mientras que al Sur se suavizan las pendientes y aparecen

playas y bahías como Bahía Aguirre, Sloggett, Ushuaia y Gable (Fig.1.4.1).

1.6. FLORA

Al igual que ocurre con la orografía, la Isla Grande de Tierra de Fuego presenta 3 zonas fitogeográficas bien definidas, zona norte, zona de transición y zona sur, separadas por la barrera natural que es el lago Fagnano, que delimita la zona norte del sur de la Isla.

La zona norte de la isla es una continuación de la estepa magallánica o patagónica, donde las llanuras están cubierta por un tipo de vegetación, en la que predominan las gramíneas (*Festuca spp.*), salpicadas por grupos aislados de arbustos (Mata verde y Mata negra). Siguiendo los principales cursos de agua aparecen las "vegas", zonas más húmedas que son aprovechadas como pastos para el ganado, fundamentalmente vacas y ovejas.

Conforme se continua hacia el sur, el paisaje comienza a ondularse y aparecen manchas boscosas dispersas, constituidas fundamentalmente por ñire (*Nothofagus antarctica*), salpicadas con lagunas, y valles ocupados por pequeñas turberas. Esta zona es conocida como "parque fueguino" y combina vegetación característica del pastizal de la zona Norte con el bosque, predominante en el paisaje en la zona Sur.

Pasado el Lago Fagnano el relieve comienza a escarparse, y el Bosque Caducifolio Subantártico (Heusser, 1998) o magallánico, pasa a dominar el paisaje de la zona. Las especies de árboles que lo representan son la lenga (*Nothofagus pumilio*), el guindo o Cohiue (*Nothofagus betuloides*) y en menor proporción el ñire (*Nothofagus antarctica*), conviviendo con comunidades vegetales de menor porte, dominadas por el calafate (*Berberis buxifolia*) y la mata negra (*Chiliotricum difussum*) (Fig. 1.6.1). El límite de la línea de bosque que cubre las faldas de las montañas está a unos 650 m. aproximadamente, bajo él se extienden valles más amplios y profundos con turberas.

La lenga es un árbol de hoja caduca que pueden alcanzar los 30 m. de altura y 1.5 m. de diámetro. El guindo es un árbol de hojas perennes que puede llegar a 30 m. de altura y 1.20 m. de diámetro. Sin embargo, en suelos pedregosos y superficiales ambos presentan una forma arbustiva, tortuosa y achaparrada. El ñire, en general, presenta un aspecto de arbusto y sus hojas son caducas y de mucha plasticidad. Tanto la lenga como el guindo pueden ser atacados por un tipo de parásito, *Cyttaria darwinii*, conocido como "pan de indio",

porque era uno de los elementos que incluían en su dieta los indígenas. Este hongo, de forma esférica y color blanco amarillento, aparece en otoño e invierno y tiene unos 3,5 cm de diámetro. La acción de este parásito provoca sobre la rama o tronco del árbol, una forma de crecimiento denominada "nudo" (Fig. 1.6.2).





Fig.1.6.1. Aspecto del Bosque Fueguino en las proximidades de Ushuaia. Fig.1.6.2. Nudo en un Ñire, con su fruto naranja y esférico conocido como Pan de Indio.

Los vientos fuertes y de dirección SO que azotan el sur de la isla frente al canal Beagle, obligan a estos árboles situados en la proximidad de la costa, que se encuentran aislados y desprotegidos, a crecer siguiendo la dirección del viento, y adquieren una forma especial que es conocida como "árbol-bandera" por la inclinación que son forzados a tomar (Fig. 1.6.3).

El Calafate es un arbusto espinoso, muy ramificado que durante el verano presenta pequeñas flores amarillas, que luego se transforman en deliciosos frutos de coloración negro-azulada (Fig. 1.6.4). Famosa es la mermelada de calafate, incluso una leyenda cuenta, que aquel que come del fruto de este arbusto regresa al lugar.





Fig.1.6.3. Lenga creciendo en la dirección del viento dando lugar a los "árboles bandera". Fig.1.6.4. Arbusto de calafate con su típica fruta morada.

Los Turbales están constituidos por restos vegetales, principalmente de biofitas (o musgos), entre los que destaca la variedad *Sphagnum,* que se generan en depresiones inundadas. Tienen una enorme capacidad para retener agua (hasta 20 veces su peso en agua) y por tanto, son responsables en parte de la humedad ambiental. En Tierra del Fuego se encuentran turbales de varios metros de profundidad y edades de más de 5.000 años (Fig.1.6.5).

El lupino (*Lupinus polyphyllus*) es una planta originaria del noroeste de América, es frecuente en la Patagonia y Tierra del Fuego, donde fue introducida por los primeros pobladores blancos, que la trajeron como ornamento para sus jardines, y que con frecuencia ha escapado al cultivo convirtiéndose en silvestre. Es un arbusto perenne, de tallo de un metro o más de altura, que desarrolla racimos terminales multiflores, con flores de muy diversos colores (violetas, fucsias, blancas y hasta amarillas), artífices en gran parte de la explosión de color que inunda la ciudad de Ushuaia y parte de los bosques cercanos en verano (Fig.1.6.6).





Fig.1.6.5. Turbera en explotación en el Valle de Andorra, a la vera del Río Olivia.
Fig.1.6.6. Lupinos en flor en un jardín de Ushuaia.

En el año 1960 se creó el Parque Nacional de Tierra del Fuego, el único parque con salida al Océano Atlántico, con el objeto de proteger y conservar estas especies características de los bosques subantárticos o andino-patagónicos más australes del planeta. Su superficie es de 63.000 ha., limitado al sur por el mar y al oeste por la frontera con Chile está a tan solo 18 Km. de la ciudad de Ushuaia.

1.7. FAUNA

Las especies autóctonas más frecuentes en la zona sur de la isla son el zorro colorado fueguino, de cabeza pequeña y triangular, hocico afilado, orejas y ojos grandes, y pelaje mezcla de amarillo y negro, y el guanaco, que es de la misma familia que la llama, *Camelidae* y presenta cabeza pequeña, orejas largas y móviles,

hocico fino, ojos grandes con largas pestañas y un pelaje espeso ligeramente anaranjado (Fig. 1.7.1).

Dentro de las especies alóctonas destacan por su impacto, y su gran población en la isla, el conejo y el castor.

El conejo, introducido en Tierra del Fuego con la llegada de los primeros europeos, se ha expandido rápidamente, ocupando sobre todo las zonas bajas con disponibilidad de pastos, favoreciendo su crecimiento demográfico, hasta convertirse casi en una plaga.

El castor fue traído de Canadá a mitades del siglo pasado, con el fin de comercializar su piel, fomentando la industria peletera. La población de este mamífero de vida semi-acuática es de unos 220.000 ejemplares entre la Isla Grande e islas menores del archipiélago fueguino. Aunque son difíciles de ver en su hábitat, su seña de identidad hace estragos en la isla. La construcción de complejos diques (castoreras) inunda bosques y provocan la muerte de árboles (Fig. 1.7.2).





Fig.1.7.1. Guanaco sorprendido cerca de la ruta nacional 3. Fig.1.7.2. Presa construida en un zona de bosque próxima a la ciudad de Ushuaia, "castorera".

Entre los animales acuáticos marinos destacan los lobos marinos de un pelo, que alcanzan un tamaño de 240 a 250 cm. y tienen un pelaje variable en función de la edad y el sexo; en los machos varía desde el pardo negruzco y anaranjado al dorado pálido y en las hembras va del pardo amarillento al pardo anaranjado (Fig. 1.7.3). En peligro de extinción se encuentran las nutrias marinas. Entre los peces encontramos el puyén, peladilla, róbalo, merluza de cola negra, trucha marrón, arco iris y de arroyo, centolla y moluscos (que están vedados por "marea roja" desde hace más de 10 años).

Tierra del Fuego posee más de 200 especies diferentes de aves, las más representativas de la isla son el pingüino patagónico, y el cormorán imperial.



Fig.1.7.3. Lobo marino macho rodeado de hembras, en la conocida como Isla de los Lobos en el Canal Beagle. Al fondo se aprecia la isla de Navarino en Chile.

El pingüino patagónico en invierno puede alcanzar el sur de Brasil y el norte de Chile. Tiene una cabeza y área dorsal negruzca, con dos collares blancos en la cara, una parte ventral blanca con dos collares negros y un pico con una banda transversal gris (Fig. 1.7.4). Por su parte el cormorán imperial presenta un dorso negro azulado, garganta, mejillas y resto ventral blanco, pico marrón y amarillo en la punta, y patas rosadas (Fig.1.7.5). Además de estos dos animales podemos encontrar cauquén de cabeza gris, albatros de ceja negra, pato vapor común, aguilucho cola rojiza, gaviota cocinera austral y lechuzón de campo.





Fig.1.7.4. Pingüinos magallánicos en la pingüinera situada en el Canal Beagle.
Fig.1.7.5. Cormoranes hacinados en una pequeña isla peñasco en el Canal Beagle.

2. Objetivos

2. Objetivos

Esta tesis pretende plasmar el trabajo de investigación llevado a cabo durante los últimos 5 años, que incluye estudios petrográficos, mineralógicos, litogeoquímicos e isotópicos, y cumplir así una serie de objetivos previamente establecidos.

El objetivo principal de este trabajo es la caracterización, clasificación y desarrollo de un modelo metalogénetico para el yacimiento de sulfuros masivos de Arroyo Rojo, situado en Tierra del Fuego (Argentina), con el fin de elaborar un estudio completo de este depósito, el más representativo del Cinturón volcánico Fueguino, que sirva de base para futuras investigaciones y exploraciones mineras en el resto de mineralizaciones asociadas a éste, y aporte datos y nuevas hipótesis de trabajo, que ayuden a la interpretación de un modelo metalogénico regional.

Para alcanzar este objetivo final es necesario plantear una serie de objetivos específicos, de forma que la consecución progresiva de los mismos nos permita finalmente lograr el objetivo fijado.

Comenzar un trabajo como éste requiere un estudio de aproximación a la geología regional de la zona, que es en este caso bastante limitada y que condicionará el desarrollo de los objetivos posteriores. Las características principales de la estratigrafía y tectónica de Tierra del Fuego se describen en el Capítulo 3 de la presente memoria.

La consecución del objetivo final así como la obtención de unos resultados satisfactorios lleva implícito uno de los fines más importantes de este trabajo, que es el aprendizaje del uso y manejo de todas las técnicas analíticas, equipamientos y metodología variados y específicos, comunes y novedosos, necesarios para el estudio concreto de los yacimientos de sulfuros masivos. La metodología utilizada en la realización de esta investigación se detalla en el Capítulo 4.

La ausencia de datos concretos sobre la zona de estudio influye en la caracterización geológica del área. La consecución de este objetivo específico incluye el levantamiento de perfiles estratigráficos, la definición de los litotipos locales y la realización de una cartografía de detalle con la ubicación exacta de los cuerpos mineralizados. La definición de litotipos locales se basa en la caracterización mineralógica, petrográfica y litogeoquímica de la roca encajante. El Capítulo 5 recoge todos estos aspectos de la geología local.

Una vez definido el contexto geológico local, el siguiente objetivo es el estudio de la mineralización. Este objetivo comprende la caracterización petrográfica y mineralógica, y el análisis de la composición química de la mena y de la química mineral y sus posibles variaciones laterales y en profundidad. La caracterización petrográfica incluye un estudio detallado de las texturas y relaciones texturales entre las diferentes especies, para inferir el origen y posibles transformaciones físico-químicas que éstas hayan podido sufrir. Los resultados de esta investigación se detallan en el Capítulo 6 de esta memoria.

Asimismo, otro objetivo preferente de este trabajo es el estudio de la alteración hidrotermal de la roca encajante del depósito, muy útil para conocer su estructura, morfología y disposición, así como para saber el lugar que ocupa dentro del sistema hidrotermal. Cubrir este objetivo implica la definición de zonas de alteración en función de su mineralogía, la realización de un mapa de la alteración hidrotermal, así como la definición de vectores lito-geoquímicos y espectrales de exploración, que puedan ser útiles en posteriores trabajos de prospección. En el Capítulo 7 se caracteriza detalladamente la alteración hidrotermal del depósito, definiendo criterios de exploración útiles para futuras prospecciones.

El trabajo se completa con un estudio de geoquímica isotópica que permite identificar los reservorios a partir de los cuales los fluidos mineralizadores han extraído el azufre y los metales para formar el depósito, mediante las relaciones isotópicas de S y Pb de la mineralización y rocas de caja. Mientras que la geoquímica isotópica de O, D/H y Sr aporta información del origen del fluido mineralizador y procesos metamórficos que han afectado al depósito. El estudio isotópico de Sm-Nd permite conocer junto al de Sr el protolito de las rocas de caja y el origen del depósito. Con toda la información isotópica se pretende obtener una edad aproximada de la formación del depósito de sulfuros masivos de Arroyo Rojo e información acerca de los mecanismos de depósito, responsables de la formación del yacimiento, que permitirá caracterizar de forma más precisa los procesos de alteración y metamorfismo que han tenido lugar, así como su sucesión cronológica. El Capítulo 8 incluye un completo estudio de la geoquímica isotópica de S, O, D/H, Pb, Sr y Sm-Nd, describiendo las características y origen de los metales y fluidos hidrotermales responsables de la formación del depósito

La integración de todos los resultados anteriores pretende plasmarse en un modelo de formación del yacimiento, depósito de las rocas asociadas, y desarrollo de la alteración hidrotermal ligada que ayude a comprender la génesis y evolución del mismo dentro del

contexto geo-tectónico regional. El desarrollo de este modelo, junto con las conclusiones finales del trabajo, se incluyen en el Capítulo 9.

La interpretación de todos estos datos tiene como objetivo final formular hipótesis genéticas extrapolables al grueso del cinturón de sulfuros masivos polimetálicos de Tierra del Fuego.

En este sentido esta investigación se engloba dentro de un proyecto mucho mayor (*Los sulfuros masivos de Tierra del Fuego: desarrollo de modelos metalogenéticos y definición de criterios de exploración*) desarrollado por el grupo de Recursos Minerales del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza, al que pertenece la autora de esta tesis, y financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia.

Desde un punto de vista académico, el objetivo de este trabajo es la consecución de grado de doctor en Ciencias Geológicas. De forma paralela, pretende, además, ser un instrumento más en la formación de un investigador, de manera que la adquisición de habilidades y destrezas propias de esta disciplina científica le sea útil en su carrera profesional. La demostración de este hecho es la obtención por parte de la doctoranda de una beca del programa Torres Quevedo para su incorporación en la empresa minera PROMINDSA.

Por último y no por ello menos importante, la realización de esta tesis lleva implícito el desarrollo no solo profesional sino personal de la investigadora que lo ha llevado cabo.

3. Geología Regional

3. Geología Regional

La compresión de la historia geológica y tectónica del depósito objeto de estudio en esta tesis requiere una visión más global de las unidades geológicas y procesos que han actuado en toda la región patagónica. Este término incluye el archipiélago fueguino, que consta de la Isla Grande de Tierra de Fuego, la Isla de los Estados y el resto de islas que conforman el archipiélago al Oeste y Sur de la Isla Grande, pertenecientes a la República de Chile. Junto al territorio insular hay que añadir el extremo sur de la Patagonia continental, que se extiende al norte del estrecho de Magallanes en el extremo meridional de la zona continental de Sudamérica. La consideración de toda esta extensión geográfica es la razón por la cual algunas unidades presentan una doble nomenclatura, la argentina y su análoga chilena.

3.1 ANTECEDENTES

Las primeras aproximaciones a la geología de Tierra de Fuego, como se ha visto anteriormente, fueron realizadas por Darwin a mediados del siglo XIX. Elaboró un mapa geológico de América del Sur y comparó sus observaciones geológicas con las ideas de Lamarck y de Lyell, que acababa de publicar *Principios de Geología* (1830-1833). Durante su estancia en Tierra del Fuego, Darwin exploró por primera vez, el corazón de la Cordillera Fueguina que conocemos hoy como Cordillera Darwin (Chile), donde describió las rocas más antiguas de la Isla, que posteriormente se consideraron basamento de Tierra del Fuego. También describió las rocas del margen Norte del canal Beagle, clasificándolas como los *esquistos de Ushuaia* (Darwin, 1913).

Posteriormente Popper (1887) realizó numerosas exploraciones prospectando los placeres auríferos de Bahía Sloggett, durante las cuales se generó la nomenclatura de gran parte de los accidentes físicos de los Andes Fueguinos (Sierras de Lucio López, Noguera, Sorondo, Valdivieso, Irigoyen y península Mitre). Siguieron a estas investigaciones las llevadas a cabo en el archipiélago fueguino por los suecos (Nordenskjöld, Skotsberg, Quensel y Halle) que realizaron dos expediciones 1895-1897 y 1902-1903. Nordenskjöld y Quensel llevaron a cabo los primeros estudios sobre los granitoides de la cordillera Fueguina *Andendiorite* o Dioritas Andinas. En 1912, Quensel llevó a cabo un estudio inicial de la petrografía de las rocas eruptivas de la región Fueguina. Por su parte, Halle (1913) describió por primera vez las floras mesozoicas de la zona.

La Dirección Nacional de Minería Argentina organizó su primera campaña en la Isla Grande de Tierra del Fuego al mando del geólogo argentino Bonarelli, que fue el encargado del estudio de las turberas de la región y reconocimiento del interior de la isla, realizando un primer bosquejo geológico de la zona. Dedicó muchos años de su vida a esta tarea y, posteriormente, fue contratado por la empresa Yacimientos Petrolíferos Fiscales (YPF) para la exploración de petróleo. En 1917, publicó su obra "Tierra del Fuego y sus Turberas".

El primer estudio sistemático estructural y petrográfico de detalle de las rocas del basamento y de la serie sedimentaria superior, en los márgenes del Canal Beagle, se debe a Kranck. Desde que en 1932 definiera el *complejo volcano-sedimentario*, conocido hoy como Fm. Lemaire, muchos han sido los autores que han aportado datos para intentar esclarecer los entresijos de la geología de Tierra del Fuego. Su trabajo, el más amplio y completo de los que se han realizado en esta región, sentó las bases de la geología fueguina y se convirtió en un referente para todos los estudios posteriores (Fig.3.1.1).

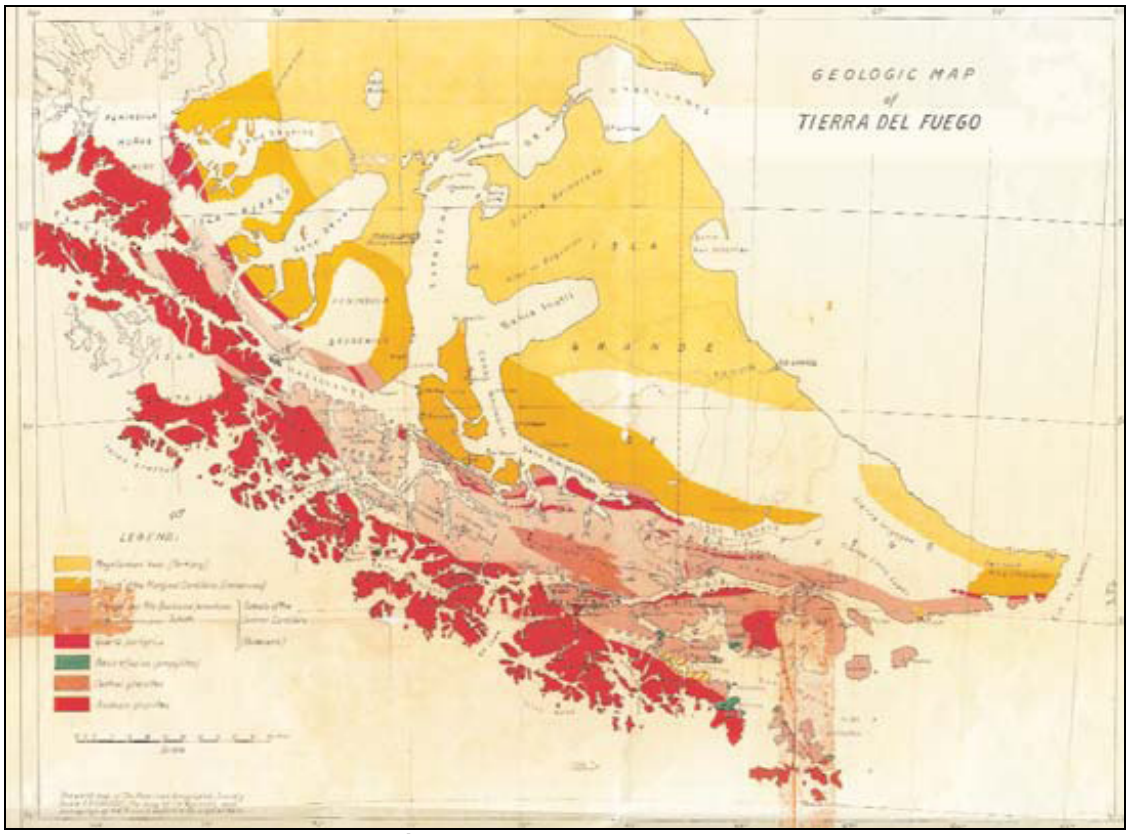


Fig.3.1.1. Primer mapa geológico de detalle de Tierra del Fuego diseñado por el finlandés E. H. Kranck (1932).

Poco después, Fester (1934, 1935) estudió la sierra de Alvear y el valle de Tierra Mayor, hasta entonces inexplorados.

Harrington (1943) caracterizó la deformación en vulcanitas ácidas y definió un cuadro estratigráfico con validez en la actualidad, basándose en sus observaciones de la Isla de los Estados.

Petersen, en 1948, inició una serie de campañas con los geólogos, Guillermo Furque y Horacio Camacho, dentro del plan de la antigua Dirección de Minería y Geología de Buenos Aires. Estas labores dieron su fruto en diversos trabajos sobre la geología Fueguina: Petersen y Methol (1948), Camacho (1948), Furque y Camacho (1949), Petersen (1949) y Furque (1966).

Yrigoyen (1962) describió la cubierta cretácica y terciaria como molásica y publicó los resultados de la exploración petrolera.

Borello entre 1968 y 1972 se dedicó por completo a intentar dilucidar la evolución tectónica de los Andes Fueguinos, enmarcándola dentro del modelo geosinclinal.

Dalziel y un grupo de geólogos estadounidenses de la Universidad de Austin emprendieron en 1972 un estudio sistemático de la parte más meridional de Tierra del Fuego y de la península antártica, con el fin de conocer más detalles sobre la placa de Scotia, que contribuyeron a esclarecer la tectónica y evolución geológica de la región. Sus trabajos más destacados son Dalziel y Elliot (1973), Dalziel et al. (1974), Bruhn y Dalziel (1977), Bruhn et al. (1978), Bruhn (1979), Dalziel y Palmer (1979), y Nelson (1980).

Paralelamente al conocimiento geológico de la región fue avanzando la cartografía, con diferentes trabajos que permitieron completar una primera cartografía regional de Tierra de Fuego; Suárez (1978), Caminos y Nullo (1979), Nelson et al. (1980), Caminos et al. (1981), Codignoto y Malumián (1981), y Suárez et al. (1985).

Quartino et al. (1989) definieron el *Complejo Deformado de los Andes Fueguinos*, que engloba al conjunto de rocas sometidas a la misma deformación dentro de la cordillera Fueguina.

Buatois y Camacho (1993) llevaron a cabo un estudio de la geología del sector nororiental de la Isla Grande de Tierra del Fuego.

En la actualidad la disponibilidad de nuevos medios tecnológicos y métodos de investigación como el análisis de imágenes SPOT multiespectrales, imágenes por satélite, fotos aéreas, GPS, etc..., ha hecho posible alcanzar nuevos objetivos y nuevos modelos en las diversas cuestiones geológicas relacionadas con este sector. Por ello en los últimos años, ha habido un incremento considerable en la cantidad de datos geológicos disponibles para la interpretación de la evolución geológica y tectónica Fueguina.

Las investigaciones más recientes se han llevado a cabo por investigadores pertenecientes al CADIC-CONICET (Centro Austral de Investigaciones Científicas – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) o con alguna relación con él. Sin duda la labor de este organismo ha sido muy importante en la promoción de la investigación científica en la provincia de Tierra del Fuego.

Los estadounidenses Cunningham (1995) y Klepeis (1997) realizaron aportes de gran importancia a la geología y tectónica de la zona más austral de América del Sur.

Olivero y Martinioni (1996 a y b) completaron un estudio estratigráfico y sedimentológico de las formaciones jurásico-cretácicas de Tierra del Fuego. En 1997 estos autores presentaron un trabajo sobre la geología mesozoica al Norte del Canal Beagle y en 1998 realizaron una revisión de la paleogenealógica de la isla.

Olivero et al. (1999) presentaron un bosquejo geológico con las unidades cartográficas que afloran en la región y una descripción de la secuencia estratigráfica.

Febrer et al. (2001) realizaron un registro de la actividad sísmica histórica de la Isla de Tierra del Fuego.

Olivero y Martinioni (2001) realizaron una revisión de la geología de los Andes Fueguinos Argentinos.

Ghiglione et al. (2002) estudiaron la estructura y tectónica de los Andes Fueguinos Argentinos y Chilenos.

La cartografía más actualizada, que involucra al sector argentino de la isla Grande de Tierra del Fuego, fue presentada por Olivero y Malumián (2007).

La lista de autores que han aportado estudios a la geología fueguina en los últimos años es mucho más extensa, incluyendo investigadores del CADIC-CONICET, UBA (especialmente del Instituto de Geofísica D.A. Valencio y del Laboratorio de Tectónica Andina), y de universidades europeas.

3.2 ESTRATIGRAFÍA

La estratigrafía de Tierra del Fuego está íntimamente ligada a una sucesión de cambios en el régimen tectónico regional desde el Mesozoico. Estos cambios pueden resumirse en tres etapas: la primera fase, de tipo extensional, tuvo lugar al final de Jurásico Inferior; la segunda fase, de tipo compresivo, a finales del Cretácico-

Paleógeno y la última fase, transcurrente, domina durante el Cenozoico.

Dentro de este apartado se va a realizar una descripción detallada de la estratigrafía de la región fueguina, centrándonos en aquellas unidades en las que encajan los depósitos de sulfuros masivos, y en aquellas que pueden servir de fuente de elementos para la mineralización. Se ha procedido a la descripción del basamento regional paleozoico-jurásico medio, la formación jurásica superior que sirve de muro y en la que se aloja la mineralización (Formación Lemaire) y las rocas de techo del Cretácico inferior correspondientes a la Formación Yahgán (Fig.3.2.1 y 3.2.2). El resto de unidades estratigráficas superiores carecen de interés para la consecución de los objetivos de este trabajo. Para obtener una información más detallada de la serie estratigráfica fueguina puede consultarse los trabajos de Petersen y Methol (1948), Petersen (1949), Furque y Camacho (1949), Furque (1966), Camacho (1967), Caminos (1980), Caminos et al. (1981), Suárez et al. (1985), Biddle et al. (1986), Buatois y Camacho (1993), Olivero y Malumián (1999), Olivero et al. (1999), Olivero y Martinioni (2001), Ghiglione (2002), entre otros.

En la figura 3.2.1 se puede observar el afloramiento de estas tres unidades estratigráficas, así como del resto de unidades que conforman el subsuelo de la Cordillera Fueguina.

3.2.1. Basamento

La diferencia entre estas rocas altamente deformadas y el resto de rocas de la isla fue observada por primera vez por Darwin (1846) quien las describió como esquistos con biotita-granate y cuarzo-clorita-sericita. Quensel (1912) habló por primera vez de un posible basamento metamórfico. Sin embargo, no fue hasta 1932 cuando Kranck realizó una caracterización petrográfica en detalle, denominando a estas rocas de mayor edad y grado metamórfico *High Metamorphic Schist*, que conforman el núcleo de la Cordillera Central, conocida en Chile como Cordillera Darwin. Esta unidad se extiende hacia el este llegando al sector argentino de la Isla Grande de Tierra de Fuego, donde fue denominada en un principio por Petersen (1949) como Esquistos Lapataia. Su nomenclatura actual se debe a Borello (1969), *Metamorfita Lapataia*, que definió los afloramientos de la bahía Lapataia, constituyendo su localidad tipo.

En el sector argentino esta unidad está constituida por esquistos de color grisáceo de origen sedimentario y grano muy fino con intercalaciones de esquistos verdes y anfibolitas básicas de origen eruptivo (Caminos, 1980). Los esquistos, de textura lepidoblástica y bandeado composicional fino, son ricos en material carbonoso y con numerosas vetas de cuarzo intercaladas y fueron descritos por este

autor en las costas del Canal Beagle, Bahía Lapataia y Lago Roca (Fig.3.2.1). La asociación mineralógica de la roca está constituida mayoritariamente por cuarzo, albita, moscovita y, en menor proporción, calcita, epidota y titanita. Este autor observó también la asociación cuarzo, albita, moscovita, actinolita.

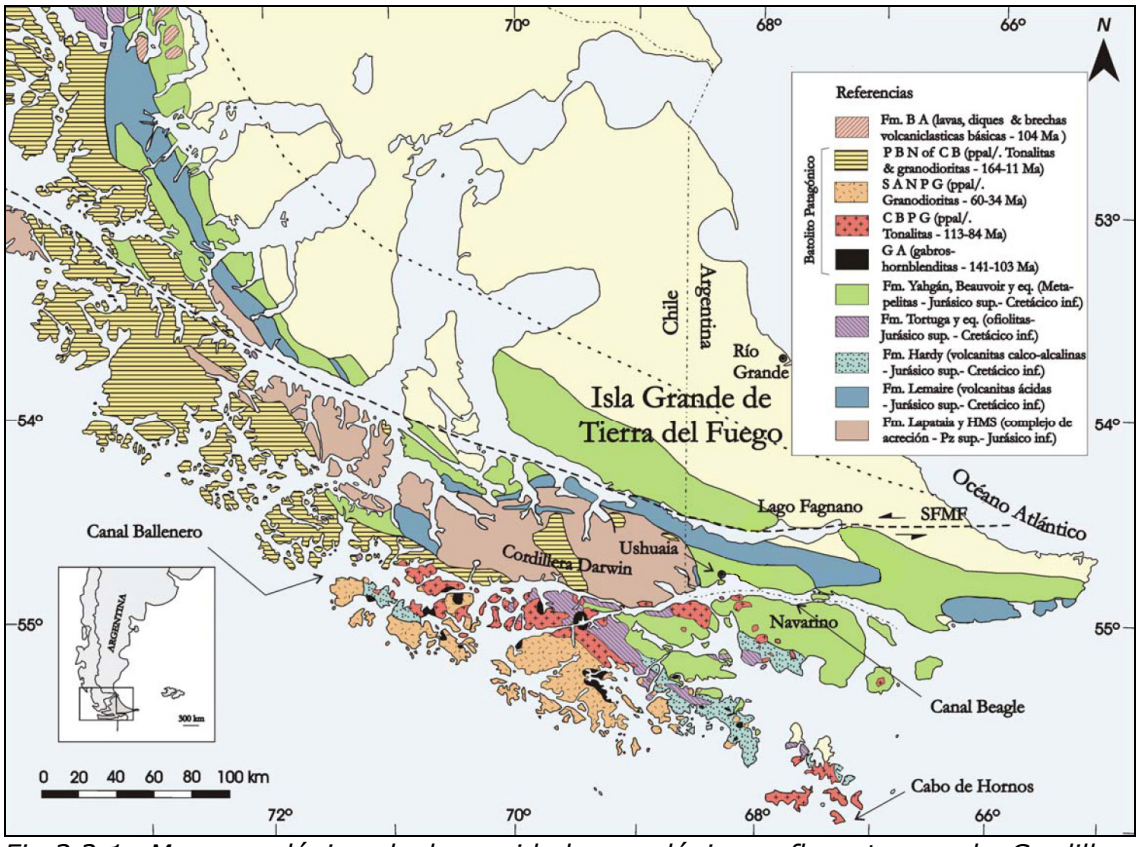


Fig.3.2.1. Mapa geológico de las unidades geológicas aflorantes en la Cordillera Fueguina. La línea punteada marca el límite de la faja plegada y cabalgamiento fueguino. Subdivisión del Batolito Patagónico: GA, complejo de gabros; CBPG, Grupo Plutónico Canal Beagle; SANPG, Grupo Plutónico Seno Año Nuevo (Hervé et al., 1984). PBN of CB, Batolito Patagónico al N del canal Beagle; BA, Barros Arana; SFMF, Sistema de Fallas Magallanes-Fagnano. (Kranck, 1932; Suárez, 1978; Nelson et al., 1980; Caminos et al., 1981; Hervé et al., 1984; Suárez et al., 1986; Stern et al., 1991b; Klepeis y Austin, 1997; Fildani y Hessler, 2005; González Guillot et al., 2005; Olivero y Malumián, 2007).

Los afloramientos de la costa norte del Canal Beagle y el oeste de la Bahía Lapataia, fueron ya descritos por Kranck (1932) como esquistos verdes ofiolíticos, bancos de espesor métrico de anfibolitas y esquistos verdes. Caminos (1980) describió estos afloramientos como rocas de textura granoblástica sin relictos primarios constituidas por actinolita, epidota, clorita y albita.

Olivero et al. (1997) describieron esquistos finos cuarzo-sericíticos y biotíticos con granate y una extensa alteración clorítica en Bahía Ensenada, y anfibolitas con biotita al sur de Bahía Lapataia e Isla Redonda. Estos esquistos de color gris-verdoso, brillo nacarado y

corrugados, presentan la estratificación completamente obliterada por dos planos; esquistosidad y crenulación, inyección de vetas de cuarzo con algo de pirita asociada y numerosas fracturas. También observaron relictos clásticos de cuarzo, cristales de granate con estructura *snow ball* de crecimiento sincinemático y algo de circón.

El pico máximo de metamorfismo alcanzado por esta unidad está definido por la asociación estaurolita, cianita y sillimanita en esquistos de la parte central y sur de la Cordillera Darwin, cerca de la orilla sur del brazo noroeste del Canal Beagle (Dalziel y Brown, 1989). El grado metamórfico decrece progresivamente hacia el noreste y oeste, siendo más acusado hacia el sur donde se observan esquistos con biotita-clorita y granate. Estos autores y Kohn et al. (1993 y 1995) atribuyeron este brusco cambio en el grado metamórfico a una falla de despegue localizada en el brazo noroeste del Canal Beagle.

Según Kranck (1932) los *High Metamorphic Schists* presentan un metamorfismo en facies de esquistos verdes hasta anfibolitas, quien atribuye la presencia de esquistos con granate, glaucófana y turmalina, que supondría un mayor grado metamórfico, a la influencia térmica provocada por la intrusión de los granitoides en la cordillera Darwin. Del mismo modo, la presencia de migmatitas y granate en la costa, al Sur de esta cordillera, es atribuida al mismo fenómeno.

Hacia el Este, en el área de Lapataia, se asume un grado metamórfico de la parte baja de la facies de esquistos verdes (Caminos, 1980). La presencia de biotita y granate en esta localidad (Olivero et al., 1997) podría ser, del mismo modo que en los alrededores de la cordillera Darwin, de origen térmico causada por algún cuerpo intrusivo (Acevedo, 1988).

La deformación que afectó a la Metamorfita Lapataia ha sido polifásica, con al menos dos episodios de plegamiento y fuerte desarrollo de esquistosidad. Nelson et al. (1980), sin embargo, mencionan hasta 4 pulsos de deformación para los esquistos de la cordillera Darwin. Una característica común para todos los esquistos de la "Cordillera Central" es su milonitización (Kranck, 1932).

La edad de esta formación es un tema de gran controversia, ya desde las primeras aproximaciones realizadas por Kranck (1932) y posteriormente por Petersen (1949), que sugirieron una edad paleozoica para esta sucesión. Más tarde, Borello (1969 y 1972) no dudó en atribuirles una edad Jurásica Superior. Por su parte, Caminos (1980) confirmó las observaciones de campo de Kranck (1932), quien describió el paso transicional de los esquistos metamorfizados a otros menos alterados y recristalizados, atribuyendo una edad jurásica-

cretácica a la Metamorfita Lapataia en el área situada en la costa norte del Canal Beagle. En 1982, Dalziel atribuyó a las rocas del basamento una edad paleozoica superior y triásica basándose en la datación de calizas con fusulínidos y calizas mudstone, respectivamente. Hervé et al. (1981) dieron una edad aproximada para el basamento de 224 ± 38 m.a. mediante análisis isotópicos de roca total (Rb-Sr) en el extremo occidental de la cordillera Darwin, dato que fue verificado en 1996 por Mukasa y Dalziel, quienes dataron la intrusión granítica Darwin como de edad jurásica (164 m.a.) (Fig.3.2.2). De particular interés, por su cercanía a los afloramientos argentinos, es la edad de 145 m.a. de Rb-Sr en roca total obtenida por Halpern (1973) para los esquistos de bahía Yendegaia, pero dicho valor podría estar registrando un evento metamórfico y no la edad del protolito original.

La transición de la metamorfita Lapataia a la serie jurásica-cretácica superior es también un tema controvertido. Kranck (1932) observó un conglomerado milonitizado con clastos de esquistos cuarcíticos que podría corresponder a la base de la serie jurásico-cretácica que yace discordante sobre el basamento metamórfico al norte del lago Roca, Monte Buckland. Esta teoría fue corroborada por Mingramm en una comunicación verbal, en la que expuso la continuación de esta discordancia en campo hacia el este por la ladera noreste de la Cordillera Darwin y Seno Almirantazgo reconociendo tanto él como Caminos (1980), clastos de basamento paleozoico en cantos de conglomerados de depósitos glaciares. A pesar de que en el campo es muy difícil discernir el basamento de la cobertera mesozoica debido al grado de metamorfismo regional alcanzado en la zona, Dalziel (1982), Kohn et al. (1995), Olivero et al. (1997), Nelson et al. (1980) y Hanson y Wilson (1991) definieron una discordancia angular entre el basamento y el Jurásico Superior (Formación Lemaire) en las dos regiones descritas por Kranck y Mingramm.

Sin embargo, esta dificultad ha llevado a plantear un paso transicional y no discordante entre el basamento y las rocas jurásico-cretácicas, de forma que varios autores sugieren que esta unidad podría representar en realidad facies de mayor metamorfismo de la Formación Yahgán o Lemaire (Kranck, 1932; Borrello, 1972; Bruhn, 1979; Caminos, 1980; Caminos et al., 1981; Acevedo, 1988; Escayola et al., 2007), en donde la intensa deformación Ándica pudo poner en contacto escamas tectónicas del basamento paleozoico con rocas mesozoicas metamorfizadas en un grado más alto (Caminos et al., 1981).

El origen de las rocas metavolcánicas y metasedimentarias del basamento se interpreta como un prisma de acreción vinculado a

subducción en el margen Panthalásico de Gondwana durante el Paleozoico superior-Jurásico inferior, previo a la fragmentación del supercontinente (Dalziel y Cortés, 1972; Forsythe y Mpodozis, 1979; Nelson et al., 1980; Hervé et al., 1981; Dalziel, 1982, 1986; Dalziel y Forsythe, 1986; Mpodozis y Ramos, 1989; Grunow et al., 1992; Mukasa y Dalziel, 1996).

3.2.2. Formación Lemaire (Jurásico Medio-Superior)

La existencia de estas rocas de origen volcano-sedimentario en la región fueguina ya fue observada por Lovisato (en Bove 1883); Hyades (1887), Nordenskjöld (1905), y Quensel (1912), que las denominó *Quartz-porphyry formation* y Bonarelli (1917). Esta unidad formada por rocas volcánicas ácidas y sedimentarias fue mencionada por Kranck en 1932 ("pórfiros cuarcíferos"), quien les atribuyó un origen marino, para distinguirlas del resto de rocas ácidas producto del volcanismo subaéreo tan extendido en la Patagonia, y las incluyó inicialmente como base de la Formación Yahgán, en lo que denominó complejo volcano-sedimentario. Sin embargo, en estudios posteriores se consideró una unidad independiente denominada, en esta región, como Formación Lemaire (Borello, 1969) y su análoga en Chile, como Formación Tobífera (Thomas, 1949). A partir de 1980, cuando Caminos describió la localidad tipo argentina en la Isla de los Estados, se aplicó la nomenclatura actual a todo el territorio argentino.

Esta unidad, que describe una faja discontinua en sentido NO desde la isla Estados hacia el Oeste en toda la isla Grande, aflora en las sierras Alvear, Sorondo, Valdivieso y Lucio López, Bahía Aguirre y Península Mitre, mientras que en Chile la Formación Tobífera aflora a lo largo de un cordón en las proximidades del Seno Almirantazgo (Harrington, 1943; Dalziel y Palmer, 1979; Caminos et al. 1981; Acevedo, 1988; Olivero y Martinioni, 1996a) (Fig.3.2.1).

Se trata de una sucesión volcánico-sedimentaria marina constituida por un miembro epiclástico basal (turbiditas, conglomerados, chert, pizarras oscuras radiolaríticas, y calizas negras), y rocas ácidas volcánicas y volcanoclásticas (lavas riolíticas, brechas, conglomerados, tobas ácidas e ignimbritas, y pórfiros cuarcíticos subvolcánicos), que presenta intercalaciones de rocas básicas de composición basáltica a basandesítica, (Kranck, 1932; Caminos, 1980; Hanson y Wilson, 1991; Olivero y Martinioni, 1996a; Olivero et al., 1997; 1999).

Caminos (1980) describió los afloramientos de la Isla de los Estados que incluían tobas porfídicas de grano medio-grueso, tobas de grano medio-fino, vulcanitas porfídicas, areniscas tobáceas y limo-argilitas, lutitas pizarrosas negras y conglomerados con intercalaciones de areniscas tobáceas y lutíticas. El conjunto de rocas

de composición original riolítica-riodacítica está plegado y afectado por un dinamometamorfismo que ha modificado en parte la composición y textura primaria de la roca. La mineralogía principal observada por este autor está constituida por fenocristales relictos de albita, de cuarzo con extinción ondulante y de ortosa parcialmente albitizados. La matriz de las tobas y areniscas tobáceas ha sufrido una total recristalización durante el metamorfismo con la aparición de cuarzo, albita, moscovita y estilpnomelana como mineralogía principal asociada con clorita, sericita, epidota, calcita, titanita, rutilo y opacos.

Olivero y Martinioni (1996a) describieron los afloramientos de la región norte del Canal Beagle definiendo dos tipos de facies; facies de brechas y conglomerados, y facies de turbidita. Las primeras incluyen brechas riolíticas estratificadas, brechas riolíticas y conglomerados y brechas con componentes epiclásticos. Las segundas están constituidas por turbiditas clásicas y areniscas masivas gradadas. La composición de los clastos de las brechas y conglomerados es riolítico-dacítica constituida principalmente por cristales de cuarzo y plagioclasa, fragmentos pumíceos, tobas y fangolitas. La mineralogía original de la matriz son cristales de cuarzo y feldespato albitizado y material arcilloso, parcial o totalmente recristalizada a cuarzo-sericita o sericita y carbonato. Las turbiditas están constituidas por fragmentos de cuarzo y feldespato albitizado, fragmentos líticos riolíticos y de fangolitas. Las brechas están asociadas con intercalaciones de fangolitas negras, chert, tobas y tufitas ácidas.

Las rocas básicas asociadas a la Formación Lemaire constituyen lentes, filones, capas y diques de composición basáltica a basandesítica (Bruhn et al., 1978).

El grado de metamorfismo alcanzado en esta unidad es muy bajo, facies de prehnita-pumpellyita (Caminos, 1980). Sin embargo, las rocas se presentan altamente deformadas y con una esquistosidad muy penetrativa que ha obliterado casi por completo la estratificación original en las facies de grano fino (fangolitas y tobas), mientras que en las facies de grano grueso constituidas por brechas, conglomerados y areniscas, la estratificación original se ha preservado (Bruhn 1979; Olivero et al. 1997).

La edad de la formación viene definida por la presencia de ammonites y belemnites de edad Kimmeridgiense y Tithoniense en capas de la Formación Tobífera en el sector chileno (Fuenzalida y Covacevich, 1988) y de ammonites, belemnites y pelecípodos del Tithoniense-Cretácico Inferior en estratos suprayacentes a la formación y concordantes con ella (Katz, 1963; Fuenzalida y Covacevich, op. cit.). La datación de granitos tipo S considerados equivalentes plutónicos de esta formación en la Cordillera Darwin,

164.1 m.a. (U-Pb sobre circón) y 157 ±7 m.a. (Rb-Sr sobre roca total) (Mukasa y Dalziel, 1996; Hervé et al., 1981, respectivamente), confirma al menos en parte que este magmatismo corresponde al Jurásico superior (Hervé et al., 1979, 1981). En base a la datación fósil Hanson y Wilson (1991) le atribuyen una edad jurásica superior. Estudios geocronológicos detallados del volcanismo jurásico de la Patagonia en la Formación Tobífera, tanto en sector cordillerano al norte del estrecho de Magallanes como en la isla Grande le atribuyen una edad Jurásica media-Superior (Féraud et al., 1999; Pankhurst et al., 2000; y referencias allí citadas). Calderon et al. (2007) confirmaron los estudios geocronológicos anteriores datando las tobas de la formación Tobífera (Chile) mediante U-Pb en circones (145±1.5 m.a.).

El techo de la formación está delimitado por la transición gradual a la Fm. Yahgán en las Sierras de Valdivieso y Alvear (Caminos et al., 1981) y a la sucesión de sedimentitas infracretácicas, de la Fm. Beauvoir en la Isla de los Estados (Caminos, 1980; Caminos y Nullo, 1979). Olivero y Martinioni (2001), sin embargo, consideran el contacto entre las Formaciones Lemaire y Yahgán al norte del canal Beagle como tectónico. El estudio de sondeos en áreas no deformadas como las cuencas Austral y Malvinas, demuestran que se trata de un paso discordante (Biddle et al., 1986; Galeazzi, 1996, 1998). En Chile, las rocas de la Formación Tobífera subyacen a las rocas del arco volcánico de la Formación Hardy y a las rocas ofiolíticas de la Fm. Tortuga aunque la relación estratigráfica entre ellas no está todavía clara (Suárez et al. 1985, Miller et al. 1994).

En un principio se buscó una relación entre la Formación Lemaire y un arco marginal continental coetáneo, debido a la presencia de depósitos andesíticos jurásicos intercalados con material riolítico en la Cordillera Darwin (Dalziel, 1981), pero la datación fósil puso en duda la existencia de este arco sinsedimentario (Suárez, et al., 1985). Más tarde se observó su clara relación con la etapa de extensión sufrida en la región patagónica durante los estadios iniciales de fragmentación de Gondwana (Uliana y Biddle, 1987) (Fig.3.2.2).

La relación $^{87}Sr/^{86}Sr$, junto con la naturaleza silícica y carácter peraluminoso de los granitos de la cordillera Darwin, llevaron a Nelson et al. (1980) a interpretar el origen de la Formación Lemaire por contaminación cortical o anatexia de corteza continental. Este fenómeno habría ocurrido simultáneamente con un proceso de subducción e inyección de lavas básicas calcoalcalinas provenientes del arco volcánico y toleíticas derivadas de diapiros ascendentes del manto (Bruhn et al., 1978). Las primeras efusiones (Jurásico medio) habrían sido subaéreas, en la parte norte de la isla Grande de Tierra del Fuego y en la plataforma atlántica, al igual que en la Patagonia extraandina (Natland et al., 1974 y Bruhn et al., 1978), luego, con la

profundización de la cuenca, pasaron a ser de carácter submarino (Fm. Lemaire; Kranck, 1932). En este último caso, las condiciones eran principalmente profundas, aunque también se citan algunas erupciones, o bien subaéreas, o bien en aguas someras, a juzgar por la presencia de ignimbritas (Hanson y Wilson, 1991).

Este volcanismo riolítico submarino jurásico correspondería a un depósito de rift volcano-tectónico marino profundo, correspondiente al estado embrionario de una cuenca marginal de tras-arco "Rocas Verdes" (Hanson y Wilson 1991; Biddle et al. 1996; Galeazzi, 1996) (Fig.3.2.2). En concreto, estos materiales corresponden a un depósito de ambiente profundo, por debajo de la línea de oleaje en tormenta, con aportes volcánicos de facies proximales, medias y distales, que indican una variación en la distancia a la fuente, y sedimentación hemipelágica en el fondo de la cuenca (Hanson y Wilson 1991).

3.2.3. Formación Yahgán (Jurásico Superior-Cretácico Inferior)

La presencia de estas rocas ya fue advertida por Darwin (1846), que denominó *Clay Slate Formation* a los afloramientos del sector oriental del canal Beagle y del Norte de la cordillera que lleva su nombre, para diferenciarlas de las rocas cristalinas altamente metamorfizadas de esta última. Hyades (1887) y Nordenskjöld (1905) describieron pizarras con radiolaritas, y grauvacas y areniscas. Quensel (1912) y Bonarelli (1917) realizaron también múltiples observaciones sobre estos materiales. Pero fue Kranck (1932) quien las definió como sedimentitas leptometamorfizadas con intercalaciones ocasionales de rocas volcánicas básicas que afloran en los alrededores de Ushuaia, bautizándolas con el nombre de Formación Yahgán. Sus equivalentes laterales han sido descritos al Sur, Formación Hardy (Suárez et al., 1985) y al Norte, Formación Springhill, y fangolitas marinas incluidas dentro de las formaciones Pampa Rincón y Nueva Argentina (Flores et al., 1973; Biddle et al., 1986; Olivero y Martinioni, 1996a).

Esta formación es la más extendida en la Cordillera Fueguina argentina, aflora desde Ushuaia hasta la bahía Sloggett, en los montes Martial, extremo oriental de la sierra de Valdivieso, en la sierra de Sorondo, y el extremo austral de la sierra de Lucio López (Furque, 1966), y en Chile, en las islas Navarino, Hoste, Nueva, Lennox y Picton (Katz y Watters, 1966; Dott et al., 1977; Winn, 1978; Suárez et al., 1985) (Fig.3.2.1). Tiene un espesor al norte del Canal Beagle de, al menos 1300 m (Olivero y Martinioni, 1996a) mientras que al sur, en isla Navarino, presenta un espesor total de 3000 m (Katz y Watters, 1966). La potencia máxima estimada para la Formación Yahgán es de un mínimo de 5-6 km (Winn, 1978).

Está constituida por una compleja asociación de rocas volcanoclásticas marinas, que incluye conglomerados, arenas, turbiditas arenosas y lutíticas, tobas y calizas marinas tobáceas, fangolitas, chert, y vulcanitas básicas. En el norte del archipiélago chileno, esta formación consiste en una asociación rítmica de calizas fangolíticas y turbiditas arenosas con improntas de inocerámidos y ammonites mal conservados, definida como Miembro Wulaia (Katz y Waters, 1966; Suárez et al., 1985; Olivero y Martinioni, 2001). En el sur del archipiélago aparecen las facies de grano más grueso, representadas por un potente paquete correspondiente al Miembro Bahía Douglas y dentro del mismo los Estratos de Tekenika, que están constituidos por conglomerados y brechas de grano grueso resedimentadas con alternancia de calizas, turbiditas y tobas (Dott et al., 1977).

Caminos (1980) describió los afloramientos de los Montes Martial y Olivia como pizarras bandeadas, marcadas por la alternancia de arena y limo-arcilla, e intercalaciones de arenisca gruesa y brechas intraformacionales de clastos lutíticos y matriz arcillo-lutítica. La fracción arcillosa de las pizarras está recristalizada a cuarzo, sericita, epidota, calcita, prenhita y óxidos de hierro. La orientación de los granos alargados de tamaño limo y arena determina la esquistosidad de los materiales.

Olivero y Martinioni (1996a) definieron tres asociaciones de facies características en los afloramientos del margen norte del Canal Beagle e Islas Bridges: facies de fangolitas, turbiditas fangosas y tobas; facies de turbiditas clásicas; y facies de areniscas masivas o gradadas. Estas dos últimas facies presentan una composición de areniscas volcanoclásticas con predominio de fragmentos de pasta volcánica andesítica, con cristales de plagioclasa albitizada y cantidades menores de fragmentos de cristales de cuarzo, pasta de vulcanitas ácidas y basáltica, y en el caso de las areniscas gradadas presentan además intraclastos de fangolitas y fragmentos líticos de esquistos. La facies de fangolitas presenta radiolarios recristalizados, y la de turbiditas fangosas una matriz que representa entre el 20 y 70% de la roca, ambas muestran dos litologías predominantes en la fracción clástica; una con dominancia de los fragmentos volcánicos pumíceos andesíticos y otra con abundancia de matriz y clastos de cuarzo y feldespato, fragmentos líticos de pasta basáltica y vulcanitas ácidas. La facies de tobas presenta una fracción clástica fina compuesta por pumicitas y trizas, o relictos de ellas en una matriz recristalizada con neoformación de epidota, prenhita, carbonato y sílice.

Según Caminos (1980) y Katz y Watters (1966) el grado de metamorfismo regional alcanzado por estas rocas es asimilable a la facies prehnita-pumpellita. Para Olivero y Martinioni (2001) la

presencia de la asociación clorita-sericita-cuarzo-albita-epidota determina que el metamorfismo alcanzado se sitúa en la facies de esquistos verdes. Además hay evidencias de metamorfismo de contacto como lo son la presencia de esquistos andalucíticos (Nordenskjöld, 1905) y de cornubianitas nodulosas con cordierita (Caminos, op. cit.)

La composición clástica de las sedimentitas de la Formación Yahgán es dominantemente volcánica andesítica, en especial en los términos de granulometría más gruesa (Olivero y Martinioni, 1996a). Este es un argumento que se utiliza para distinguir a éstas, de facies similares de la Formación Lemaire, compuestas por fragmentos cuarzo-feldespáticos y de volcanitas ácidas.

Las rocas de esta unidad se encuentran plegadas, según un plegamiento isoclinal muy apretado, con desarrollo de esquistosidad pizarrosa de pliegue axial. La intrusión de rocas volcánicas básicas de afinidades toleíticas-calcoalcalinas, puede estar relacionada con esta deformación (Kranck, 1932; Katz y Watters, 1966; Quartino et al., 1989).

A pesar de que el contenido fosilífero de la Fm. Yahgán es relativamente escaso, está documentada la presencia de ammonites y belemnites de edad Tithoniense-Neocomianense para su parte basal y *Birostrina* concéntrica e *Inoceramus carsoni* de edad Albiense superior para su parte superior (Aguirre y Suárez, 1985; Dott et al., 1977; Olivero y Martinioni, 1996b). El miembro superior "Estratos de Tekenika" presenta restos de bivalvos y corales asignados al Aptianse-Albiense (Dott et al., 1977), y plantas fósiles del Neocomiense-Cenomaniense y Oxfordiense-Kimmeridgiense (Suárez et al., 1985). La datación isotópica de las rocas granodioríticas de la intrusión tonalítica Beagle (Fig.3.2.2), con una edad entre 68 y 90 m.a., y la de las plutonitas del MPF (Magmatismo Potásico Fueguino) de entre 113-115 m.a. de edad, alojadas en esta unidad (Halpern y Rex, 1972; Kohn et al., 1995; Mukasa y Dalziel, 1996) sustentan la datación fósil.

Las rocas de la Formación Yahgán se interpretaron, en un primer momento, como depósitos de fango marino profundos, pero la distribución de sus facies, de grano fino al norte y grano muy grueso al sur hicieron que Olivero y Martinioni (1996a) propusieran un sistema sedimentario controlado tectónicamente, con desarrollo de una cuña clástica al pie de un escarpe estructural activo, durante la sedimentación de una plataforma adyacente al arco magmático pacífico. De esta forma el depósito de esta unidad se ha interpretado como el relleno clástico de la cuenca marginal de tras-arco (Rocas Verdes) formada en el margen occidental de Sudamérica, entre éste

y el arco andesítico Pacífico, que comenzó a formarse durante la sedimentación de la Formación Lemaire (Katz, 1972; Dalziel et al., 1974; Suárez y Pettigrew, 1976; Winn y Dott, 1978), y se depositó sobre un sustrato formado por corteza oceánica (Fm. Tortuga) y continental (principalmente Fm. Lemaire) (Fig.3.2.2). La presencia de niveles de areniscas con material piroclástico, así como de tobas y brechas piroclásticas, llevaron a Suárez et al. (1985) a concluir que el arco volcánico se mantuvo activo hasta al menos parte del depósito de la Formación Yahgán, idea secundada también por Suárez y Pettigrew (1976) y Miller et al. (1994).

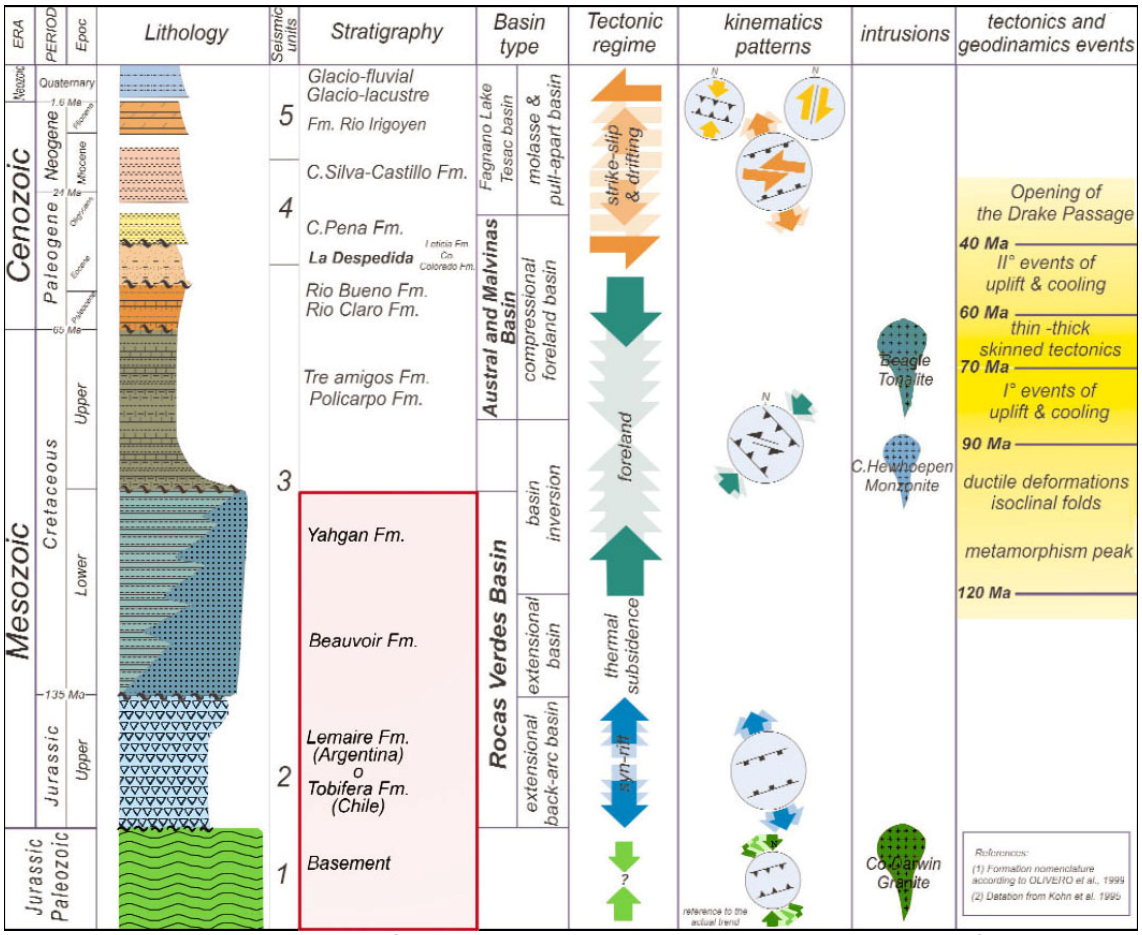


Fig.3.2.2. Cuadro estratigráfico resumen de las unidades estratigráficas de la Cordillera Fueguina, y su relación con los diferentes eventos tectónicos y emplazamientos intrusivos (Menichetti, 2004). Encuadrado en rojo la serie descrita en este trabajo.

3.3 TECTÓNICA

En esta sección se pretende enmarcar las unidades estratigráficas descritas anteriormente dentro de la historia evolutiva de la región más austral de Argentina, Tierra del Fuego. Esta historia está íntimamente ligada con el levantamiento de la Cordillera Andina.

Los Andes es un tipo de cadena montañosa formada por la subducción de corteza oceánica bajo corteza continental, según lo propuesto por Dewey y Bird (1970).

La configuración actual de la cadena andina en Tierra de Fuego viene definida por los movimientos relativos e interacciones entre las placas Sudamericana (SAM), Scotia (SCO) y Antártica (ANT) (Daziel, 1989; Cunningham et al., 1995) desde el paleozoico hasta la actualidad (Fig.3.3.1).

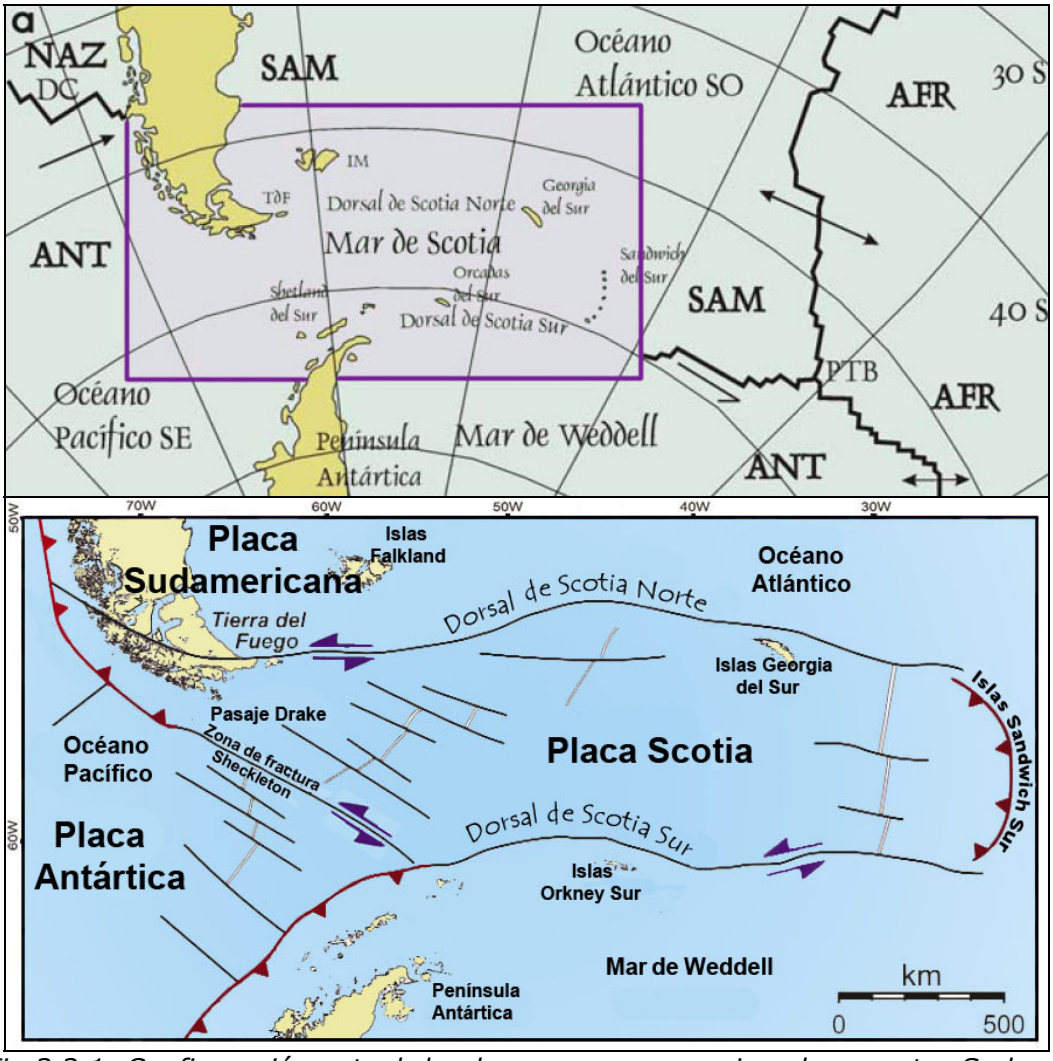


Fig.3.3.1. Configuración actual de placas mayores y microplacas entre Sudamérica y la Antártida. Abreviaciones: AFR, placa Africana; DC, dorsal de Chile; PTB, punto triple de Bouvet; TdF, Tierra del Fuego. Límites de placas: negro, Subducción: rojo. Modificado de Barker (2001) y Smalley et al. (2003).

Las tres placas se unen entre sí mediante el punto triple Fueguino a los ~52ºS (Forsyth, 1975; Polonia et al., 2001). Las placas Sudamericana y Antártica definen el margen de convergencia pacífico (Barker, 2001), mientras que la placa Scotia, está vinculada a la Sudamericana mediante un límite transformante levógiro, activo desde el Paleógeno (Fig.3.3.1).

3.3.1 Evolución tectónica

El desarrollo y evolución de la geología de Tierra del Fuego, está influenciado por tres grandes ciclos orogénicos (Fig.3.3.2): el Ciclo Gondwánico, responsable de la formación del basamento; el Ciclo Patagonídico, responsable del levantamiento de la Cordillera Fueguina y el Ciclo Ándico, responsable de la deformación de la Cordillera Fueguina y su giro paleogeográfico hasta alcanzar su posición actual (Keidel, 1921; Ramos, 1999).

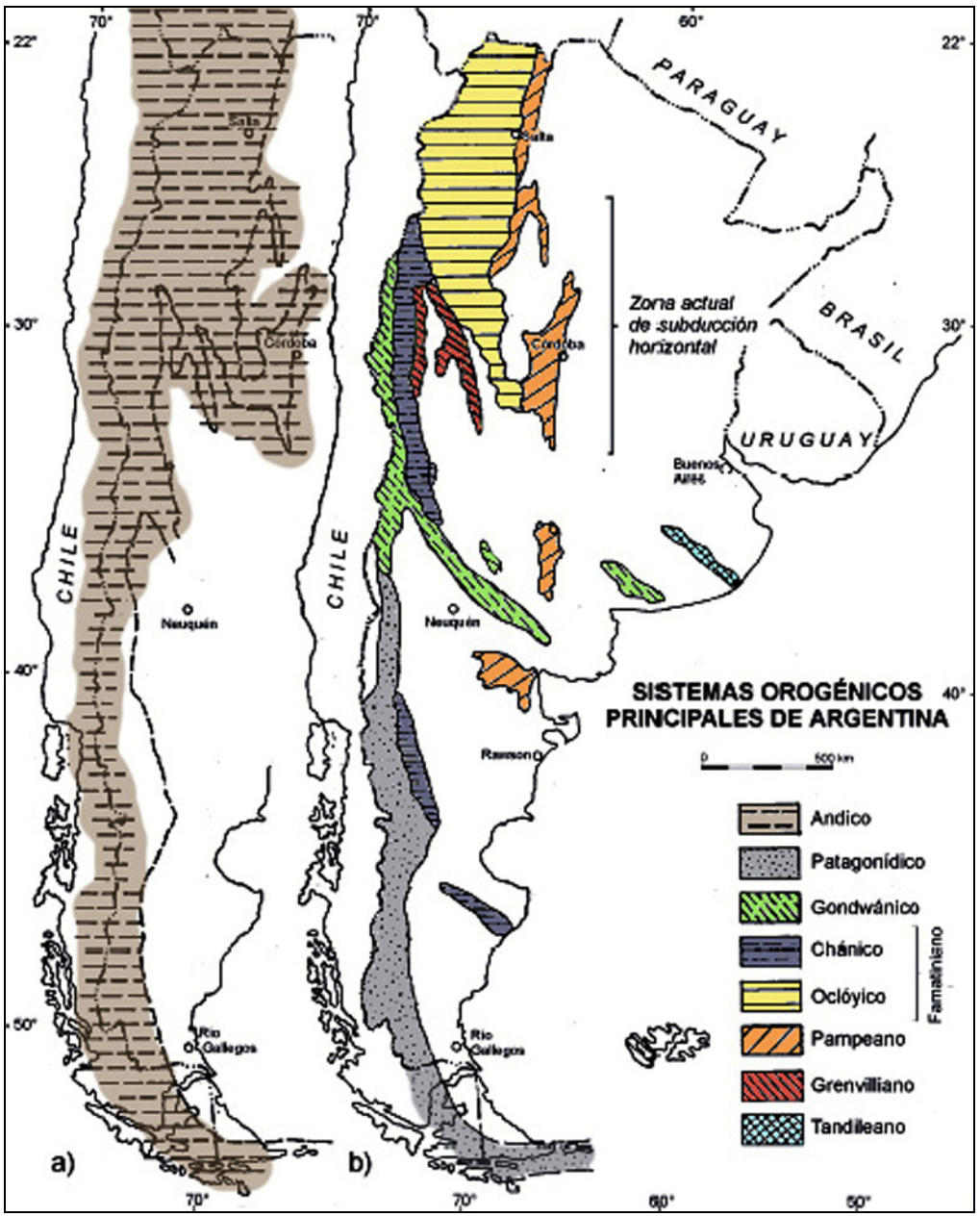


Fig.3.3.2. Ciclos orogénicos responsables de la geología argentina (basado en Keidel, 1921; Windhausen, 1931; Groeber, 1938; Borrello, 1969; Dalla Salda et al., 1989 y Ramos, 1989 a, entre otros.

La historia geológica fueguina comienza con una fase previa de reconstrucción del protomargen de Gondwana por colisión y

amalgamamiento de diferente terrenos, en el Proterozoico superior (Ramos y Alemán, 2002). La primera fase tectónica, en el Paleozoico superior, está relacionada con la formación de Gondwánides, primera cadena de montañas a lo largo del margen del Pacífico, debido a la subducción (Ramos y Alemán, 2002). La segunda fase está relacionada con la extensión generalizada durante la rotura del Pangea, que precede a la apertura del Océano Atlántico Sur. La última fase es la responsable de la apariencia del orógeno actual e incluye una gran variedad de procesos tectónicos: colisión del arco-isla, formación del margen sísmico y asísmico, así como la subducción normal de la corteza oceánica bajo la placa continental, propiamente llamada de tipo Andino.

Fase previa

El supercontinente Gondwana se formó por la acreción de diferentes bloques continentales, dando como resultado el Orógeno Brasil-Pan-Africano (Brito Neves y Cordani, 1991; Hoffman, 1991, Brito Neves, et al., 1999). La mayor parte del margen occidental de Gondwana durante el Paleozoico superior, se formó por la acreción de pequeños bloques pertenecientes al protomargen de este cratón (Ramos, 1988a; Restrepo-Pace, 1992, Toussaint, 1993), que contribuyeron a la configuración final del margen pacífico. Muchos de estos bloques de cratones no procedían de este continente, eran parauctóctonos o perigondwánicos. Los suelos perigondwánicos eran parte del Gondwana occidental, que fueron separados durante el Proterozoico y posteriormente apilados a lo largo del margen (Ramos y Base, 1997).

Al final de este ciclo, se formó una enorme masa continental, Gondwana, que aglutinaba los prototipos de los futuros continentes de América del Sur (la Plataforma Sudamericana) y de África, antes de la apertura del Atlántico Sur.

El ciclo Gondwánico

El Ciclo Gondwánico se extendió durante el Paleozoico superior hasta el Jurásico inferior con un régimen de subducción compresivo en el margen pacífico (Panthalásico) de Gondwana, representado por un levantamiento orógenico de tipo andino que se desarrolló a lo largo del borde pacífico de Gondwana (Ramos, 1988; Mpodozis y Ramos, 1989) y cuyo prisma de acreción, que alcanzó facies de alto grado metamórfico (facies de sillimanita-cianita; Kohn et al., 1993), se preserva en la Cordillera Darwin (Dalziel y Cortés, 1979; Nelson et al., 1980; Dalziel, 1981, 1986; Mpodozis y Ramos, 1989; Mukasa y Dalziel, 1996) y en su prolongación hasta la bahía Lapataia (Kranck, 1932), conformando el basamento regional (Fig.3.3.3).

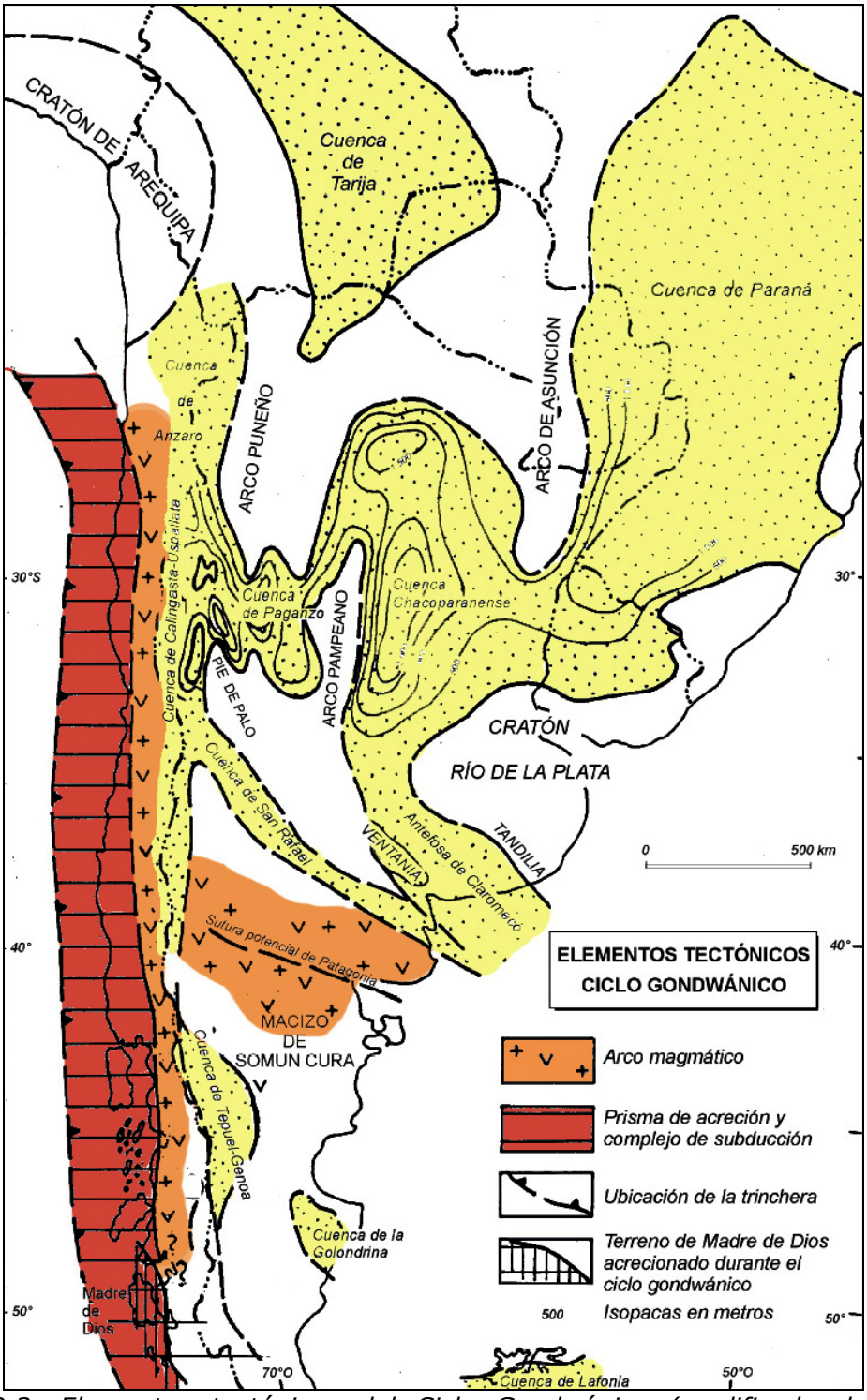


Fig.3.3.3. Elementos tectónicos del Ciclo Gondwánico (modificado de Ramos, 1999).

La información acerca del origen y evolución de las rocas del basamento fueguino no está del todo clara, pero su exposición actual en el borde entre la placa Scotia, y América del Sur, viene definido por el gran lineamiento Magallanes-Fagnano que corresponde a una importante falla transcurrente de dirección sinestral (Cunningham et al., 1995; Klepeis y Austin, 1997).

La convergencia entre las placas responsables de la orogenia estuvo activa hasta el Pérmico medio, momento en el que cesó progresivamente este empuje hasta dar paso a un episodio de extensión generalizado, que abarcó el Pérmico tardío y el Triásico (Charrier, 1979).

Este régimen extensivo delimitó el cratón central formado durante las orogenias paleozoicas, de forma que las cuencas quedaron ubicadas a lo largo del margen del basamento precámbrico-paleozoico, que actuó como una región cratónica estable y limitó la extensión triásica. La formación de estas cuencas de rift se vio favorecida por la existencia previa de importantes líneas de debilidad, como son antiguas suturas paleozoicas (Figura.3.3.3).

El volcanismo riolítico sinrift de edad Pérmica superior asociado a este periodo extensional se agrupa dentro del Grupo Choiyoi, anterior y contemporáneo a los episodios de rifting en el sector central Argentino (Ramos, 1999) (Fig.3.3.4).

El ciclo Patagonídico

En el Jurásico inferior y medio comienza el Ciclo Patagonídico, que dio como resultado el desmembramiento de Gondwana, como consecuencia de una reactivación extensional de los rifts Triásicos (Strelkov y Álvarez, 1984), dando lugar a una etapa de extensión generalizada. Este ciclo de deformación orogénica que alcanzó su máxima expresión en el Cretácico, fue definido por Keidel (1921), y se inicia con este episodio extensional asociado a la apertura del Atlántico Sur y termina en el Cretácico Superior con el cierre de la cuenca marginal oceánica de tras-arco, desarrollada durante el periodo de extensión.

Este fenómeno extensivo estuvo vinculado a la presencia de una pluma mantélica (llamada Bouvet) ubicada en la unión entre los cratones africano y antártico, que desarrolló en la plataforma Patagónica extraandina un amplio *plateau* riolítico, definido como provincia riolítica de Chon Aike (Kay et al., 1989; Pankhurst y Rapela, 1995) (Figs.3.3.4 y 3.3.5). Este volcanismo riolítico tan extendido coincide con el que Biddle et al. (1986) y Galeazzi (1996) describieron en esta zona y el norte de la Isla Grande de Tierra de Fuego de origen subaéreo.

El régimen extensivo originó una zona de subducción tipo Marianas (Ramos, 1999; Mpodozis y Ramos, 1989), en la que el arco magmático asociado y la zona de retroarco correspondiente sufrieron numerosos episodios de extensión, relacionados con el inicio del rifting previo a la fragmentación de Gondwana. Comienza en ese momento la formación y relleno de una cuenca de rift tectono-

volcánico o protocuenca marginal en el borde pacífico de Gondwana, correspondiente a la actual Patagonia Fueguina (Figs.3.3.5 y 3.3.6.a).

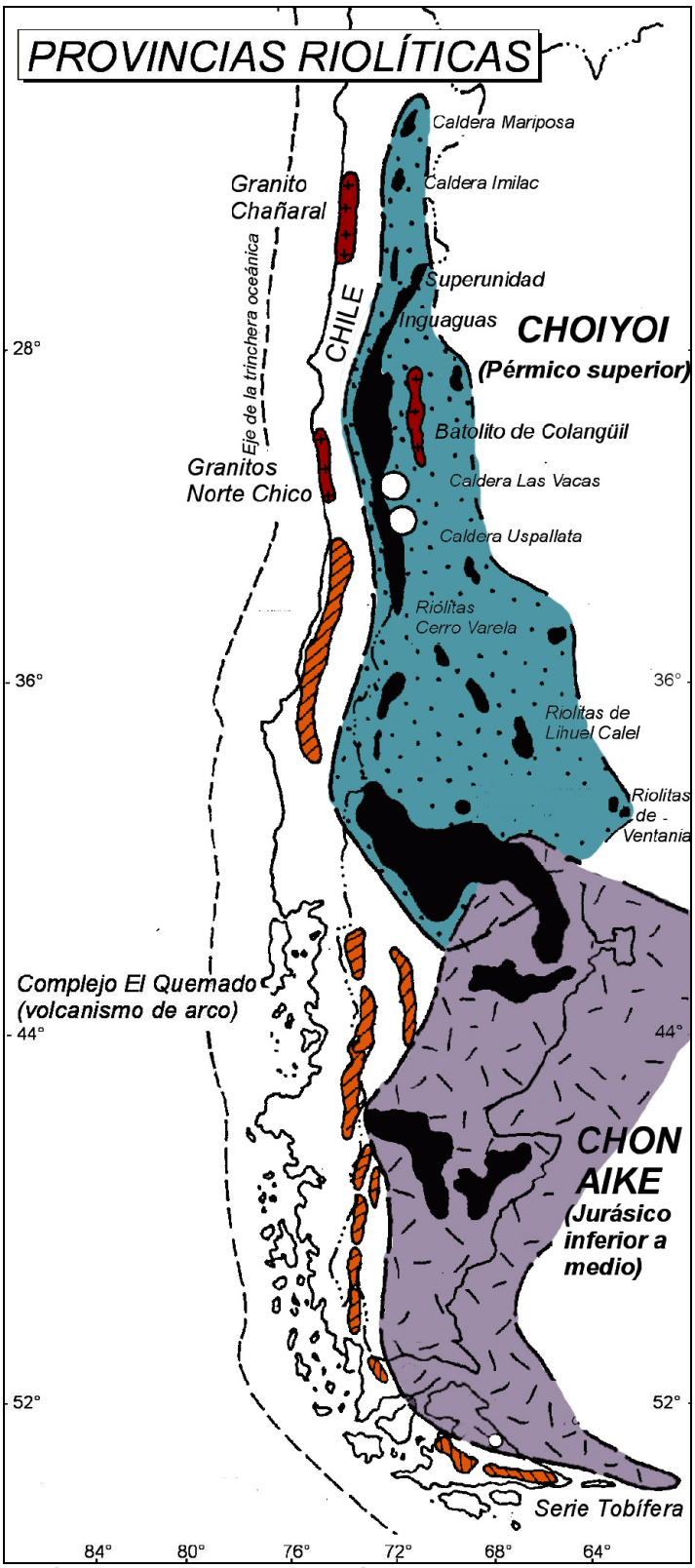


Fig.3.3.4. Distribución de las provincias riolíticas Choiyoy y Chon Aike, según Kay et al. (1989).

La actividad volcánica ácida que se desarrolló asociada a la apertura de esta protocuenca durante el Jurásico medio y Superior estuvo interrumpida en múltiples ocasiones por episodios de sedimentación marina en aguas marinas tranquilas y profundas, hasta su cese definitivo aproximadamente en el límite Jurásico-Cretácico. Estos depósitos volcánicos, volcanoclásticos y pelágicos marinos corresponden a la Formación Lemaire, cuyos análisis de perfiles sísmicos demuestran que se depositó rellenando un sistema de semigrábenes, limitado por fallas de orientación NO (Uliana y Biddle, 1987).

El volcanismo ácido jurásico de origen marino relacionado con la formación de esta protocuenca marginal de edad 145±1.5 m.a. (Calderón, 2007), y perteneciente a la Fm. Lemaire se incluye dentro de la provincia Chon Aike (Bruhn et al., 1978; Pankhurst y Rapela, 1995). Este evento estuvo asociado a la separación de Gondwana Occidental (África y Sudamérica) de Gondwana Oriental (Antártida, India, Madagascar, Australia) (Fig.3.3.5). De ello se deduce que el volcanismo evidenciado por la formación Lemaire está restringido solo a una pequeña área de origen marino, del amplio magmatismo subaéreo que ocupa el resto de la plataforma andina (Hanson & Wilson, 1991) (Fig.3.3.4).

El rifting jurásico en los Andes Fueguinos continuó hasta la apertura total de una cuenca marginal de tras-arco que llegó a alcanzar los 230 km de longitud, cuya evolución llevó al desarrollo de corteza oceánica (Ofiolitas de la Fm. Tortuga), y que se conoce con el nombre de cuenca marginal de "*rocas verdes*" (Katz, 1972; Dalziel et al., 1974) (Fig.3.3.5).

A partir de ese momento comenzó una fase de sedimentación marina de la cuenca marginal infracretácica que se corresponde en sus áreas más proximales con la Formación Springhill y con los materiales de la Formación Yahgán en sus áreas más distales. De forma que, el relleno clástico y volcanoclástico de la cuenca "rocas verdes" lo integra en la zona de estudio la voluminosa secuencia marina volcanoclástica y sedimentaria cretácica inferior de la Formación Yahgán (Kranck, 1932; Katz, 1972; Dalziel et al., 1974; Suárez y Pettigrew, 1976; Winn y Dott, 1978; Olivero y Martinioni, 1996a) (Fig.3.3.6.b).

Entre los dos periodos de sedimentación anteriores tuvo lugar un episodio de movimientos corticales basculantes (Caminos, 1980) que fue el responsables de la discordancia erosiva de origen tectónico que separa a estas dos formaciones cretácicas de las vulcanitas ácidas jurásicas (Fig.3.3.6.a). Sin embargo, este autor observó al norte de Canal Beagle, en las proximidades de Ushuaia, una transición

concordante entre la Formación Yahgán y estas vulcanitas, al igual que habían observado Dalziel et al. (1974) y Caminos y Nullo (1979), el paso transicional entre la serie volcánica y la sedimentaria en la Isla de los estados.

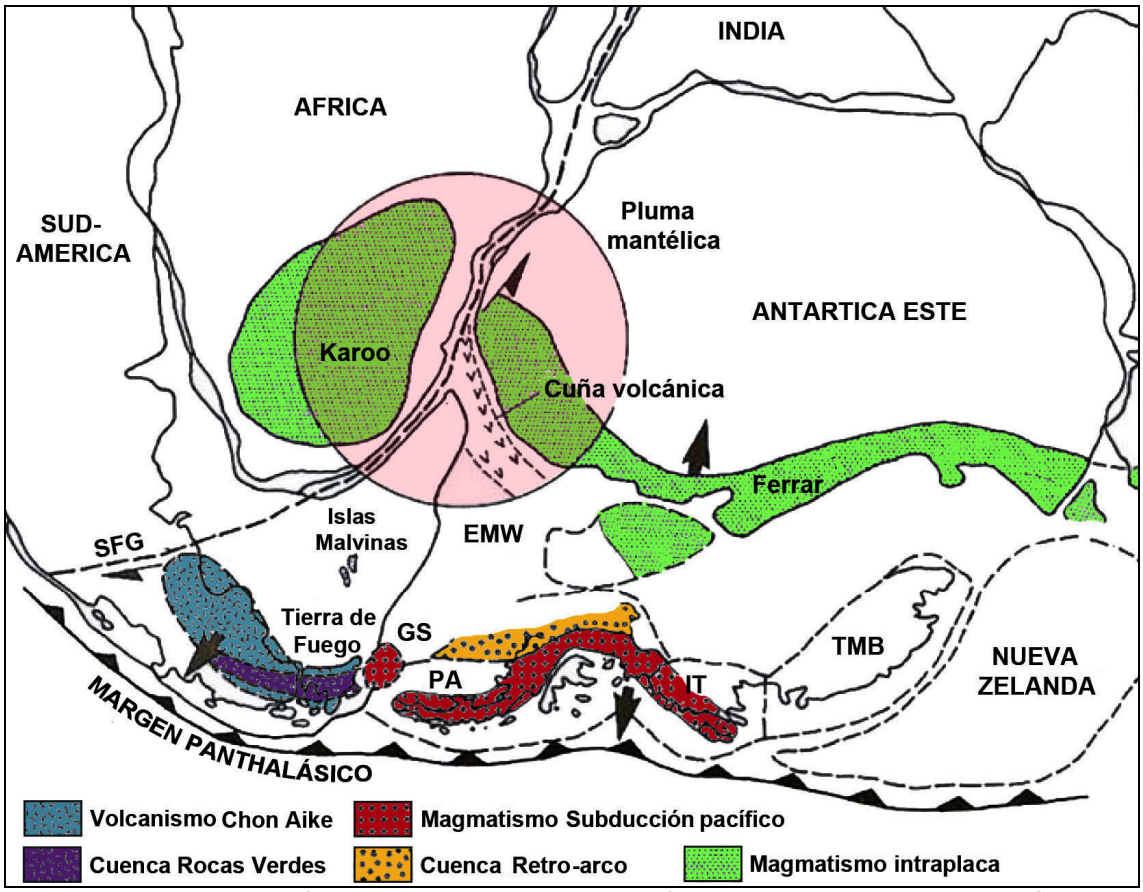


Fig.3.3.5. Configuración de Gondwana en el Jurásico medio, con la ubicación de la pluma mantélica Bouvet responsable del magmatismo intraplaca Karoo y Ferrar durante la etapa inicial de rift que condujera a la apertura del mar de Weddell y la cuenca marginal Rocas Verdes. Abreviaciones: PA, península Antártica; TMB, tierra de Marie Byrd; GS, islas Georgia del Sur; IT, isla Thurston; EMW, engolfamiento del mar de Weddell; SFG, Sistema de Fallas Gastre (Storey et al. 1992; Weaver et al., 1994).

En la región septentrional y austral de la Cordillera Patagónica, el emplazamiento del Batolito Patagónico de edad 98 ± 4 m.a. (Ramos et al., 1982) es el responsable de la deformación asociada al Ciclo Patagonídico en esta zona.

Los fenómenos de extensión de este ciclo son visibles en los sistemas de semigrábenes que se desarrollaron de forma conjugada en el margen pacífico (Ramos, 1999). Los modelos geométricos de fallas directas se interpretan a través de la alternancia y superposición parcial de cuencas de graben y semigraben (Galeazzi, 1998). En varias zonas de la cuenca se observan estructuras de roll-over, con sistemas de fallas de crecimiento (Fig.3.3.6 a y b).

Las estructuras extensionales del Jurásico se caracterizan por una tendencia NO-SE en la costa Atlántica, mientras que cerca de la Cordillera Fueguina rotan en el sentido antihorario, debido a un sistema de fallas transpresivo cenozoico (Biddle et al., 1986; Galeazzi, 1998). Un sistema de fallas lístricas con una dirección de inmersión NO-SE da lugar a una rotación parcial del sistema de bloques fallados disponiéndolos de forma desigual y asimétrica con una tendencia general NE y SO. La prueba de ello es la presencia de numerosos diques de rocas máficas en el basamento y las formaciones Yahgán y Tobífera Jurásico Superior (Winslow, 1982; Wilson, 1991).

La influencia del Ciclo Patagonídico sobre el territorio Argentino disminuye hacia el norte, donde la importante deformación penetrativa, que se observa fundamentalmente en sedimentos turbidíticos asociadas a depósitos pelágicos en los sectores del Canal Beagle en Tierra del Fuego y la Cordillera de Sarmiento en Chile, va perdiendo intensidad hasta que ya no hay evidencias de la misma en rocas cretácicas inferiores. Este proceso coincide con la desaparición progresiva de la cuenca marginal de tras-arco "Rocas Verdes" (Dalziel et al., 1974) (Fig.3.3.6.c).

El ciclo Ándico

En la Cordillera Patagónica el tránsito del régimen extensional al compresivo tuvo lugar durante el Cretácico medio, momento en el que dejaron de ser activos los sistemas de rift extensional paralelos al eje principal de la cordillera y se inició un fenómeno de subducción activo en los Andes Centrales hacia los 170 m.a., acompañado de una etapa de subsidencia térmica (Álvarez y Ramos, 1999).

Aproximadamente a los 110-90 m.a., como consecuencia de un incremento global en la velocidad de generación de corteza oceánica y la apertura del océano Atlántico Sur (Ramos et al., 1986; Ramos, 1988), hubo un cambio en la dirección de desplazamiento de la placa Sudamericana, provocando un aumento en la convergencia ortogonal en la zona de subducción de los Andes Australes (Livermore et al., 2004).

Comenzó así un episodio de compresión activo hasta el Neógeno, inducido por un incremento en la velocidad de convergencia de las placas Scotia y Sudamericana (Fig.3.3.7), que dio lugar al empuje del arco-isla volcánico hacia el continente, con el consecuente cierre de la cuenca marginal "Rocas Verdes" (Fig.3.3.7.b). Este fenómeno vino acompañado de un adelgazamiento cortical con deformación y metamorfismo asociado que quedó registrado por numerosos pliegues, mantos de corrimiento y un ascenso orogénico importante (Caminos, 1980; Nelson et al., 1980) (Fig.3.3.6.c).

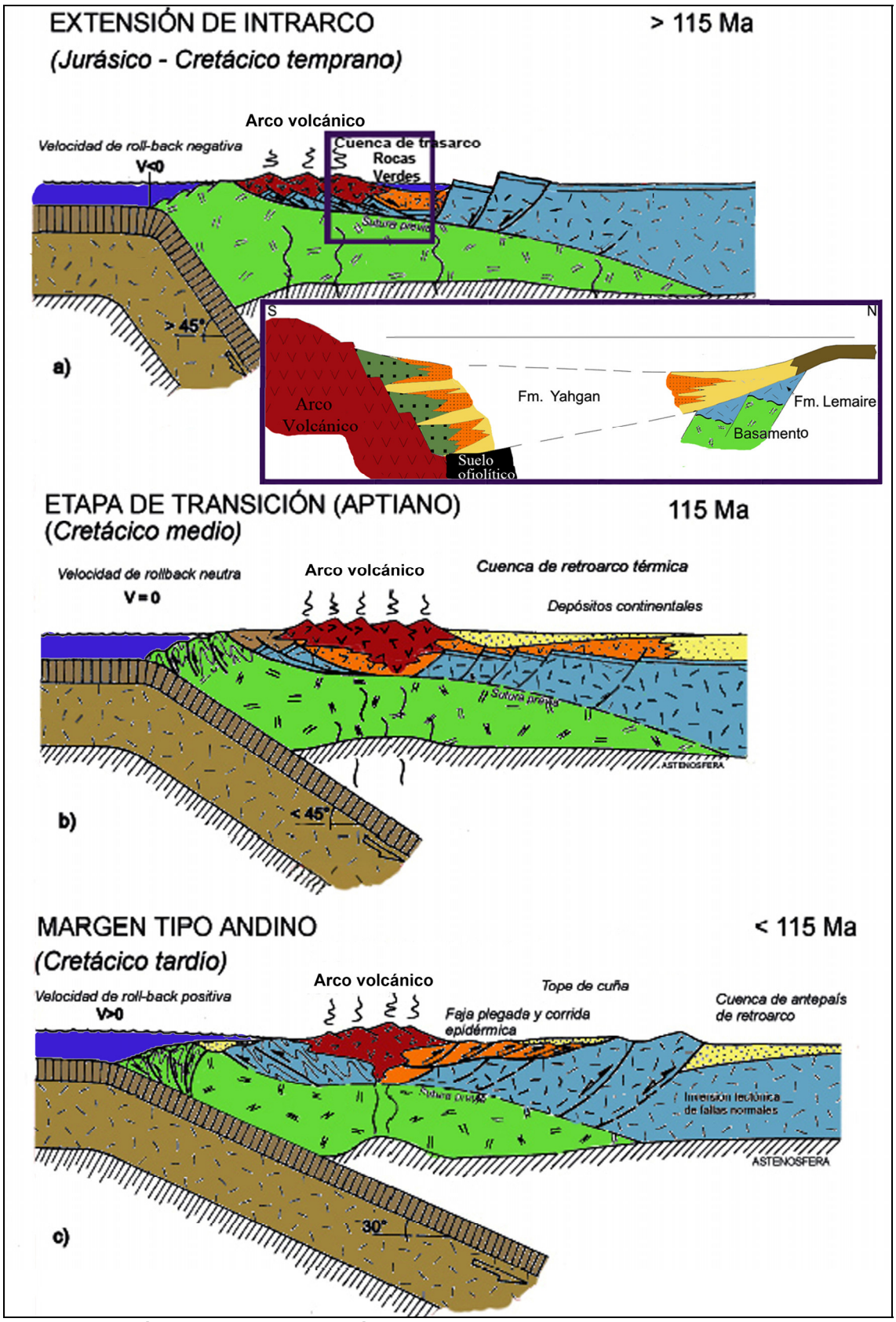


Fig.3.3.6. Régimen de subducción durante el Mesozoico temprano a lo largo del arco magmático de la Cordillera Principal. a) Estadio de tras-arco marino con extensión generalizada en la región cordillerana; b) Estadio de transición con depósitos continentales asociados; c) Estadio compresivo con deformación e inversión tectónica (modificado de Ramos, 1999).

Este metamorfismo asociado coincide con el pico metamórfico alcanzado por las rocas del Complejo Metamórfico Darwin, consideradas núcleo del basamento regional, que fue datado entre los 110 y 80 m.a. (Halpern y Rex, 1972; Halpern, 1973; Hervé et al., 1984; Kohn et al., 1995). En cambio, hacia el este, el metamorfismo regional fue mucho más bajo, en facies de prehnita-pumpellita, y con marcado carácter dinámico, exceptuando la zona de exposición de Bahía Lapataia que muestran un metamorfismo en facies de esquistos verdes (Caminos, 1980).

La orientación del basamento se produjo en el Cretácico Superior durante o después de la sedimentación de las rocas volcánicas y volcanoclásticas (Álvarez-Marrón et al. 1993; Klepeis y Austin, 1997). Las edades radiométricas de diferentes rocas miloníticas, del Archipiélago del Sur son de entre 91 y 130 m.a. (Suárez et al., 2000).

El cierre de esta cuenca se produjo en el inicio del Cretácico superior, como se deduce de la datación de los basaltos no deformados que atraviesan la Formación Yahgán en la isla Barnevelt, frente a Cabo de Hornos (87±5 m.a.; Ramos, 1999).

Durante este episodio tectónico la mayor parte de la deformación se concentró a lo largo del contacto entre el fondo de la cuenca y el relleno y dio lugar a estructuras con marcada vergencia al sur (Fig.3.3.6). Estas estructuras son visibles en el afloramiento de la formación Yahgán localizado entre el Canal Beagle y Lago Fagnano donde los estratos con una vergencia general al Sur se encuentran plegados de forma disarmónica y asimétrica con un rumbo de plegamiento E-O (Caminos, 1980).

La estructuración compresiva provocó la subsidencia flexural por carga tectónica que dio lugar a las cuencas de antepaís de Magallanes o Austral, y de Malvinas (Winslow, 1982; Nelson, 1982; Biddle et al., 1986; Olivero, 2002) (Fig.3.3.6.c y Fig.3.3.8).

Durante el Cretácico superior, la cuenca de Magallanes experimentó por primera vez el depósito de sedimentos clásticos gruesos derivados de la cordillera, marcando el estadio inicial en su desarrollo como cuenca de antepaís. La edad de este relleno clástico grueso es entre 90 y 100 m.a. en la parte norte de la cuenca (Katz, 1963; Natland et al., 1974; Wilson, 1991), pero es más joven, Coniaciense–Campaniense, en el oeste de Tierra del Fuego (Álvarez-Marrón et al., 1993) o Campaniense(?)–Maastrichtiense en la península Mitre (Olivero, 2002). Esto podría responder a que el cierre de la cuenca progresó de Norte a Sur, es decir, en el sentido inverso a su apertura (Fig.3.3.7.b y c).

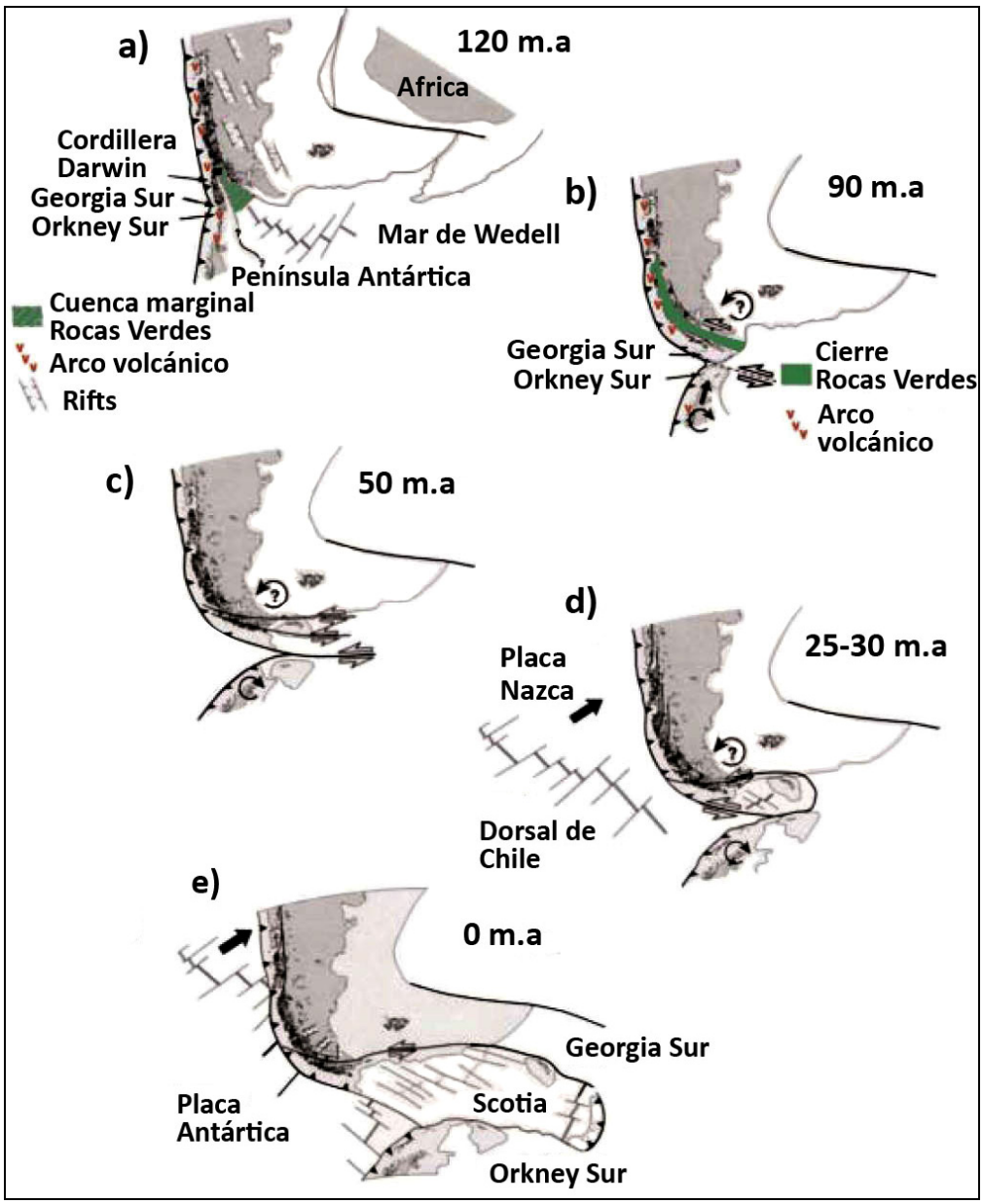


Fig.3.3.7. Evolución paleogeográfica de la parte más meridional de los Andes, desde los 120 m.a. (a) al presente (e). Los triángulos negros representan márgenes de zonas de subducción. Las flechas blancas indican fallas transcurrentes sinestras y las flechas circulares la posible La rotación del bloque (Diraison, et al., 2000).

Desde el Cretácico Superior hasta la actualidad va a tener lugar la rotación final del arco, todavía levógira, y la deformación del cinturón plegado. Varios autores sugieren que durante este período comienza la rotación del Oroclino Patagónico (e.g. Kraemer, 2003; Lodolo et al., 2003; Livermore et al., 2004), o bien, inmediatamente posterior a éste (Cunningham, 1995).

La acción del ciclo Ándico, se desarrolló a lo largo del margen de colisiones, producto del acortamiento horizontal y engrosamiento de la corteza terrestre (Cunningham et al., 1995). La segunda y principal fase tectónica de la región Fueguina (fase Andina), que

comienza a finales del Cretácico Medio, es la responsable de la formación de la Cordillera y de su estilo tectónico (Winslow, 1981, Biddle et al., 1986, Ramos 1999; Wilson, 1991; Grunow et al., 1992, Álvarez-Marrón et al., 1993; Kepleis 1994; Diraison et al., 2000; Kraemer, 2003).

En la evolución de ciclo Ándico se han diferenciado dos estadios con características comunes (Groeber, 1938; Irigoyen, 1962): un subciclo paleógeno, cuya máxima expresión son los movimientos incaicos (Steinmann, 1919) y un subciclo neógeno con la deformación asociada a los movimientos quechuas (Ramos et al., 1988). El desarrollo de ambos subciclos está controlado por las relaciones de convergencia entre la placa de Nazca y la placa Sudamericana (Fig.3.3.7 y Fig.3.3.8).

El subciclo paleógeno se caracteriza por el desarrollo de un arco magmático de edad eocena que se observa en Argentina a partir de una latitud de 36°S.

En la Cordillera Fueguina, es donde está mejor representada la deformación incaica (Yrigoyen, 1962). Estos movimientos incaicos a finales del Eoceno son responsables del inicio de la cuenca de antepaís de Magallanes o Austral en la Cordillera Fueguina y de la discordancia observada entre las secuencias eocenas y las oligo-miocenas (Codignotto y Malumián, 1981; Olivero y Malumián, 1999) (Fig.3.3.8). La deformación incaica se concentró en la zona de la cordillera donde el margen continental es más ortogonal al vector de convergencia (Ramos, 1996b). La existencia de un vector de convergencia oblicuo entre la placa farellón y Sudamericana durante este ciclo (Pilger, 1984), favoreció la compresión en el segmento de los Andes fueguinos, donde el margen continental era más ortogonal al vector de convergencia.

El subciclo paleógeno termina con una disminución de la velocidad de convergencia, relacionada con un fenómeno de subducción con importante componente oblicua.

El subciclo neógeno se enmarca en un ambiente tectónico controlado por la segmentación de los Andes propuesta por Isacks et al. (1982) y Jordan et al. (1983), a consecuencia de la subducción de una dorsal asísmica como la de Juan Fernández (Pilger, 1984; Von Huene et al., 1997) durante el Mioceno medio.

En el segmento fueguino de prolongación de la cordillera de los Andes la actividad del subciclo Neógeno dio lugar a la estructuración de la que hoy conocemos como Cordillera Fueguina, fenómeno posterior a la contracción incaica, y que desarrolló una importante

faja plegada y un cabalgamiento superficial (Cagnolatti et al., 1987) (Fig.3.3.6.c).

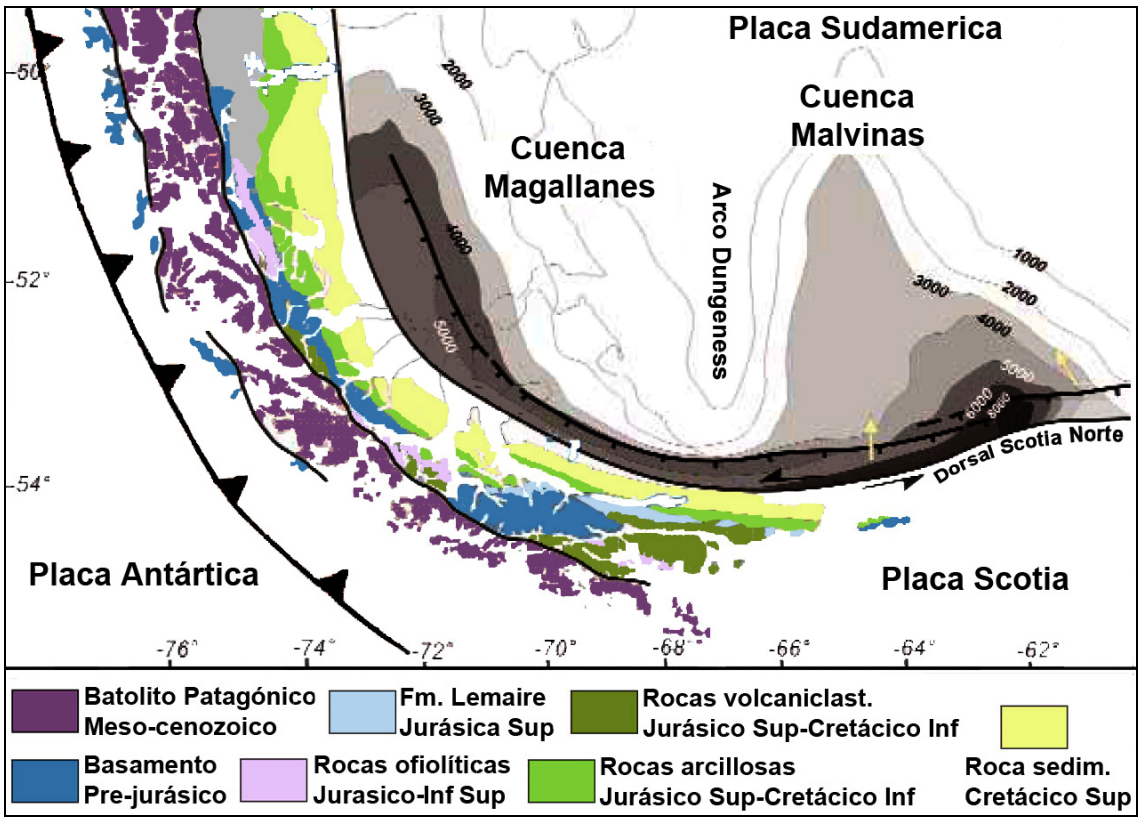


Fig.3.3.8. Esquema geológico de los Andes meridionales, en blanco las rocas sedimentarias cenozoicas. En blancos y grises los contornos (en metros) de la cubierta sedimentaria de las Cuencas de Magallanes y Malvinas (Dalziel, 1981; Wilson, 1991; Menichetti, 2004).

El estilo estructural de la faja plegada y cabalgamiento fueguino formados durante este evento es de piel gruesa en un dominio interno, y de piel fina hacia el antepaís (Álvarez-Marrón et al., 1993; Klepeis, 1994; Kraemer, 2003). El límite entre ambos dominios en territorio argentino pasa por el canal Beagle (Kraemer, 2003).

Posteriormente, se propagaron los cabalgamientos de piel fina dentro de la cobertura sedimentaria (Winslow, 1980; Wilson, 1991; Cagnolatti et al., 1987; Álvarez Marrón, 1993; Klepeis, 1994; Diraison et al., 2000; Ghiglione et al., 2002; Kraemer, 2003) y el avance de la deformación condicionó una migración sistemática hacia el Norte de los depocentros sedimentarios de las cuencas molásicas (Yrigoyen, 1962; Caminos, 1980; Biddle et al., 1986; Klepeis, 1994; Ramos, 1999; Olivero y Malumián, 1999). La propagación de los cabalgamientos habría cesado en el Oligoceno (Klepeis y Austin, 1997).

De forma contemporánea a la compresión neógena se desarrolló un sistema de rifting subperpendicular a los Andes, dentro de la zona axial de la Cuenca Austral o de Magallanes, y que fue el responsable

de la apertura del Pasaje de Drake, que originó el actual estrecho de Magallanes (30-35 m.a.) (Diraison et al., 2000)(Fig.3.3.7.d). Este fenómeno dio lugar a la consolidación de la Dorsal de Scotia como placa independiente. A los 14 m.a., la dorsal chilena que separa las placas de Nazca y Antártida, subdujo oblicuamente bajo la Placa Sudamericana, de forma que el Punto Triple de Aysén, unión de las tres, comenzó su migración hacia el norte, hasta alcanzar su posición actual (Diraison, 1997) (Fig.3.3.7.e).

El límite actual entre las placas Sudamericana y Scotia queda definido por un sistema transformante de 3000 km de longitud, que se extiende desde el límite oriental de la Dorsal de Scotia Norte hasta la placa Antártica, al Oeste de Chile (Barker et al., 2001) (Fig.3.3.7.e). La intersección de este sistema con la isla de Tierra del Fuego está representada por el Sistema de Fallas Magallanes-Fagnano (SFMF), de 600 km de longitud (Katz, 1963), consistente en un conjunto de fallas, de disposición aproximada E-O, sobreimpuesto a las estructuras Ándicas (Fig.3.3.9). El SFMF es sinestral, con un pequeño componente vertical (tectónica transtensiva).

Los primeros movimientos transcurrentes datados en el sector del Canal Beagle en torno a 100 m.a., en base a datos geológicos regionales (Nelson et al., 1980; Cunningham, 1995) y datos paleomagnéticos (Grunow et al., 1992; Cunningham et al., 1995; Lawver et al., 1992) están vinculados a la deformación compresiva Ándica (cierre de la cuenca marginal transpresiva en el borde austral de la cordillera Darwin; Cunningham, 1995). Con posterioridad al evento compresivo principal (fase Ándica), hubo partición de los esfuerzos, con deformación compresiva hacia el retroarco y desplazamientos de rumbo en una franja angosta a lo largo del canal Beagle.

En el sector argentino de la Isla Grande de Tierra del Fuego, el SFMF corre a lo largo de la costa norte del lago Fagnano y se extiende hacia el Este por el cauce de los ríos Turbio e Irigoyen (Klepeis, 1994; Klepeis y Austin, 1997; Lodolo et al., 2003; Ghiglione, 2002) La estructura principal trastensional es el lago Fagnano (Lodolo et al., 2003) con varias pequeñas cuencas, con estilo "de desgarre", todos ellas conectadas al sistema transformante principal (Lodolo et al., 2003, Polonia et al. 1999; Bartole et al., 2000) (Fig.3.3.9).

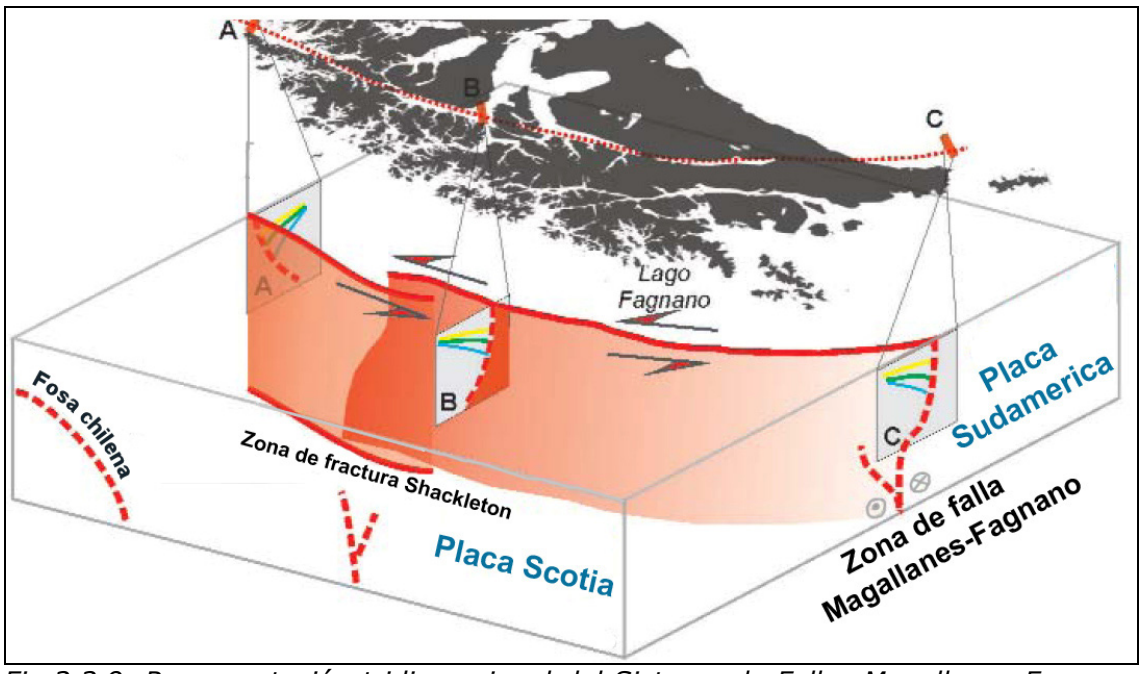


Fig.3.3.9. Representación tridimensional del Sistema de Fallas Magallanes-Fagnano (Lodolo et al. 2003)

4. Metodología

4. Metodología

La escasez de información geológica sobre la zona, la distancia física a la que se encuentra el área de estudio, y la climatología extrema han condicionado el plan de trabajo seguido en la elaboración de esta tesis.

Este capítulo incluye el sistema de trabajo seguido durante la realización de este estudio, detallando el proceso de muestreo y los métodos analíticos utilizados.

4.1 MUESTREO Y PREPARACIÓN

Se han realizado estancias en el Centro Austral de Investigaciones Científicas (CADIC) situado en Ushuaia (Tierra del Fuego), durante los años 2006, 2007 y 2008, en las que se ha llevado a cabo la cartografía de la zona de estudio, levantamiento de perfiles estratigráficos y muestreo tanto de la mena, como del material volcánico encajante, así como de rocas regionales correspondientes a la serie volcánica y sedimentaria inferior y al basamento, para su posterior preparación en el laboratorio. El muestreo llevado a cabo durante estas campañas comprende tres aspectos fundamentales:

4.1.1 Muestreo sistemático y cartografía del depósito.

Se han realizado dos campañas de campo (Marzo 2006, Enero 2008) en el depósito de Arroyo Rojo, que se han visto influenciadas por las particulares condiciones climáticas de Tierra del Fuego, así como por la dificultad en el acceso a la zona de estudio. En este sentido, ha sido necesario el uso de helicóptero para evitar la extensa zona de turberas que caracteriza el piedemonte fueguino.

Se ha realizado un perfil superficial transversal a la estructura con un muestreo sistemático de la mena y un mallado superficial y muestreo de la roca de caja. Este mallado tiene una base irregular debido a las dificultades del terreno, así como a la presencia de un glaciar con su frente morrénico y laguna de fusión asociada. En total fueron tomadas 49 muestras de superficie. En la situación del perfil, mallado y localización de las muestras recogidas se ha utilizado la base topográfica SouthAmerica GPSmaps de ©Roger von Hentig para la cartografía geológica, puesto que es compatible con la mayoría de GPS del mercado, y el software MapSource de Garmin.

4.1.2 Testificación y muestreo de sondeos.

La realización del presente estudio ha sido posible en gran parte gracias a un conjunto de sondeos de testigo continuo correspondiente a una campaña de exploración realizada por la empresa Polimet (1995-1996) en el depósito de sulfuros masivos de Arroyo Rojo y que cedió a la Dirección General de Recursos Mineros de la provincia de Tierra del Fuego.

Se ha llevado a cabo una descripción detallada de todos los sondeos, tomando muestras representativas de los diferentes estilos de mineralización y de todos los tipos litológicos descritos. En total se han tomado 178 muestras, correspondientes a 5 sondeos; AR2 (242.5 m.), AR3 (190.3 m.), AR4 (245.5 m.), AR6 (367.5 m.) y AR7 (162.4 m.) (Fig.4.1.1).



Fig.4.1.1. Situación geográfica del depósito de Arroyo Rojo, y detalle de la distribución de los sondeos en el mismo (Modificado de google maps y google earth).

4.1.3 Levantamiento de perfil estratigráfico y muestreo de la roca encajante en zonas alejadas al sulfuro masivo

Se ha levantado un perfil estratigráfico de detalle con muestreo sistemático de la secuencia turbidítica de la base de la Formación Lemaire, muro de la mineralización. La columna se ha realizado en una zona distal al depósito con el fin de caracterizar la serie sedimentaria, sin alteraciones debidas a la mineralización, el metamorfismo regional, y definir posibles fuentes de fluidos mineralizadores. Por el mismo motivo, se han muestreado diversos afloramientos de la parte volcánica de la Formación Lemaire, que no han sufrido procesos de mineralización y alteración, y uno del

basamento. La localización de los diferentes afloramientos regionales muestreados se detalla en la Fig.4.1.2.

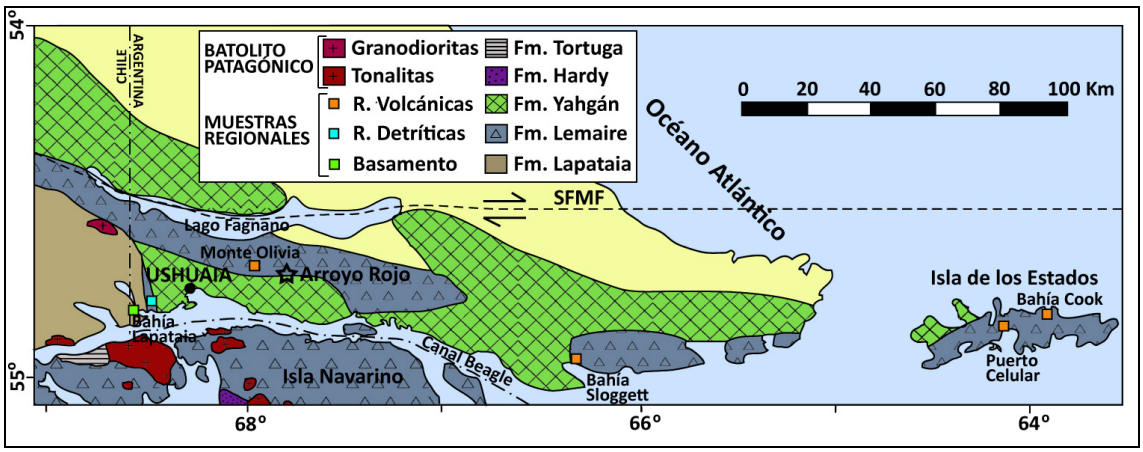


Fig.4.1.2. Mapa geológico del Sur de Tierra de Fuego con la situación de los diferentes puntos de muestreo y levantamiento de perfiles. Las siglas que se utilizarán posteriormente se corresponden con Basamento (Bahía Lapataia, MLP), perfil estratigráfico de la porción detrítica de Lemaire (LM07), y rocas volcánicas (Monte Olivia, MO; Bahía Sloggett, BS; Puerto Celular, PC; Bahía Cook, BC)

4.1.4. Preparación previa de las muestras

La preparación de las muestras para su posterior estudio comienza con un reconocimiento y descripción en detalle de las mismas, con la finalidad de seleccionar aquellas más representativas de la mineralización para realizar probetas pulidas, las más características de los diferentes litotipos de encajantes para hacer láminas delgadas o delgado-pulidas, así como los especímenes más interesantes para la realización de análisis químicos y difracción de Rayos X. Todas las muestras de los sondeos, así como de los perfiles superficiales se han cortado, para disponer al menos de un corte fresco.

4.2 MÉTODOS Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.2.1 Microscopía de luz transmitida

Se han realizado 123 láminas delgadas de las muestras representativas de cada sondeo y de las rocas volcánicas regionales, de las cuales 63 son además pulidas, con el fin de realizar una completa descripción de la roca encajante, de su deformación y texturas, y su posible alteración hidrotermal. El estudio petrográfico se ha realizado en un microscopio Olympus BX41 con cámara digital Olympus C5060 ADU acoplada y se ha utilizado el software Cam2Com 4.1.2.43 para obtener microfotografías de las láminas seleccionadas.

El microscopio óptico de transmisión permite el estudio de la roca de caja, distinguiendo aquellas rocas que han sufrido una alteración hidrotermal importante, de las que se asemejan a la roca volcánica y volcanoclástica regional.

4.2.2 Microscopía de luz reflejada

Se han realizado 18 probetas pulidas, 11 de muestras seleccionadas de los diferentes sondeos a distintas profundidades y 7 de las muestras de superficie recolectadas en la ejecución del perfil transversal al afloramiento, que sumadas a las 63 láminas delgado-pulidas, se han estudiado con un microscopio Olympus BX41 y epiluminador TH4-200. Las microfotografías se han realizado utilizando el mismo equipo descrito anteriormente. Con este equipo se han identificado la asociación de minerales mena del depósito, las relaciones texturales entre los diferentes componentes y los tipos texturales de los mismos.

Con objeto de conseguir una mejor definición de posibles texturas de crecimiento, deformación y recristalización se han llevado a cabo ataques ácidos (*etching*). Se ha utilizado HNO_3 al 60 % para atacar los minerales más refractarios como pirita, mientras que para otros minerales más vulnerables al ataque ácido (calcopirita, esfalerita, pirrotita) se han utilizado disoluciones del mismo en agua destilada en proporciones variables en función del tipo mineral, características texturales y tamaño de grano.

4.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El estudio en detalle de las texturas y estructuras observadas en el microscopio óptico y su posible relación con cambios en la composición química de los minerales se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido. Además, este método ha sido el más utilizado para identificar minerales producto de la alteración hidrotermal y metamorfismo dinámico de la zona, que en el microscopio óptico eran difíciles de discernir.

El equipo utilizado ha sido un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400 del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El aparato proporciona imágenes de alta resolución (hasta 300.000 aumentos), de electrones secundarios y electrones retrodispersados acelerados con tensiones de 0.2 a 40 Kv. Para aumentar el contraste y mejorar la calidad de las imágenes, las muestras son cubiertas por una delgada capa de grafito. Para ello se ha utilizado una unidad de recubrimiento por evaporación en alto vacío Balzers, modelo MED010 con sistema computerizado de análisis de energía dispersiva acoplado (EDAX) eXL-10 de LINK ANALYTICAL.

El software que controla el proceso de adquisición de imágenes y datos analíticos es INCA 300 X-Sight de Oxford Instruments.

4.2.4 Microsonda electrónica (EPMA)

Los elementos mayores y menores de los sulfuros, micas, cloritas, titanitas, epidotas y feldespatos, se han analizado mediante una microsonda CAMECA SX50 de los Servicios Técnicos de la Universidad de Barcelona. Las condiciones empleadas en los análisis corresponden a un potencial de aceleración de 20 kV, una corriente de sonda de 20 nA en el caso de los sulfuros y 15 nA en el caso de los silicatos, con tiempos de medida de 10 sg. (Tabla 4.2.1 y 4.2.2). Los efectos de matriz han sido corregidos por el método PAP (Pouchou & Pichoir, 1988) con el programa XMAS+ de la empresa SAM+.

Silicatos	Elemento	Patrón	Línea	Cristal	Espectrómetro
	F	Fluorita	Ka	TAP	Sp2
	Na	Albita	Ka	TAP	Sp2
	Mg	Periclasa	Ka	TAP	Sp2
	Al	Al_2O_3	Ka	TAP	Sp4
	Si	Diópsido	Ka	TAP	Sp4
	Cl	AgCl	Ka	PET	Sp2
	K	Ortosa	Ka	PET	Sp3
	Ca	Wollastonita	Ka	PET	Sp3
	Ti	Rutilo	Ka	PET	Sp3
	Cr	Cr_2O_3	Ka	PET	Sp3
	Mn	Rodonita	Ka	LIF	Sp1
	Fe	Fe_2O_3	Ka	LIF	Sp1
	Ni	NiO	Ka	LIF	Sp1
	Ba	Barita	Ka	LIF	Sp1

Tabla.4.2.1. Condiciones analíticas utilizadas en el análisis de silicatos por microsonda electrónica. PET, Pentaeritriol; LIF, Floruro de Litio; TAP, Ftalato de Talio.

La microsonda electrónica se ha utilizado para conocer la composición química de los principales minerales mena (pirita, esfalerita, calcopirita, galena) y detectar diferencias composicionales en función de su tipo textural y/o de su posición en el depósito. Asimismo, se ha utilizado la microsonda electrónica para caracterizar químicamente micas, cloritas, epidotas y titanitas en función de su origen magmático, metamórfico o hidrotermal. Las rocas menos alteradas permiten el análisis de la composición química de feldespatos y plagioclasas de las rocas volcánicas originales.

Sulfuros	Elemento	Patrón	Línea	Cristal	Espectrómetro
Galena	Bi	Bi_2Se_3	La	LIF	Sp1
	As	GaAs	La	TAP	Sp2
	S	FeS_2	Ka	PET	Sp3
	Pb	PbS	Ma	PET	Sp3
	Ag	Ag_2S	La	PET	Sp3
	Cd	CdS	La	PET	Sp3
	Sb	InSb	La	PET	Sp3
Esfalerita	Fe	FeS_2	Ka	LIF	Sp1
	Zn	Esfalerita	Ka	LIF	Sp1
	Cu	Calcopirita	Ka	LIF	Sp1
	Ge	Ge	Ka	LIF	Sp1
	As	GaAs	La	TAP	Sp2
	S	Esfalerita	Ka	PET	Sp3
	Cd	CdS	La	PET	Sp3
	Hg	HgS	Ma	PET	Sp3
	Mn	Rhodonita	Ka	PET	Sp3
	Ga	GaAs	La	TAP	Sp4
Pirita	Fe	FeS_2	Ka	LIF	Sp1
	Co	Co	Ka	LIF	Sp1
	Ni	Ni	Ka	LIF	Sp1
	Cu	CuS	Ka	LIF	Sp1
	S	FeS_2	Ka	PET	Sp3
	Ag	Ag_2S	La	PET	Sp3
	Bi	Bi_2Se_3	Ma	PET	Sp3
	As	GaAs	Lb	TAP	Sp4
Calcopirita	Fe	FeS_2	Ka	LIF	Sp1
	Co	Co	Ka	LIF	Sp1
	Ni	Ni	Ka	LIF	Sp1
	Cu	CuS	Ka	LIF	Sp1
	S	CuS	Ka	PET	Sp3
	Ag	Ag_2S	La	PET	Sp3
	Bi	Bi_2Se_3	Ma	PET	Sp3
	As	GaAs	Lb	TAP	Sp4

Tabla.4.2.2. Condiciones analíticas utilizadas en el análisis de sulfuros por microsonda electrónica. PET, Pentaeritriol; LIF, Floruro de Litio; TAP, Ftalato de Talio.

4.2.5 Difracción de Rayos X (DRX)

El estudio de la mineralogía por difracción de rayos X se ha realizado mediante un equipo Philips™ PW1729, equipado con un microprocesador PW1710, con monocromador de grafito, rendija automática y radiación 1.5418 Cu (Kα). Las condiciones instrumentales de análisis han sido un voltaje de 40 Kv, una intensidad de 40 mA, registro continuo, y un área de barrido entre 3 y 60º para las muestras de roca total, llegando hasta 80º en las muestras con mena, y entre 3 y 40º para agregados orientados. La aplicación informática utilizada para el registro y tratamiento de datos ha sido *Xpowder* (Martín Ramos, 2004). La semicuantificación

de las muestras se ha realizado por el método de los poderes reflectantes (Tabla.4.2.3)

Mineral	Reflexión (Å)	Poder Reflectante	Referencia
Muestra desorientada			
Cuarzo	3.34	1.5	Schultz (1964)
Calcita	3.03	1	Barahona (1974)
Dolomita	2.89	1	Barahona (1974)
Feldespato K	3.25	1	Barahona (1974)
Plagioclasa	3.20	1	Barahona (1974)
Filosilicatos (excepto chl)	4.45	0.10 (*)	Schultz (1964)
Clorita	3.52	2	Davis (1986)
Pirita	1.63	0.4	Davis (1989)
Esfalerita	3.12	1.95	Davis (1989)
Agregados orientados			
Cuarzo	4.24	1	Davis (1989)
Feldespato K	3.25	1	Barahona (1974)
Plagioclasa	3.20	1	Barahona (1974)
Ilita-micas	9.9-10.0	1	Biscaye (1965)
Clorita-caolinita-bertierina	7.0-7.1	2.1	Barahona (1974)

Tabla.4.2.3. Poderes reflectantes utilizados en el cálculo semicuantitativo de las muestras.

Se han realizado 182 análisis de roca total, procedentes tanto de los sondeos como de muestras superficiales del depósito, y de rocas regionales. En las muestras de los sondeos que presentan un mayor desarrollo de la alteración hidrotermal o metamorfismo y por tanto una mayor incidencia de minerales de la arcilla, y en las muestras regionales de turbiditas se han realizado 42 análisis de agregados orientados.

La preparación de las muestras para difracción se realiza con una muestra representativa triturada en la machacadora de mandíbulas, que la reduce a un tamaño de grano inferior al centímetro. Una tercera parte de la misma, se separa para la extracción de la fracción <20 μm (agregados orientados), el resto se muele en el molino de aros durante un minuto. Una parte del polvo se reserva para hacer análisis químicos de elementos mayores, menores y traza de roca total y el resto para difracción de rayos X de muestra total.

Muestra total

Se requiere la elaboración de una pastilla para la cual se parte de la muestra en polvo. Se tamiza a 56 μm, y se coloca una parte representativa en un portamuestras especial para su introducción en el difractómetro.

Agregados orientados

La preparación de agregados orientados requiere la extracción de la fracción menor de 20 μm de las muestras ya machadas. Para ello, se añade agua destilada a una parte alícuota de la muestra machacada, se bate durante 5 minutos con un agitador mecánico y se deja en reposo.

La presencia de carbonatos en la muestra que interfiere en el resultado de la difracción, y de materia orgánica que provoca la floculación de las partículas finas, se eliminan por ataque ácido con HCl al 2,4% y H_2O_2 caliente al 20%, respectivamente.

Tras ello la muestra es agitada durante 15 minutos, se deja en reposo 5 minutos y se extraen por decantación, los primeros 10 cm. de la fase acuosa, correspondientes a la fracción <20 μm. Esta fracción depositada en un portamuestras de vidrio, se evapora a temperatura ambiente, y posteriormente, se analiza.

4.2.6 Análisis químicos de Roca Total (FRX)

Se han realizado 121 análisis de fluorescencia de rayos X, 108 correspondientes a diferentes rocas volcánicas y volcanoclásticas de la serie encajante con distintos grados de alteración hidrotermal y 14 correspondientes a rocas volcánicas y sedimentarias regionales pertenecientes a la Fm. Lemaire y al basamento. Se han determinado 10 elementos mayores (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, P_2O_5) y LOI, y 16 trazas (Ba, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb, Zn, Cu, Ni, V, Cr, Co, As, S y Ti/Zr) mediante un espectrómetro Philips PW 1480® automatizado del Departamento de Mineralogía y Petrología del País Vasco.

La determinación analítica se ha realizado sobre perlas y pastillas de polvo prensado. La preparación de las perlas para el análisis químico requiere el pesado de la muestra en polvo en la balanza digital, y posterior mezclado y fundido con tetrafluoruro de litio. Las pastillas de polvo prensado se confeccionan a partir de una mezcla de polvo de roca y reactivo orgánico (EMU 120 FD de Basf y Ceridust VP3910 de Hoechst en proporción 9:1) prensados sobre cápsulas de aluminio con una prensa Herzog HTP según la metodología descrita en Yusta et al. (1994).

4.2.7 Análisis de elementos trazas por Espectrometría de masas (ICP-MS)

Se ha realizado una selección de muestras representativas de los diferentes tipos litológicos, así como de muestras mineralizadas, y con distintos grados de alteración hidrotermal para el análisis de

elementos traza. Se han analizado 25 muestras mediante un espectrómetro de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma (ICP-MS) y filtro de iones por cuadrupolo PERKIN ELMER Sciex-Elan 5000 del Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada. Se han determinado 40 elementos traza: Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Nb, Ta, Zr, Hf, Mo, Sn, Tl, Pb, U, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu y Ti. El error relativo del aparato se sitúa entre ± 2% y ± 5% para concentraciones entre 50 y 5 ppm respectivamente.

La preparación de la muestra para el análisis requiere el ataque con HNO_3 y HF a 180ºC y presiones de 180-200 p.s.i, para la disolución de la muestra en polvo, y un ciclo de evaporación, concentración con HNO_3 y de nuevo evaporación. El residuo se calienta con NO_3 y agua ultrapura para su disolución. Por último, a una parte de esta disolución, se le añade el patrón interno de Rh, y agua ultrapura.

4.2.8 PIMA (Analizador mineral portátil por infrarrojos)

El análisis de infrarrojo se ha realizado en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad del País Vasco con un Espectrómetro Portátil de Infrarrojo, PIMA SP fabricado por Integrated Spectronics Pty Ltd., Australia, con software para la adquisición de espectros *Pima SP Acquisition v2.2*. Este aparato trabaja con los espectros de radiación reflejada entre 1300 y 2500 nm, infrarrojo de onda corta (SWIR), generados mediante la detección de las energías de enlace de radicales y moléculas de varios tipos OH^-, H_2O, Al-OH, Mg-OH, Fe-OH, $SO_4^=$, $CO_3^=$, NH_4^+, que se encuentran principalmente en los minerales de alteración hidrotermal de depósitos de sulfuros masivos. La identificación mineral se ha realizado mediante el software *Pimaview 3.1* que utiliza la comparación de espectros de absorción con una base de datos de referencia. Este software permite extraer las diferentes longitudes de onda de absorción *Hull-quotient* características de cada mineral.

Se ha creado una base de datos de referencia (Arroyo Rojo), para mejorar la identificación mineral de las muestras, que contiene 34 espectros correspondientes a diferentes minerales puros y agua de la base de datos del software Pimaview (minIDB), y 7 espectros correspondientes a 4 cloritas y 3 micas puras del depósito de Arroyo Rojo, testadas por DRX, y con una composición química conocida por microsonda electrónica.

El análisis requiere una superficie fresca y seca, por lo que no es necesaria la preparación previa de la muestra. Sin embargo, se debe evitar muestras muy oscuras o muy deformadas que dificultan la adquisición de un espectro definido y sin ruidos, y realizar un mínimo

de tres análisis por muestra en diferentes superficies, para obtener unos resultados representativos.

Se han analizado 178 muestras correspondientes a los diferentes sondeos, 49 muestras de superficie, representando todos los tipos litológicos, de mineralización y alteración presentes en el depósito, y 15 muestras correspondiente a rocas regionales de la Formación Lemaire distales al depósito.

Con esta herramienta se pretende establecer un perfil en profundidad de la alteración hidrotermal del depósito y su expresión en superficie, y complementada con otras técnicas definir zonas de alteración, y asociar la mineralización a un tipo de alteración determinada.

4.2.9 Geoquímica Isotópica

Isotopos Estables

Los análisis de isótopos estables fueron realizados en el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca.

Con el objeto de conocer el origen del S del depósito se ha realizado el análisis *in situ* de diferentes tipos y texturas de sulfuros mediante un láser Nd:YAG, de 12 W y una longitud de onda emitida de 1060 nm, fabricado por Lee Láser, que permite la combustión puntual del mineral en concreto. El laser trabaja sobre secciones pulidas, en una cámara de vacío en la que se introduce O_2 que hará de reactivo. El SO_2 liberado en esa combustión pasa a una línea de vacío para su purificación con dos trampas helicoidales, en las que mediante fluidos criogénicos (slush y LN_2) se retiene el posible agua de la muestra a una T<-75ºC y se atrapa el CO_2 y SO_2 generados. La línea continúa con dos "dedos fríos", el primero encamisado en una trampa de *n*-pentano en el que se produce la destilación fraccionada de CO_2 y SO_2, y el segundo en el que se mide la cantidad de SO_2 obtenida con un transductor de P. Si la cantidad de gas es suficiente es analizado en un espectrómetro de masas *dual inlet* SIRA-II, conectado en línea que permite determinar las relaciones isotópicas de $^{34}S/^{32}S$ de cada mineral.

El azufre contenido en las rocas sedimentarias de la formación Lemaire se ha extraído químicamente según un método híbrido entre Canfield *et al.,* (1986) y Hall *et al.,* (1988) por medio de acetato de zinc. El sulfuro de plata obtenido de cada muestra, se introduce en la línea de S de alto vacío mediante un horno tubular a 1070ºC para la combustión a SO_2. Posteriormente pasa a un segundo horno a 750ºC con una malla de cobre electrolítico para reducir el posible SO_3, y a

una trampa en doble U en la que mediante fluidos criogénicos (CO_2 + acetona) a T<-75ºC atrapa el posible agua. El resto de la línea y análisis sigue el mismo procedimiento y análisis descrito para el laser.

Los resultados del análisis de ^{34}S / ^{32}S se expresan en notación δ (‰) con relación al estándar CDT (Troilita del Diablo), y la precisión analítica, basada en la repetición de análisis de estándares internos e internacionales (NBS-123), es ± 0.3 ‰.

Los diferentes tipos de cloritas presentes en las muestras del depósito, se separaron mecánicamente mediante un microtaladro bajo la lupa binocular. El análisis de D/H, requiere la colocación de las muestras en crisoles de platino y la utilización de un horno de inducción a 1200º, bajo vacío, durante 30 minutos para producir la combustión. Posteriormente, los crisoles son desgasificados antes de su paso a la línea D/H. En la línea, el CO_2 es atrapado en un trampa con líquido criogénico (LN_2 + slush) y el H_2O que queda en la línea se reduce a H_2 por dehidroxilización en una trampa de U a 800 ºC. La presión de la línea y la recolección del gas obtenido se controlan con una bomba de tipo Toepler. Las relaciones isotópicas del elemento ligero Hidrógeno (D/H) se obtienen en un espectrómetro de Masas de fuente gaseosa, modelo ISOPRIME, fabricado por Micromass, y se expresan en notación δ (‰) en relación al valor SMOW (*Standard* Mean Ocean Water). La reproductibilidad analítica del método es ± 1‰.

Isotopos Radiogénicos

La geoquímica isotópica de Pb, Sr, y Nd-Sm en sulfuros y rocas de caja permite la identificación de la procedencia de los metales en el depósito mineral objeto de estudio (Arroyo Rojo), la estimación de su edad de formación y la definición de su emplazamiento geotectónico y de los procesos geológicos responsables de la mineralización.

La totalidad de los análisis de isótopos radiogénicos se han realizado en el Laboratory of Isotopic Geology (LIG) del Naturhistoriska Riksmuseet de Estocolmo. En total se han analizado 19 sulfuros (Pb), 12 rocas de caja volcánicas y detríticas (Pb, Sr, Sm y Nd) y 10 cloritas (Pb, Sr, Sm y Nd).

Se ha realizado la separación mecánica de los diferentes tipos texturales presentes en los minerales mena y en las cloritas con la ayuda de un microtaladro y una lupa binocular. Por el mismo procedimiento se ha realizado la separación de diferentes tipos texturales en cloritas.

La roca encajante se ha machacado y molido con una machacadora de mandíbulas y un molino de aros para conseguir muestra en polvo.

Para poder extraer los elementos a analizar es necesario poner las muestras en disolución. En el caso de los sulfuros, la disolución se ha realizado en el laboratorio añadiendo HNO_3 a una cápsula de teflón con la muestra y posteriormente introduciendo la cápsula en una estufa a 100ºC para acelerar la reacción. La disolución de la roca encajante y la clorita requiere 100 mg de muestra, que se coloca en un contenedor de teflón; se añaden un dopante (spike) de ^{150}Nd y ^{147}Sm en una cantidad proporcional a la concentración de estos dos elementos en cada muestra, y HF y HNO_3 concentrado. Los contenedores se introducen también en un horno, a 205º durante 3 días, para favorecer la reacción (Krogh, 1973).

La extracción de Pb, Sr, y REE se ha llevado a cabo utilizando columnas de intercambio iónico con resina AG50 W8 (200-400) en una sala limpia. Se ha utilizado agua destilada y una bomba en la resedimentación de las columnas, y HCl en la limpieza y activación de las mismas. La extracción secuencial se ha realizado introduciendo las muestras de los diferentes tipos texturales de sulfuros, de las muestras de roca total y cloritas, con HCl para la extracción del Pb. Tras la cual se ha utilizado HNO_3 para la limpieza de las columnas y de nuevo HCl para la extracción de Sr, de la muestras de roca de caja y cloritas. Tras un nuevo proceso de limpieza con HCl y HNO_3 se ha realizado la última extracción de REE, mediante HCl y se ha continuado con la limpieza sistemática de las columnas

La separación de Sm y Nd de la fracción que contiene todos los Elementos de las Tierras Raras (REE) recolectados en las columnas de intercambio iónico, se realiza en columnas de menor tamaño de intercambio con una resina Eichrom Ln Spec, utilizando HCl de diferentes concentraciones para su limpieza y activación, e introduciendo la muestra disuelta en HNO_3 fraccionada en 4 veces. Tras sucesivas descargas de HCl 0.25 N se recoge el Sm, posteriormente, tras la descarga de HCl 0.75 N, el Nd es recolectado.

La preparación del Pb para su introducción en el espectrómetro requiere un segundo intercambio iónico en columnas de menor tamaño con resina BioRad AG 1-x8, para purificar el Pb y eliminar los restos de Fe que pueda haber. La utilización de estas columnas requiere un proceso de limpieza, mediante sucesivas adiciones alternantes de HCl y agua destilada, y de activación mediante la adición de HBr. La introducción de la muestra, se realiza en disolución en HBr, se lava la columna con sucesivas adiciones de HBr para

eliminar el Fe, y finalmente se añade agua destilada para recoger el Pb.

La separación química del Pb de la galena se realiza por disolución en HNO_3 7N, evaporación y redisolución en HNO_3 0.025N, y finalmente precipitación electrolítica sobre un electrodo de Pt.

La determinación de la relación isotópica del Pb se ha realizado en un ICP equipado con un espectrómetro de masas Micromass Isoprobe, con una celda de colisión y un sistema multicolector que envuelve 9 detectores Faraday y un detector Daly para el análisis de pequeñas muestras. La reproductibilidad analítica del método es 0.10 % (2σ)

Para ello, en primer lugar se ha comprobado la concentración de Pb de las muestras tras los dos procesos de intercambio iónico. Es necesario que la señal producida en el espectrómetro por la suma de ^{208}Pb, ^{207}Pb, y ^{206}Pb de una disolución de muestra en HNO_3 sea aproximadamente 6 V. La concentración de Pb de las muestras estudiadas era especialmente alta lo que ha requerido una segunda disolución de la solución anterior, para evitar concentraciones muy altas de Pb que pudieran contaminar o dañar la sensibilidad del instrumento.

Las muestras en solución son introducidas en el portamuestras, junto con soluciones patrón, y evaporadas para pasar a través del plasma, donde los átomos son ionizados y acelerados hacia el espectrómetro de masas. En las celdas de colisión tiene lugar el filtrado de los iones según su energía, y posteriormente se produce la separación por masas de los isótopos mediante electromagnetismo.

El análisis de Sr, Sm y Nd se ha realizado en un espectrómetro de masas de ionización térmica Tritón (TIMS), MAT 261, fabricado por Thermo Finnigan y equipado con 9 detectores Faraday y un multiplicador de electrones secundarios con filtro RPQ para señales pequeñas.

Para su introducción en el espectrómetro se requiere cargar previamente la muestra y algunos estándares en una solución de HNO_3 en el filamento. Para ello se ha aplicado un voltaje de 2.0 V aproximadamente que ha conseguido fijar Sr, Sm y Nd en estado sólido en el filamento de evaporación (EVA) correspondiente. Los filamentos se colocan en el tambor del espectrómetro junto con los filamentos de ionización correspondientes (ION), se hace vacío, y se comienza a dar corriente al filamento ION, hasta que se consigue señal del isótopo analizado.

Las relaciones isotópicas de $^{87}Sr/^{86}Sr$ y $^{143}Nd/^{144}Nd$, se han normalizado a los valores de los patrones BCR-1 y La Jolla, respectivamente. Estos patrones se analizaron para asegurar la reproducibilidad, obteniéndose para la relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ un valor de 0.70506 (BCR-1), y para la relación $^{143}Nd/^{144}Nd$ un valor de 0.511843 (La Jolla).

4.2.10 Tratamiento de datos

Para el tratamiento estadístico de los datos de los análisis químicos puntuales y de roca total, así como para la realización de gráficos y diagramas sobre los mismos se han utilizado los programas *Minpet* versión *2.02, DataDesk 6.1* y *Origin.6.1.*

La representación gráfica en planta de los sondeos de exploración, así como la proyección en 3D del depósito, se han llevado a cabo mediante el programa *Recmin*.

La determinación de los cambios de masa producidos por la alteración se ha realizado por el método de balance de masas, utilizando la aplicación *Gresens 92* de Potdevin (1993), y el método de las isoconas, calculadas mediante el programa ISOCON, última versión del original de Gresens (1967) y Grant (1986), que introduce una nueva rutina para el cálculo de la isocona mediante el método de aproximación por mínimos cuadrados.

Los cálculos geotermométricos de pares minerales de la geoquímica isotópica de azufre se han llevado a cabo mediante la aplicación *AlphaDelta* disponible *on line* en la página web del Département de géologie et de génie géologique, Université Laval, Québec, Canada.

El cálculo de la edad modelo y parametro μ de la geoquímica isotópica de Pb, según el método de Stacey y Kramers se ha se realizado utilizando el software gratuito del Berkeley Geochronology Center, *PBDAT 1.4*.

5. Geología local: estructura y serie encajante

5. Geología local: estructura y serie encajante

5.1 INTRODUCCIÓN

El depósito de Arroyo Rojo se sitúa dentro de una amplia área mineralizada localizada al Sur de la Provincia de Tierra del Fuego y corresponde a un depósito de sulfuros masivos VMS (Ametrano et al., 1999) asimilable según Acevedo et al. (2005) a los de tipo *Kuroko*, y según Biel et al. (2010) a los de tipo *Brine Pool*.

De acuerdo con la definición de Franklin et al. (1981), los sulfuros masivos volcanogénicos (VMS o VHMS), son depósitos de fondo marino penecontemporáneos con actividad volcánica, de forma que es inherente la presencia de rocas volcánicas máficas y/o félsicas, y rocas piroclásticas y brechoides dentro de la serie encajante.

El depósito de Arroyo Rojo ubicado dentro de la secuencia volcano-sedimentaria de la Formación Lemaire, encaja completamente en materiales volcánicos y volcanoclásticos. La geología, estructura, características generales del depósito y litogeoquímica de la roca encajante se describen a continuación.

5.2 UBICACIÓN Y ESTRUCTURA DEL DEPÓSITO

En el sector sur de Tierra del Fuego hay numerosos afloramientos de sulfuros masivos (Fig.5.2.1), encajados en un cinturón de rocas volcánicas y volcanoclásticas correspondientes a las formaciones Lemaire y Yahgán.

Los cuerpos volcánicos más importantes están localizados en el núcleo de estructuras anticlinales mayores y sirven de nivel de despegue para importantes sistemas de cabalgamientos pertenecientes a la faja plegada fueguina. Uno de estos sistemas lo constituye el Valle de Tierra Mayor que separa las Sierras de Sorondo y Alvear (Fig.5.2.2).

Todos los depósitos se encuadran en una zona de cizalla paralela a una falla normal de dirección O-E y cierto desplazamiento lateral con numerosas fallas menores de dirección NNO-SSE asociadas (Dalziel y Brown, 1989) (Fig.5.2.2). La zona de cizalla, con buzamiento 50-70º S, generó una importante deformación y milonitización en las rocas de toda la zona con desarrollo de estructuras C-S.

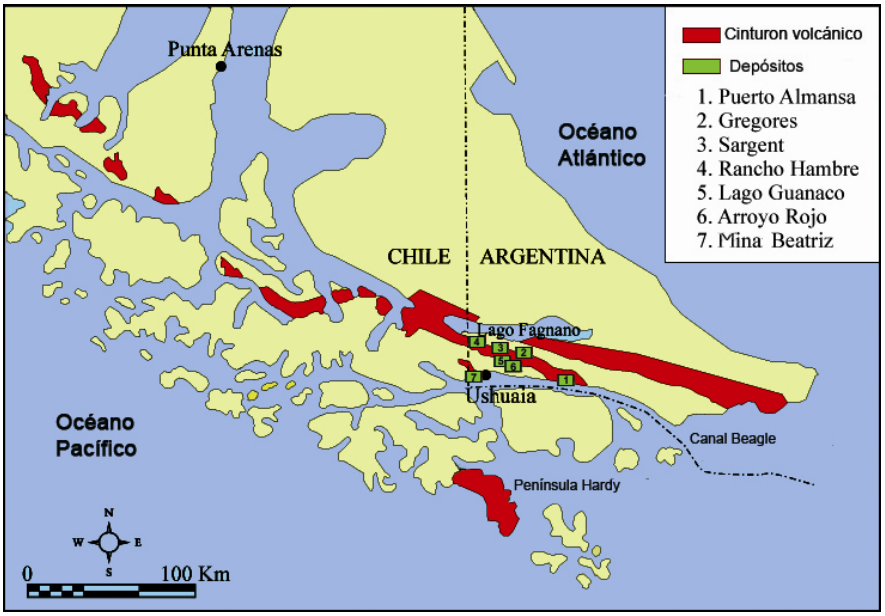


Fig.5.2.1. Situación de diferentes depósitos de sulfuros masivos dentro del cinturón volcánico fueguino.

El depósito de Arroyo Rojo se ubica en la Sierra de Sorondo, a unos 800 m de altitud y a unos 20 km. al NE de la ciudad de Ushuaia. Su localización exacta en la zona de nacimiento del brazo occidental del Río Encajonado, sobre la ladera sur del Monte Cinco Hermanos (Fig.5.2.2), viene marcada por un incremento de la anomalía del color de alteración en la faja plegada descrita anteriormente (Fig.5.2.3).

Los sulfuros masivos volcanogénicos de Arroyo Rojo se localizan dentro del cinturón mineralizado del Río Encajonado-Río Hambre que encaja en las rocas volcánicas y volcanocásticas del complejo volcano-sedimentario de la Fm. Lemaire, de edad jurásica superior y que ha sido sometido a un metamorfismo regional de bajo grado de facies prehnita-pumpellita (Caminos, 1980).

La mineralización está ligada al labio hundido de la falla normal, y la alteración supergénica de estos depósitos forma una faja de 3 Km de ancho y 40 Km de longitud, visible desde el aire entre el Canal Beagle y el Valle de Tierra Mayor (Fig.5.2.3).

La extensión mineralizada ocupa una faja de unos 1000 m. en dirección ONO. La zona de estudio, en la que se realizaron los sondeos de prospección, se encuentra en el sector noroeste del depósito, en el lado sur de un valle glaciar colgado de dirección ONO, en el que en la actualidad queda un pequeño glaciar de apenas unas decenas de metros de extensión (Fig.5.2.3). La sección objeto de este trabajo abarca una superficie de 115.000 m^2, en la que afloran las Formaciones Lemaire y Yahgán con una dirección N 100-120º y un buzamiento de las capas de entre 40 y 70º S (Fig.5.2.4).

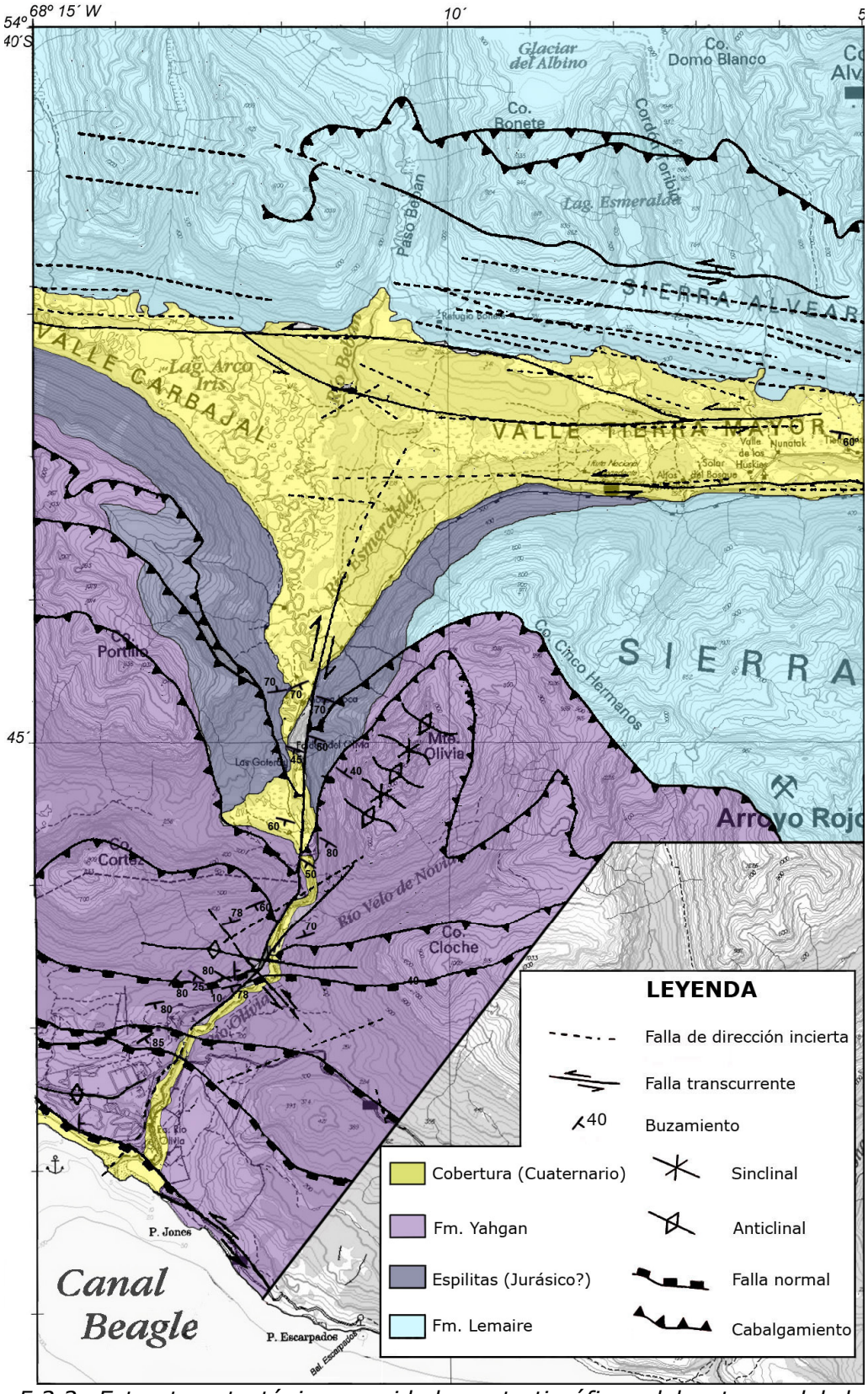


Fig.5.2.2. Estructura tectónica y unidades estratigráficas del entorno del depósito (Modificado de Cenni, 2005).

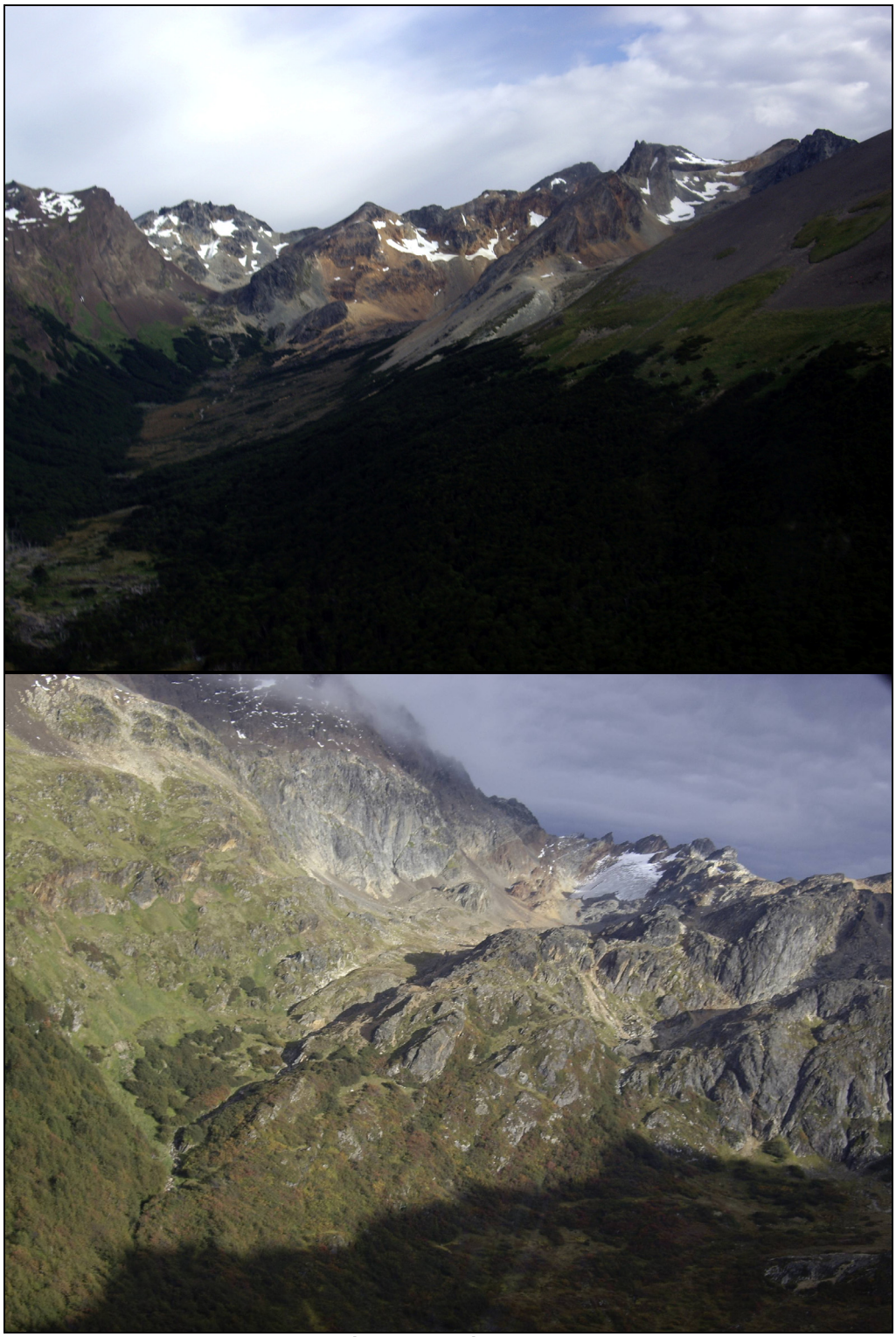


Fig.5.2.3. Arriba. Franja de alteración supergénica de color rojizo observable en la Sierra de Sorondo. Abajo. Alteración supergénica del depósito de Arroyo Rojo, junto al glaciar (Fotografías tomadas desde helicóptero).

La estructura observada en el depósito, está dominada por una foliación milonítica paralela al bandeado composicional y a la superficie axial de pliegues isoclinales, acompañada localmente por

lineación mineral y de clastos. Estas estructuras están relacionadas con la fase compresiva principal Andina (D1), responsable de la faja plegada fueguina, con un estilo tectónico de piel gruesa que dio lugar asimismo a cabalgamientos de vergencia E y NE, y a una esquistosidad pizarrosa (S1) muy generalizada, en las rocas de la Fm. Lemaire y de la Fm. Yahgán (Álvarez-Marrón et al., 1993; Klepeis, 1994; Kraemer, 2003; Dalziel y Palmer, 1979; Nelson et al., 1980) (Fig.5.2.2). Las estructuras constituidas durante el evento de deformación D2, pliegues más amplios y estructuras de empuje, no están representadas en el afloramiento. La tercera fase de deformación andina (D3) provocó el desarrollo de estructuras secundarias, como pliegues asimétricos y crenulación, sobre las estructuras anteriores, con desarrollo de esquistosidad de crenulación (S3) (Nelson et al., 1980), y quedó registrada por la formación de ultramilonitas, como se verá en el siguiente apartado.

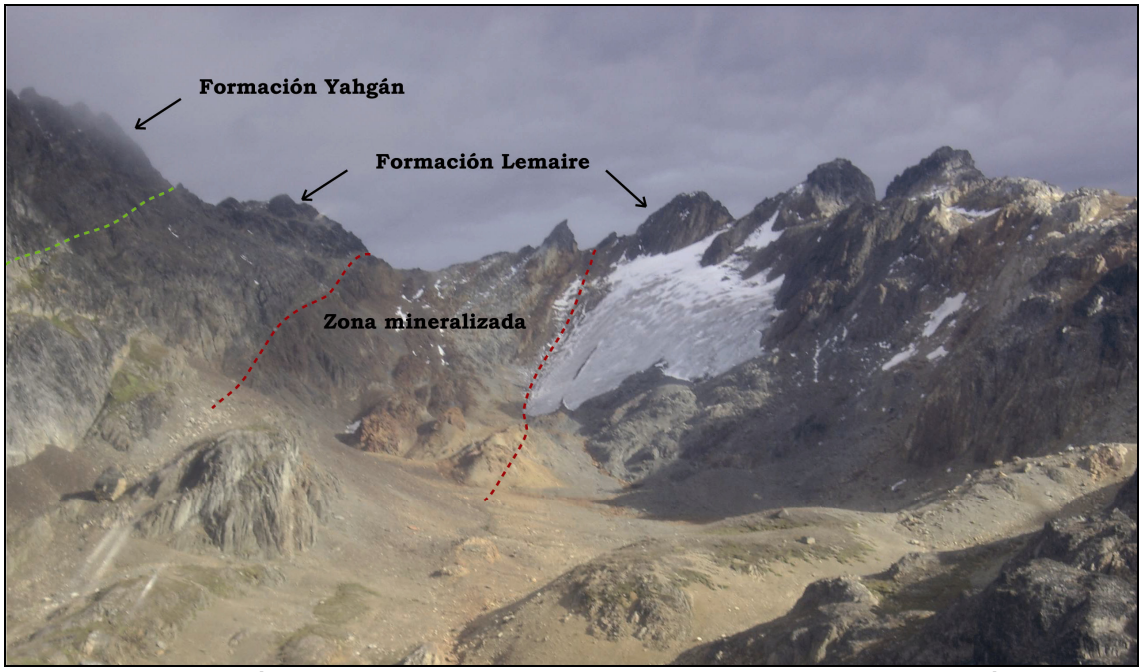


Fig.5.2.4. Situación de la zona mineralizada encajada en la Formación Lemaire (Fotografía tomada desde helicóptero)

Como consecuencia de la actuación de estas dos fases tectónicas y su metamorfismo asociado, las rocas aflorantes en el depósito presentan un grado de deformación importante, creciente hacia el centro de la banda de milonitización, lo que da lugar al desarrollo de una importante foliación que llega incluso a obliterar parcial o totalmente los rasgos primarios de la roca, dando como resultado el desarrollo de metariolitas y milonitas respectivamente.

A pesar de la intensa foliación del depósito, la estratificación original puede ser reconocida en los contactos entre diferentes tipos de rocas. Los cuerpos de sulfuros masivos siguen la estratificación original, no la foliación posterior. En general, la morfología del

depósito y las relaciones estratigráficas entre diferentes unidades litológicas permanecen intactas, aunque muchas de las características litológicas del depósito están considerablemente modificadas, debido a la deformación, al metamorfismo regional de bajo grado que afectó a las rocas y, en gran parte, a la intensa alteración hidrotermal que sufrió.

5.3 DESCRIPCIÓN DE LA SERIE ENCAJANTE

Aunque el metamorfismo, la deformación y la alteración hidrotermal del yacimiento han sido significativos, es posible reconocer, basándose en las observaciones de campo y los estudios microscópicos y geoquímicos, los protolitos volcánicos y volcanoclásticos de la serie encajante.

El depósito de Arroyo Rojo encaja en la parte superior de la Formación Lemaire que corresponde a la porción volcánica de la misma, infrayacente a las andesitas hialoclásticas de la Formación Yahgán (Fig.5.2.4). A continuación se describe de muro a techo la secuencia volcánica encajante (Fig.5.3.1), inferida a partir del estudio litológico tanto en superficie como en profundidad (Fig.5.3.2 y Fig.5.3.3).

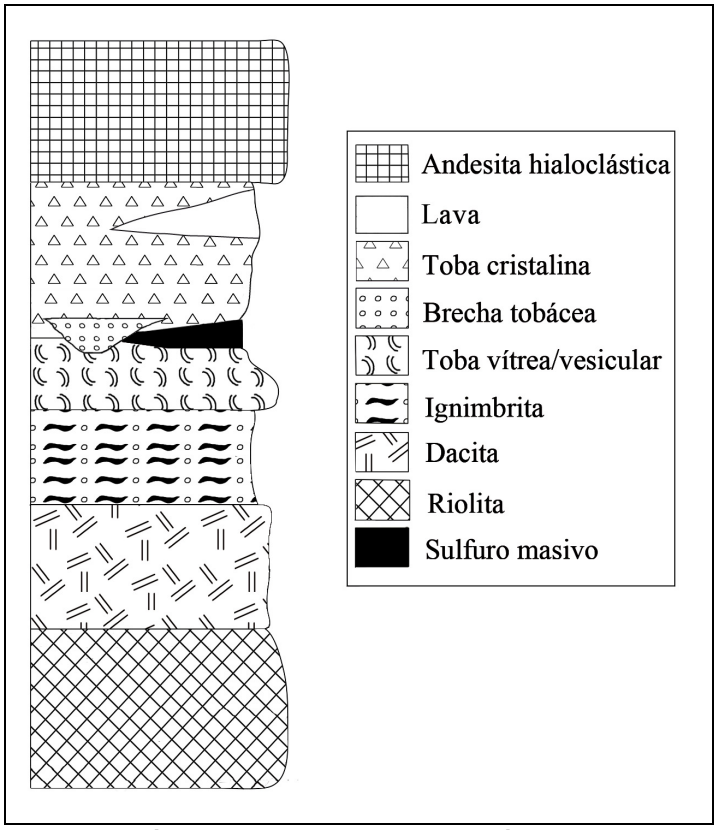


Fig.5.3.1. Secuencia volcánica encajante del depósito de sulfuros masivos de Arroyo Rojo.

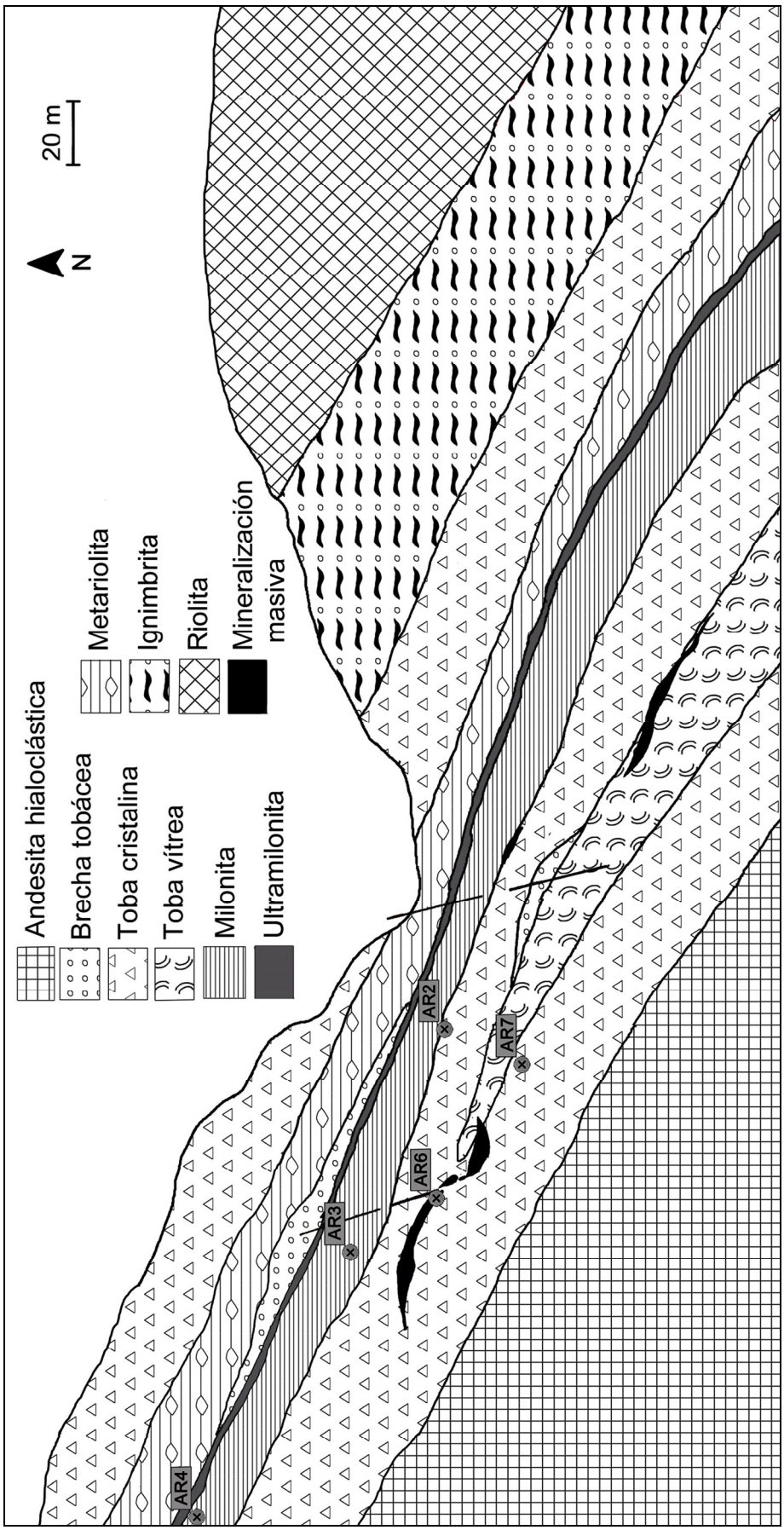


Fig.5.3.2. Cartografía de detalle del depósito de Arroyo Rojo, con la situación de los cuerpos mineralizados y de los sondeos.

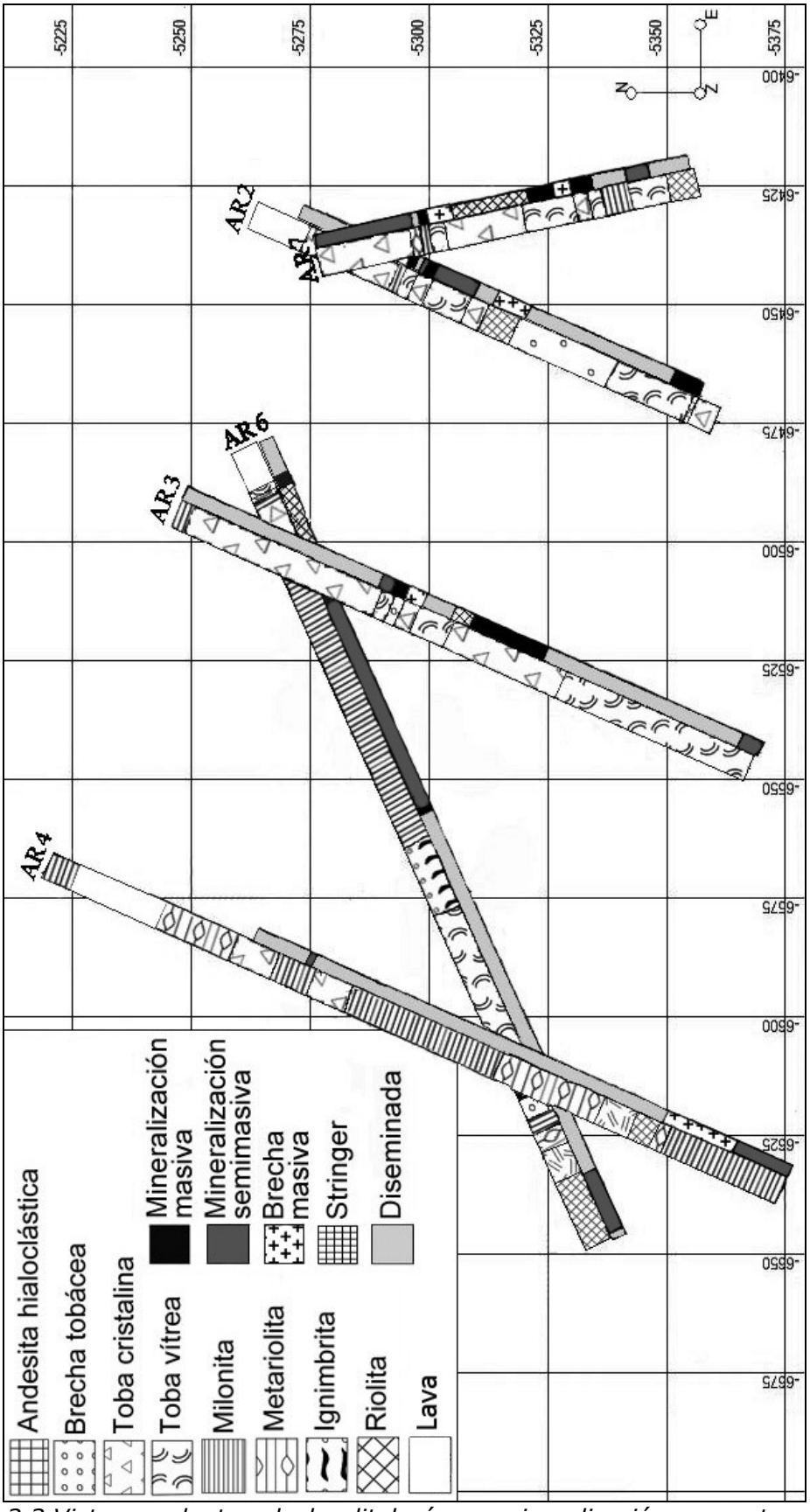


Fig.5.3.3.Vista en planta de las litologías y mineralización presentes en los sondeos del depósito de Arroyo Rojo. AR2 (242 m), AR3 (190 m), AR4 (245 m), AR6 (367 m), AR7 (162 m).

5.3.1 Riolita

En muestra de mano la apariencia de esta roca depende del grado de milonitización. Las rocas menos deformadas muestran un color más claro que las más deformadas, con una textura microporfídica constituida por fenocristales de cuarzo con un tamaño inferior a un 1mm y morfología predominantemente elongada (Fig.5.3.4).

Microscópicamente se observan dos poblaciones de cristales; fenocristales de cuarzo y feldespato potásico de entre 500 y 700 μm, y microfenocristales de cuarzo y feldespato potásico de entre 100 y 300 μm (Fig.5.3.5) con bordes reemplazados por la matriz. Los fenocristales de cuarzo están ausentes en aquellas rocas en las que el contenido en cristales es inferior al 1-5 % modal. Los cristales de feldespato potásico se presentan parcialmente sericitizados, con numerosas inclusiones de cuarzo u otros silicatos que dan lugar en ocasiones al desarrollo de texturas gráficas, y raramente zonados.

La matriz está en la mayoría de las muestras totalmente recristalizada a cuarzo de grano medio-fino (10 μm) y algo de sericita, con abundantes cristales de titanita de posible origen secundario. En las rocas más milonitizadas, los fenocristales de cuarzo y feldespato potásico están fracturados y deformados paralelamente a la foliación, con desarrollo de sombras de presión de moscovita y clorita fibrosa. Se han observado algunas venas y vesículas rellenas de cuarzo mono y policristalino y, ocasionalmente, calcita.



Fig.5.3.4. Riolita en muestra de mano.

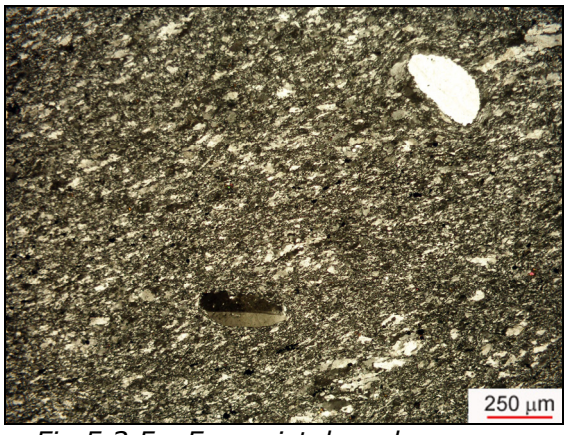


Fig.5.3.5. Fenocristales de cuarzo y feldespato potásico en una matriz recristalizada a cuarzo de grano fino y algo de sericita.

5.3.2 Dacita

En muestra de mano las rocas presentan un color oscuro, con textura microporfídica formada por abundantes fenocristales de feldespato y ausencia de signos de milonitización (Fig.5.3.6).

Microscópicamente se distinguen fenocristales de plagioclasa sódica de entre 600 µm y 2 mm con desarrollo de maclas de Carlsbad, zonación de crecimiento y algo de alteración sericítica, y algunos fenocristales de cuarzo y feldespato potásico de 400-500 µm de tamaño (Fig.5.3.7). Los fenocristales que suponen entre un 10-20 % de la composición modal de la roca, presentan golfos de corrosión y bordes parcialmente reemplazados por la matriz o cuarzo de grano fino (*embayed rims*).

La matriz, constituida por microfenocristales de plagioclasa sódica con un tamaño medio de 60 µm y textura fluidal (Fig.4.3.7), está bien conservada en la mayoría de las muestras aunque hay zonas parcialmente recristalizadas a sericita, cuarzo de grano fino y en menor proporción clorita. Se ha observado la presencia de titanita, que puede llegar a alcanzar el 1% modal de la roca.





Fig.5.3.6. Dacita en muestra de mano. Fig.5.3.7. Fenocristales de feldespato potásico y sódico en una matriz de cristales de plagioclasa parcialmente recristalizada a cuarzo de grano fino.

5.3.3 Ignimbrita

El color oscuro y la presencia de *fiammes* caracterizan esta roca en el afloramiento (Fig.5.3.8), pudiendo identificarse algunos fenocristales de feldespato potásico.

Al microscopio, la roca presenta una textura eutáxica bien desarrollada formada por lapilli de pumitas flameadas, compactadas y soldadas, en una matriz de ceniza marrón oscura (Fig.5.3.10). La roca está formada por un 15-20 % modal de *fiammes*, 5-30 % modal de fenocristales de feldespato y cuarzo, 0-10% modal de clastos líticos, 5-10 % modal de fragmentos de tubos pumíticos, 3-5 % modal de titanita y 40-80 % modal de matriz.

La matriz está parcialmente reemplazada por clorita y clinozoisita, y ocasionalmente por sericita. Los litoclastos presentes en la roca con un tamaño medio de 600 µm corresponden a fragmentos de matriz

de roca volcánica, constituida por microcristales de feldespatos y cuarzo de grano fino (Fig.5.3.9). Los cristales de titanita secundarios visibles en la matriz presentan un tamaño medio de 100 µm. Hay dos poblaciones de fenocristales de feldespato: la primera, formada por cristales idio-subidiomorfos de feldespato potásico y albita cuyo tamaño oscila entre 900 µm y 2 mm y que presentan un desarrollo ocasional de textura gráfica o bien alteración sericítica y la segunda, formada por cristales de albita de tamaño inferior (100 µm), sub-perpendiculares al aplastamiento de la roca. Algunas muestras carecen de cristales.

La observación de los *fiammes* al microscopio revela que la mayoría de ellos carece de estructura interna y que su composición es clorítica. Sin embargo, algunos de estos *fiammes* presentan una textura interna fibrosa, subparalela a la orientación de los mismos, y constituida por algunos microfenocristales de plagioclasa en una matriz clorítica (Fig.5.3.11).



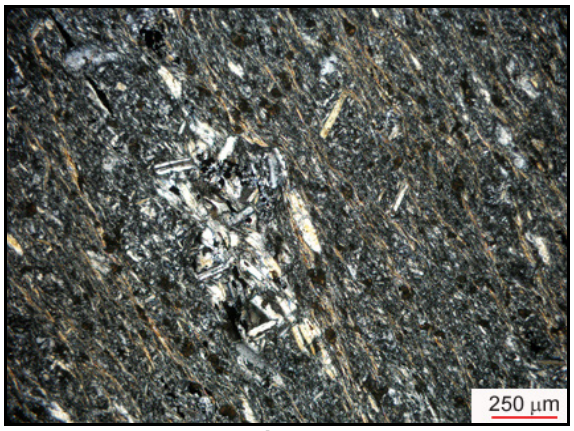
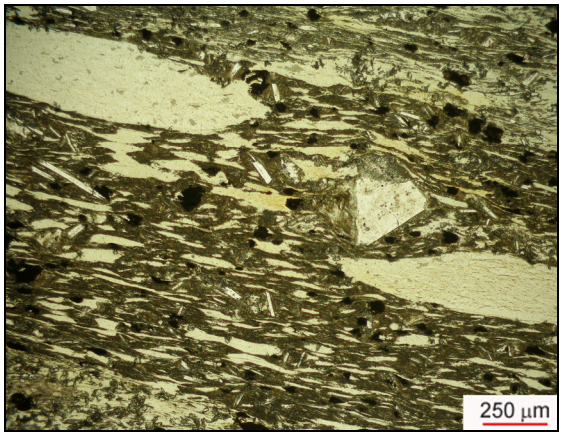


Fig.5.3.8. Ignimbrita en el afloramiento con una textura eutáxica muy desarrollada y presencia de fiammes. Fig.5.3.9. Litoclasto formado por microcristales de feldespato correspondientes a la matriz de una roca volcánica. Se observan abundantes granos de titanita.



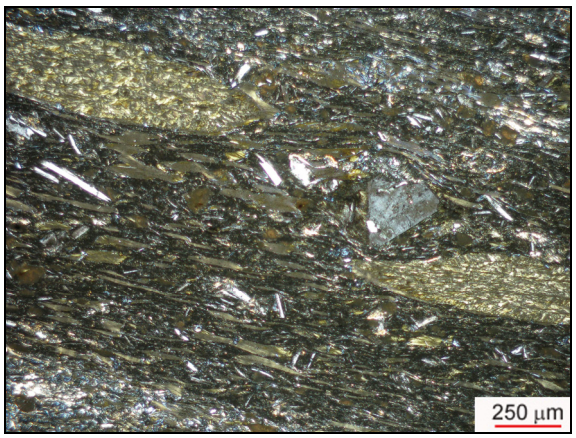


Fig.5.3.10. Fiammes y fenoclastos en una matriz de ceniza oscura. Fig.5.3.11. Estructura fibrosa interna de los fiammes constituida por cristales de feldespato en una matriz clorítica.

5.3.4 Tobas

Dentro de este grupo se incluyen un amplio rango de rocas volcanoclásticas con una característica común: la escasez o ausencia de fragmentos líticos y una proporción variable de fragmentos vítreos y de cristales. Se han diferenciado cuatro subtipos:

Toba vesicular

En muestra de mano, la roca se caracteriza por una alta densidad de ocelos de cristales de cuarzo, milimétricos y bien redondeados, interpretados como vesículas recristalizadas (Fig.5.3.12). Se observan, además, numerosas vetas rellenas de cuarzo transparente y lechoso con diferentes orientaciones, desde subparalelas a oblicuas al eje del sondeo. El grado de deformación de estas rocas es bajo, aunque se observa una incipiente milonitización marcada por una leve orientación de las vesículas elongadas.

Microscópicamente, la roca está constituida por abundantes fragmentos pumíticos (20-40%), cristaloclastos de cuarzo y feldespatos (0-5%) y matriz recristalizada (60-75%). También se ha observado titanita en este tipo de rocas. Los clastos de pumitas presentan grandes vesículas orientadas (100-1000 µm) (Fig.5.3.13), algunas de las cuales están delimitadas por pirita de grano muy fino. Las vesículas están recristalizadas a microcristales de cuarzo y calcita (microesparita), y ocasionalmente, moscovita. En otros casos, las vesículas están recristalizadas a cuarzo mono o policristalino que alcanza tamaños de 400 µm. Las vesículas de menor tamaño están rellenas por clorita fibrosa en crecimiento radial. La matriz vítrea de estos clastos está totalmente cloritizada. Por su parte, la matriz de la toba está recristalizada a cuarzo de grano medio-grueso, a veces reemplazando parcialmente clastos de pumita, o cuarzo y sericita de grano fino, o clorita y sulfuros.



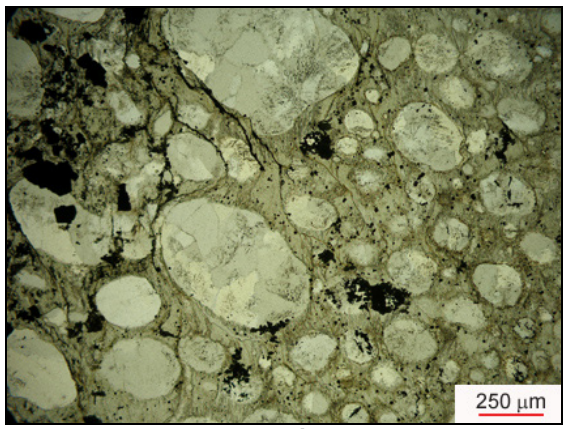


Fig.5.3.12. Toba vesicular en muestra de mano. Fig.5.3.13. Vesículas orientadas en una matriz clorítica.

Toba vítrea

Este tipo de rocas se caracteriza por la presencia de abundantes fragmentos vítreos (Fig.5.3.14) en los cuales se observan texturas de desvitrificación relictas, como canales de desgasificación y fracturas perlíticas, o fragmentos en cúspide de paredes de burbujas y clastos de tubos de pumitas (Fig.5.3.15 y Fig.5.3.16). La acumulación de óxidos de hierro oscuros o pirita de grano fino en los contornos de estas estructuras nos permite identificarlas, cuando el grado de recristalización es elevado (Fig.5.3.17 y Fig.5.3.18).



Fig.5.3.14 Muestra de mano de una toba vítrea con numerosos vitroclastos en una matriz de cuarzo. Fig.5.3.15. Vitroclastos en una matriz clorítica.

La composición modal de la roca al microscopio es de un 20-30 % de clastos vítreos, 0-10 % de clastos pumíticos, 5 % de titanita secundaria y menos de un 5 % de cristaloclastos en una abundante matriz (60-75 %).

Los clastos vítreos de tamaño variable entre 400 μm y 2 mm, muestran texturas de desvitrificación relictas, rellenas principalmente por monocristales de cuarzo, que adquieren estas morfologías. El vidrio está parcial o totalmente reemplazado por clorita, o agregados de grano fino de cuarzo-clorita o cuarzo-sericita, distinguiéndose en algunos casos dominios de texturas fluidales. Los fragmentos de pumitas pueden alcanzar tamaños milimétricos y las vesículas (500 μm) están rellenas de cuarzo mono y policristalino de grano medio y clorita.

La matriz está recristalizada a cuarzo de grano medio-fino (50-100 μm), clorita y algo de sericita, y carbonatos o cuarzo policristalino de grano grueso. En algunos casos los clastos vítreos están totalmente reemplazados por la matriz de cuarzo y solo las texturas relictas marcadas por la fina mineralización pirítica, o acumulación de óxidos de hierro permiten el reconocimiento de los mismos (Fig.5.3.19). Los cristaloclastos fundamentalmente de cuarzo, en menor medida de feldespato potásico y raramente sódico

(100-200 µm) aparecen parcialmente reemplazados por la matriz de cuarzo de grano fino.

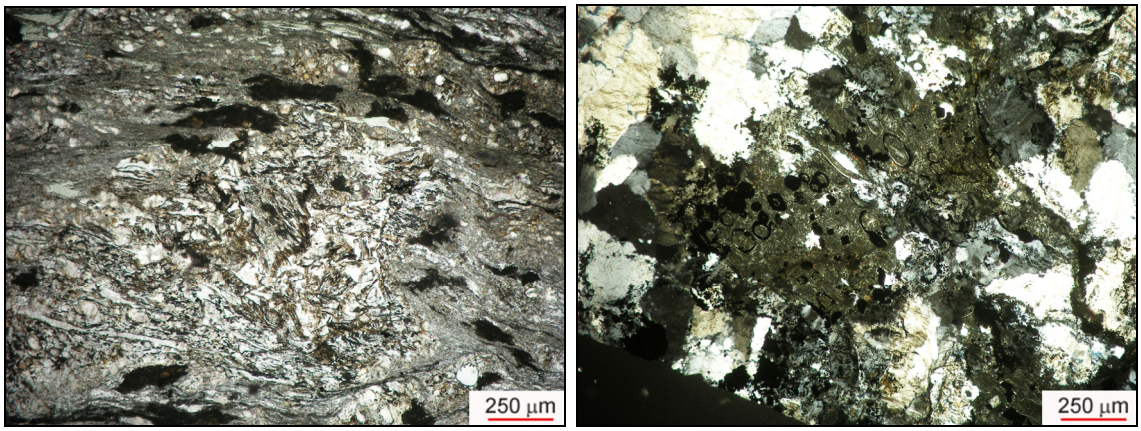


Fig.5.3.16 Vitroclasto en el que se observan canales de desgasificación, fragmentos en cúspide de paredes de burbujas y de tubos de pumitas, en una matriz clorítica. Fig.5.3.17.Vitroclasto con fracturas perlíticas marcadas por pirita en una matriz de cuarzo de grano medio-grueso que reemplaza parte del clasto.

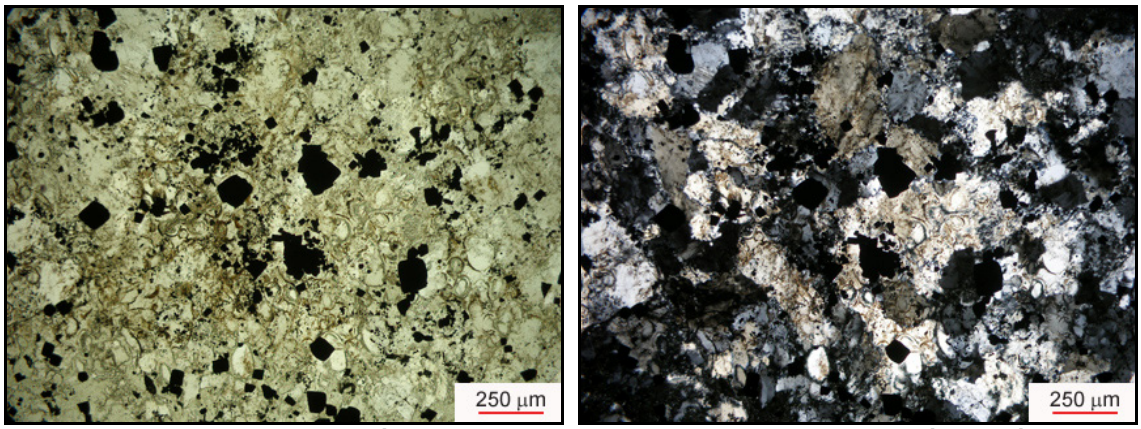


Fig.5.3.18. Estructuras perlíticas relictas definidas por la acumulación de óxidos de hierro, en un clasto vítreo recristalizado. Fig.5.3.19. Vitroclasto recristalizado a un mosaico de cuarzo de grano medio - grueso.

Toba cristalina

En muestra de mano estas rocas presentan una textura brechoide con diferentes grados de milonitización, en la que se pueden distinguir cristaloclastos de cuarzo y feldespatos y fragmentos de pumita con sus vesículas orientadas (Fig.5.3.20).

La composición modal de la roca varía de un 15-40% de cristales de feldespato potásico y algunos de plagioclasa sódica a un 3-10 % de cristales de cuarzo y alguno de feldespato siendo los fragmentos pumíticos poco abundantes (3-5%) y conteniendo un 1-2% de titanita. La matriz de la roca varía entre el 45 y 80% modal y está compuesta por cuarzo de grano fino y sericita, con cantidades variables de clorita y calcita, y desarrollo de diferentes grados de milonitización (Fig.5.3.21). La matriz vítrea está preservada en

algunas de las muestras con menor proporción de cristales y se halla parcialmente reemplazada por cuarzo de grano fino.

Los cristales de titanita presentan formas subredondeadas y un tamaño medio en torno a las 8 µm. Los fragmentos pumíticos suelen presentar vesículas elongadas rellenas de clorita y clinozoisita, cuarzo policristalino o micas, en una matriz de clorita y sericita de grano muy fino, o sericita y algo de carbonato. En estos fragmentos se pueden reconocer tubos y vesículas relictas delimitados por cristales de pirita de grano muy fino. Los cristaloclastos de cuarzo y feldespatos presentan un tamaño entre 100 y 1000 µm y la plagioclasa aparece en microfenocristales de 60 µm de tamaño medio. Los cristaloclastos aparecen fragmentados y con desarrollo de microcanales y bordes corroídos rellenos de una matriz piroclástica desvitrificada de cuarzo y sericita de grano fino.

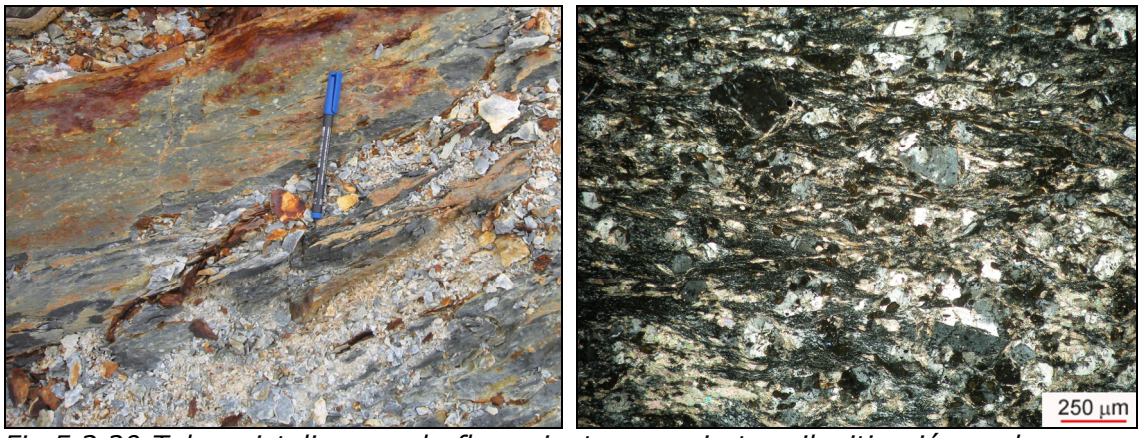


Fig.5.3.20 Toba cristalina en el afloramiento, con cierta milonitización en la que se observan cristaloclastos de cuarzo y feldespato. Fig.5.3.21. Cristaloclastos de cuarzo y feldespato, en una matriz de sericita-clorita y cuarzo débilmente orientada.

Brecha tobácea

La característica principal de esta roca es el desarrollo de una textura brechoide bien definida en muestra de mano, con clastos alterados de tamaño milimétrico a centimétrico de color blanquecino en una matriz oscura de grano fino (Fig.5.3.22 y Fig.5.3.23).

La roca está constituida fundamentalmente por clastos de toba cristalina (3-4 mm) (60-80%) y en menor proporción clastos de pumita (0-5 %) en una matriz de cuarzo policristalino de grano grueso con mineralización pirítica y algo de sericita (Fig.3.5.24).

Los clastos de toba cristalina están constituidos por cristales de cuarzo subredondeados (300-500 µm) y cristales de feldespato potásico (400-1000 µm) muy sericitizados en una matriz de cuarzo–sericita de grano fino (Fig.3.5.25). Los fragmentos de pumita presentan una alta densidad de vesículas con un tamaño aproximado

de 200 µm rellenas de cuarzo mono o policristalino en una matriz de sericita y feldespato. Se ha reconocido también titanita en este tipo de rocas, pero con una abundancia inferior a la de los subtipos anteriores.



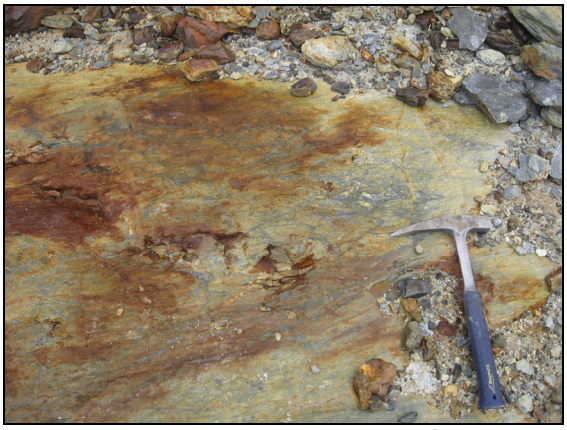
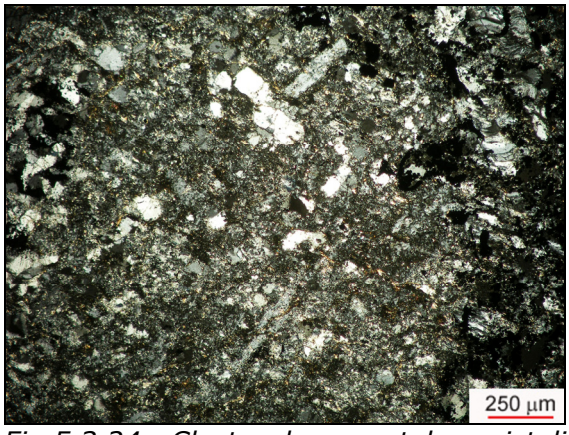


Fig.5.3.22. Brecha tobácea en muestra de mano. Fig.5.3.23. Brecha tobácea en el afloramiento, en la que se observan clastos de tamaño centimétrico.



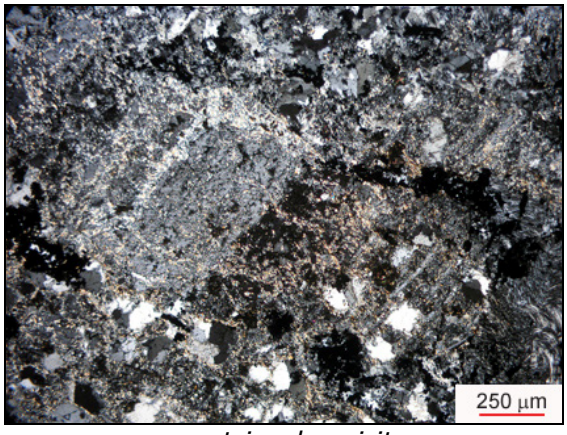


Fig.5.3.24. Clasto de una toba cristalina, en una matriz de pirita y cuarzo. Fig.5.3.25. Cristaloclasto de feldespato potásico sericitizado.

5.3.5 Lava riolítica

La característica principal de este tipo de roca es su color claro, textura afírica y la presencia de estructuras de flujo (Fig.5.3.26).

La roca contiene menos de un 1 % modal de fenocristales de cuarzo y feldespato (100-200 µm), 5 % de vesículas rellenas de cuarzo monocristalino y ocasionalmente carbonato, o de cuarzo policristalino con extinción ondulante, en una matriz vítrea. El vidrio, con texturas fluidales visibles en todas las muestras (Fig.5.3.27), está parcial o totalmente reemplazado por cuarzo de grano fino y sericita.

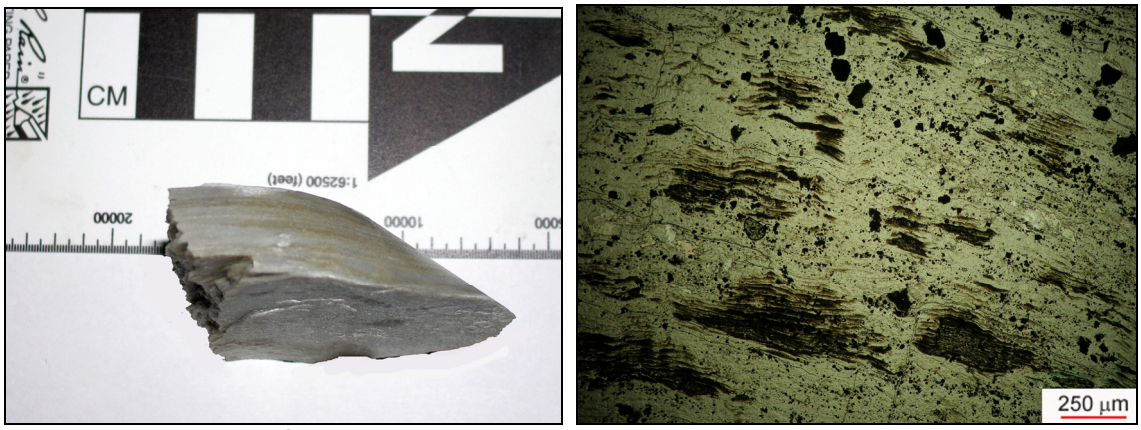


Fig.5.3.26. Lava riolítica en muestra de mano en la que se observa un fenocristal aislado de cuarzo. Fig.5.3.27. Textura fluidal en una lava riolítica al microscopio.

5.3.6 Rocas de metamorfismo dinámico

La existencia de una zona de cizalla en las proximidades del depósito, genera bandas de milonitización asociadas, una de ellas, con una deformación muy importante y gran continuidad lateral, se puede observar en el afloramiento de Arroyo Rojo. La deformación dinámica de las rocas de la serie encajante asociada a estas bandas da lugar al desarrollo de milonitas y metariolitas, e incluso en el caso de la zona superficial, ultramilonitas, con un aspecto similar a una pizarra (Fig.5.3.28 y 5.3.29).



Fig.5.3.28. Ultramilonita en el afloramiento en la que se observa esquistosidad y crenulación. Fig.5.3.29. Mosaico de cuarzo de grano fino de recuperación, típico de rocas miloníticas, y desarrollo de algunas micas paralelas a la esquistosidad principal (S1). Hay desarrollo de esquistosidad de crenulación (S3).

Milonita

En muestra de mano, la roca presenta un aspecto pizarroso con color oscuro y un bandeado y milonitización muy desarrollados. Se observa en algunos casos el desarrollo de planos S-C marcados por la acumulación de minerales micáceos más oscuros, o definidos por la presencia de ocelos de cuarzo de morfología lenticular (Fig.5.3.30). Presenta algunas vetas de cuarzo de tamaño milimétrico

concordantes con el bandeado y ocelos de cuarzo de tamaños entre 3 mm y 2 cm, y otros de tamaño inferior a 1 mm., la mayoría lenticulares y asociados con cristales de pirita, y en ocasiones de esfalerita.

Al microscopio, la milonitización que caracteriza a esta roca está definida por la orientación de los cristales de moscovita y cuarzo, fruto de la recristalización a cuarzo y sericita de grano fino. En algunas rocas, la alteración hidrotermal y milonitización dan lugar a una recristalización a cuarzo-sericita-carbonato. En ocasiones, la deformación genera el desarrollo de kink-bands (Fig.5.3.31), y en otras, se observan dos fases de esquistosidad, una de crenulación que pliega la esquistosidad anterior, marcada por la orientación de micas, con dominios de cuarzo que conservan la orientación anterior, y que en algunos casos se corresponden con los ocelos de mayor tamaño visibles de visu (Fig.5.3.30). Es frecuente la recristalización de cuarzo en mosaico de recuperación, típico de rocas miloníticas.

No se observan apenas restos del protolito volcánico de la roca anterior, aunque en algunas muestras se podría intuir una posible textura perlítica relicta. Hay titanita abundante por toda la muestra que se presenta en grandes cristales, que parecen tener dos orígenes precinemáticos, alineados con la deformación, y otros sincinemáticos.



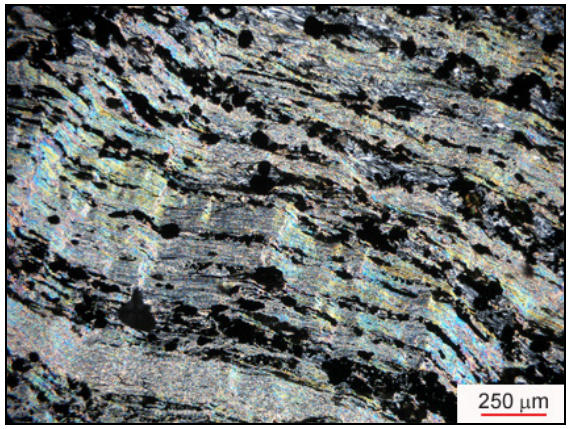


Fig.5.3.30. Milonita en muestra de mano. Fig.5.3.31. Milonita con desarrollo de kink-bands en micas paralelas a la esquistosidad principal.

Metariolita

En muestra de mano esta roca se reconoce por su color oscuro y ocelos blanquecinos. Presenta una desarrollada esquistosidad y bandas de cuarzo de pequeño tamaño (Fig.3.32) formando un bandeado oblicuo al eje del sondeo entre 30 y 45º.

Al microscopio se observan fenocristales subredondeados relictos de una roca volcánica anterior, de cuarzo y feldespato potásico y en menor proporción de feldespato sódico, de gran tamaño (>300 µm),

que presentan extinción ondulante, y algunos de ellos colas de cristalización de cuarzo fibroso o moscovitas (Fig.5.3.33). Estas características indican que los cristales son claramente precinemáticos, y se corresponden con los ocelos observados de visu. En algunos casos, se han observado cristales de cuarzo, con un probable origen sincinemático con sombras de presión de moscovita y clorita, y una extinción más uniforme que el resto. El desarrollo de la sericitización en algunas zonas muy importante, impide identificar los restos de fenocristales originales, en otras están parcialmente reemplazados por clorita. La albitización es importante en algunas muestras, reemplazando totalmente los cristales de feldespato potásico.

La matriz de grano más fino, presenta diferentes aspectos en función del grado de milonitización. En algunas muestras se observa una matriz orientada, constituida únicamente por micas, y pequeños cristales de cuarzo alotriomorfos (5µm), mientras que en otras se observan todavía fenocristales de cuarzo con extinción ondulante, y feldespatos relictos intensamente sericitizados y orientados de forma concordante con el resto de la roca (Fig.5.3.33). La recristalización a cuarzo-sericita-clorita es importante en todas las muestras.

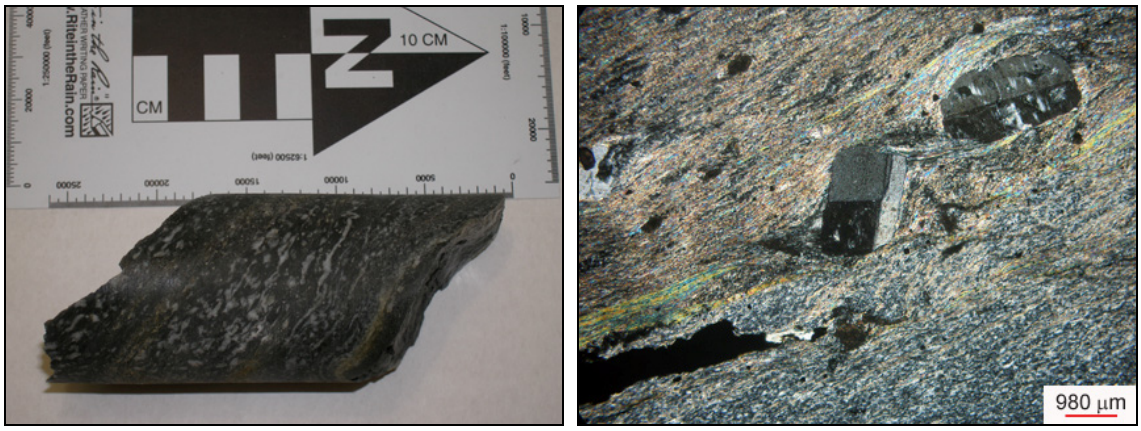


Fig.5.3.32. Metariolita en muestra de mano con desarrollo de ocelos y vetas de cuarzo. Fig.5.3.33. Metariolita constituida por fenocristales de feldespato potásico relictos con colas de cristalización de cuarzo y moscovita en una matriz cuarzo-moscovítica totalmente orientada.

5.4 MINERALOGÍA Y QUÍMICA MINERAL DE LA SERIE ENCAJANTE

Como queda evidenciado en el apartado anterior, la roca encajante del depósito de Arroyo Rojo presenta una amplia variabilidad mineralógica y textural, en función de su litología, grado de alteración hidrotermal, deformación y metamorfismo. En este punto se incluye una descripción de la morfología y texturas de las diferentes fases minerales presentes en la roca de caja y su composición química correspondiente, con el fin de definir la

mineralogía primaria de la roca ígnea, distinguiéndola de aquellos minerales que son secundarios, dejando para una discusión posterior el estudio de la génesis de éstos como minerales metamórficos o de alteración hidrotermal.

5.4.1 Minerales principales

Cuarzo

Es el mineral más abundante del depósito y presenta diferentes tipos texturales:

a) Dentro de las rocas volcánicas y volcanoclásticas, el cuarzo es un constituyente principal; como fenocristal en riolitas, metariolitas, lavas y en menor proporción en dacitas, y como cristaloclasto en tobas cristalinas, y en menor medida, en tobas vítreas y vesiculares.

b) Cuarzo de grano muy fino, de carácter hidrotermal, que junto a sericita, y en menor proporción clorita, conforman gran parte de la matriz recristalizada de las rocas volcánicas y volcanoclásticas, que reemplaza parcialmente a los cristaloclastos y fenocristales, y parcial o totalmente la matriz de las tobas y mesostasia de las rocas volcánicas.

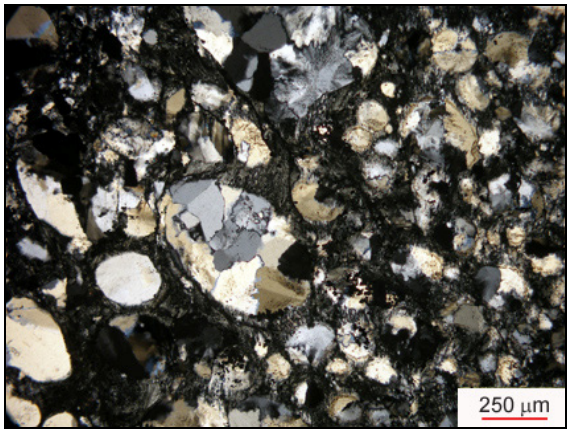
c) Cuarzo monocristalino como relleno de las vesículas de fragmentos pumíticos y vítreos.

d) Cuarzo policristalino rellenando las vesículas de mayor tamaño de tobas vesiculares y fragmentos pumíticos (Fig.5.4.1).

e) Cuarzo fibroso que crece al abrigo de cristales de esfalerita y pirita de la mineralización, sometidos a esfuerzo, desarrollando, así, sombras de presión (Fig.5.4.2).

f) Cuarzo idiomorfo y subidiomorfo de grano grueso de origen hidrotermal cristaliza en mosaico, entre sulfuros, reemplazando total o parcialmente la roca previa, o como cemento de la brecha tobácea, a veces acompañado de mineralización diseminada. En ocasiones, presenta zonación concéntrica debida a la presencia de inclusiones fluidas (Fig.5.4.3) o de carbonatos (micrita) (Fig.5.4.4).

g) Venas de cuarzo que atraviesan las rocas en diferentes direcciones, con un más que probable origen tardío, debido a la removilización, cristalizadas en forma de cuarzo policristalino de grano medio-grueso.



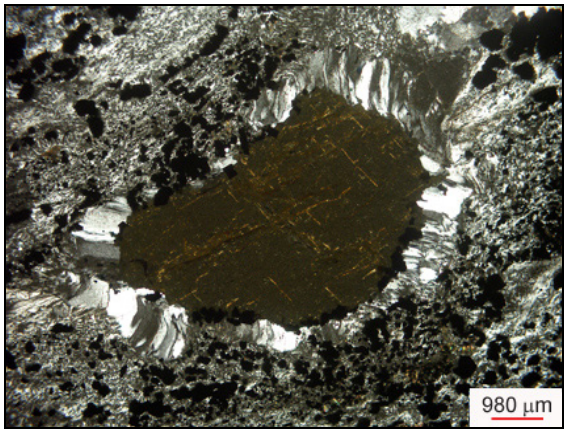
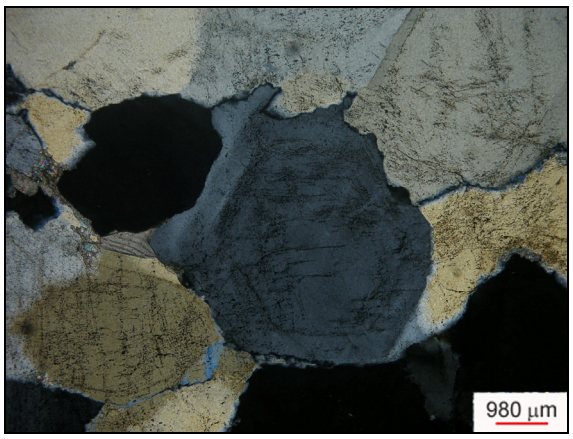


Fig.5.4.1. Vacuolas rellenas por cuarzo mono y policristalino. Fig.5.4.2. Sombras de presión de cuarzo en un grano de esfalerita.



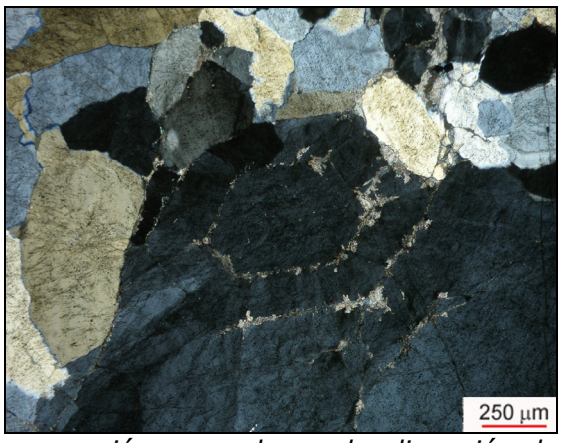


Fig.5.4.3. Cuarzo de origen hidrotermal con zonación marcada por la alineación de inclusiones fluidas en planos cristalográficos preferentes. Fig.5.4.4. Zonación de cuarzo marcada por la inclusión de micrita a favor de planos cristalográficos preferentes.

Feldespatos

Los feldespatos son los constituyentes principales de las rocas volcánicas y volcanoclásticas, aunque pueden tener un origen secundario, se presentan en forma de feldespato potásico y plagioclasa sódica, bajo diferentes morfologías y texturas:

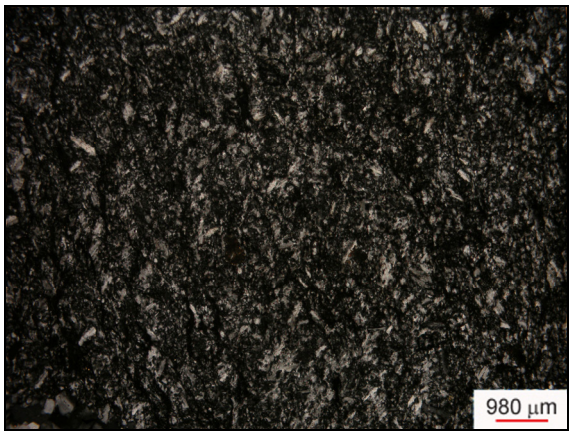
a) Fenocristales de feldespato potásico parcialmente sericitizados con frecuentes maclas de Carlsbad e inclusiones, en riolitas, metariolitas y en menor proporción en dacitas, y fenocristales de albita con desarrollo de maclas de la albita y de Carlsbad en dacitas e ignimbritas.

b) Microfenocristales de albita con desarrollo de maclas polisintéticas en la matriz de las dacitas.

c) Cristaloclastos de feldespato potásico y sódico en tobas cristalinas y en menor medida cristaloclastos de feldespato potásico en tobas vítreas y vesiculares.

d) Albita secundaria de origen metamórfico o hidrotermal, de grano muy fino, que junto con cuarzo reemplaza la matriz de algunas rocas volcánicas (Fig.5.4.5).

e) Albita secundaria con morfología tabular que crece perpendicularmente a las paredes rellenando vetas (Fig.5.4.6).



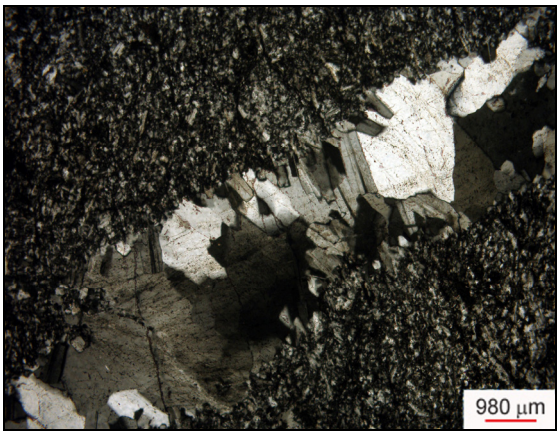


Fig.5.4.5. Matriz de una riolita recristalizada a albita y cuarzo de grano fino. Fig.5.4.6. Fractura de una roca albitizada, con adularia en crecimiento perpendicular, rellenándola.

Clorita

La clorita presente en el depósito es de origen secundario, producto del metamorfismo regional y/o de la alteración hidrotermal de las lavas, riolitas, dacitas y tobas. Aumenta su proporción en las proximidades de los sulfuros y se dispone reemplazando total o parcialmente a las rocas preexistentes. Microscópicamente se presenta incolora en luz polarizada plana, pero en nicoles cruzados se pueden distinguir diferentes tipos y texturas:

a) Clorita de grano muy fino, y color grisáceo intercrecida con cuarzo y sericita de grano fino, que se presenta como matriz recristalizada reemplazando parcialmente fenocristales y fenoclastos de rocas volcánicas y tobas.

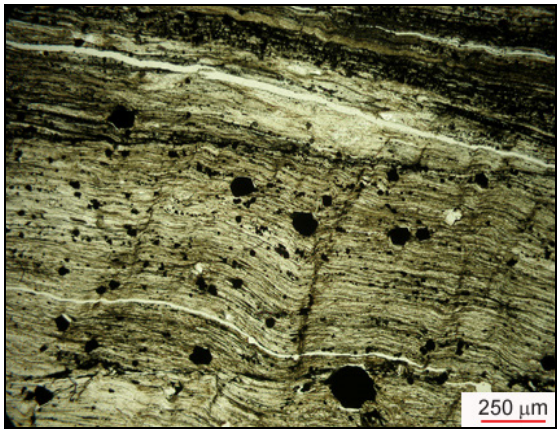
b) Clorita de grano fino a muy fino, y color gris-azulado a marrón-verdoso que reemplaza casi totalmente el vidrio de fragmentos vítreos y pumíticos en tobas vítreas y vesiculares, y que, en ocasiones, fundamentalmente en las proximidades de los lentejones mineralizados, reemplaza totalmente la roca previa dando lugar a cloritita, compuestas por más de un 95% de clorita (Schermerhorn, 1978) (Fig.5.4.7 y Fig.5.4.8).

c) Clorita fibrosa azulada en crecimiento radial que rellena las vesículas de menor tamaño de los fragmentos pumíticos.

d) Algunos cristales idiomorfos y agregados de pirita, y ocasionalmente de esfalerita, presentan sombras de presión de clorita fibrosa de grano medio-grueso y color grisáceo (Fig.5.4.9).

e) Clorita de grano grueso, color verde o azul-verdoso, y origen hidrotermal presente en sulfuros masivos, semimasivos y bandeados y en zonas proximales a ellos. Se presenta de forma masiva y en ocasiones rellenando grietas.

f) Clorita fibrosa y radial, de grano fino y color azul-verdoso, se observa en zonas distales de la mineralización y se relaciona con un posible origen metamórfico o hidrotermal (Fig.5.4.10).



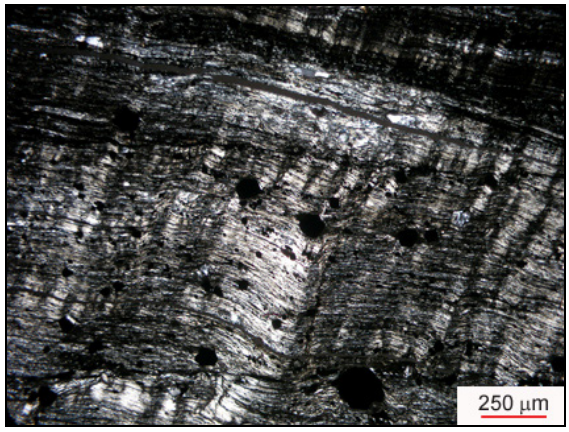
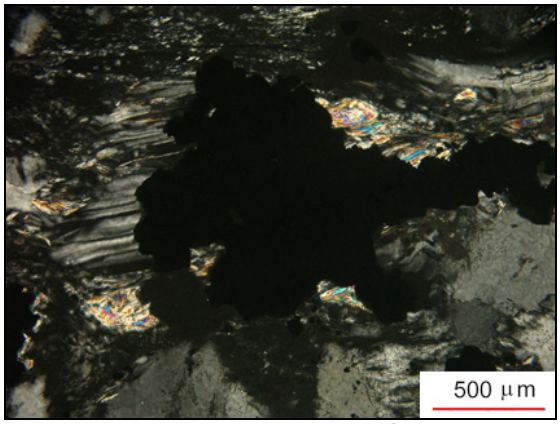


Fig.5.4.7. Cloritita vista en nicoles paralelos con granos de pirita diseminados. Fig.5.4.8. Color gris-azulado de la cloritita vista en nicoles cruzados.



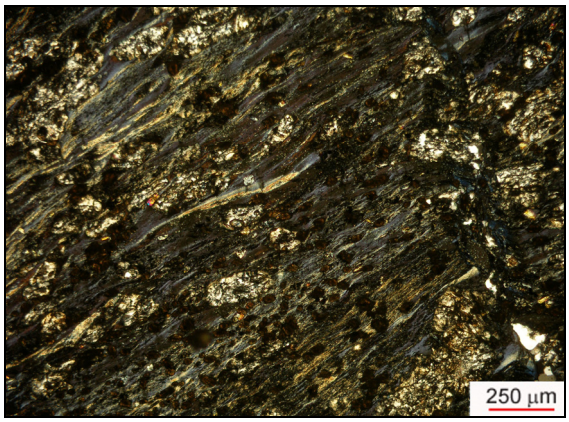


Fig.5.4.9. Sombras de presión de clorita y sericita desarrolladas en un agregado de pirita. Fig.5.4.10. Clorita de color azul-verdoso desarrollada en una muestra muy deformada en la que la abundancia de titanita es muy alta.

Micas blancas

Las micas blancas presentes en el depósito tienen, en su mayoría, un origen secundario, fruto del metamorfismo regional y/o de la alteración hidrotermal que acompañó la formación de los sulfuros masivos. La disposición de las mismas en la matriz y reemplazando

fenocristales de feldespato potásico, permite identificar distintos tipos texturales.

a) Sericita asociada a cuarzo de grano fino y en menor medida a clorita, conforma la matriz recristalizada de rocas volcánicas y tobas y rellena fracturas y golfos de corrosión de fenocristales y fenoclastos.

b) Sericita aparece reemplazando parcialmente fenocristales y fenoclastos de feldespato potásico de rocas volcánicas y volcanoclásticas.

c) Micas blancas de grano medio-grueso forman sombras de presión en piritas diseminadas de la roca de caja (Fig.5.4.9).

d) Micas blancas de grano grueso bien desarrolladas y de origen hidrotermal pueden observarse dentro de los lentejones de sulfuros.

e) Micas blancas de grano medio grueso muy bien formadas constituyen la matriz de rocas miloníticas y metariolitas.

5.4.2 Minerales accesorios

Calcita

La calcita es un mineral accesorio de origen secundario que se presenta bajo diversas formas.

a) Calcita de tamaño micrita constituye, en ocasiones, parte de la matriz de cuarzo de grano fino y sericita que reemplaza la matriz de tobas y lavas.

b) Calcita de tamaño micrita intercrecida con sericita se presenta como relleno ocasional de vesículas en tobas vesiculares (Fig.5.4.11).

c) Calcita de tamaño microesparita se presenta intercrecida con cuarzo, de manera ocasional, en las proximidades de los sulfuros (Fig.5.4.12).

d) Calcita de tamaño esparita y paragenéticamente tardía puede observarse como relleno de vetas (Fig.5.4.12).

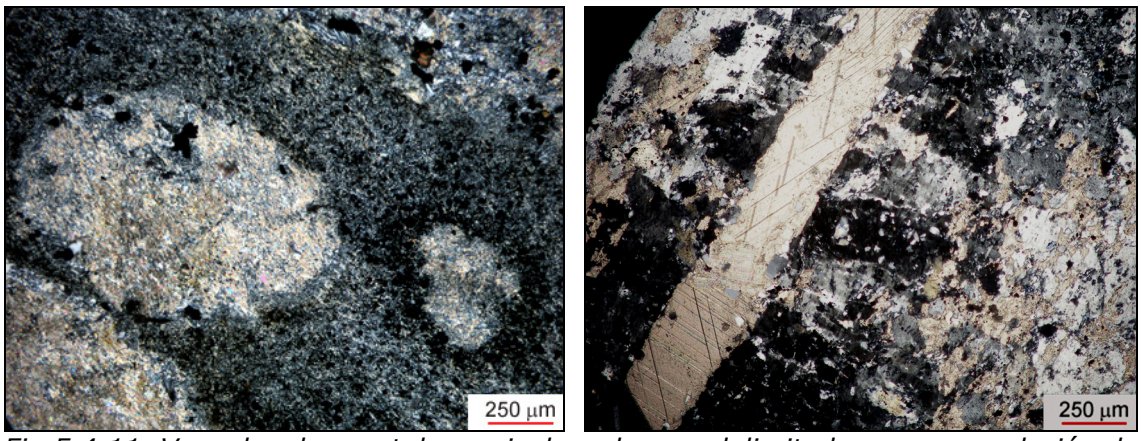


Fig.5.4.11. Vacuolas de una toba vesicular, algunas delimitadas por acumulación de pirita de grano fino, rellenas de micrita y cuarzo de grano fino. Fig.5.4.12. Microesparita intercrecida con cuarzo en una muestra mineralizada, que presenta una fractura rellena de esparita.

Titanita

La titanita es accesoria, aunque en algunas muestras puede llegar a alcanzar un 5% de la composición modal (Fig.5.4.10). Se presenta en forma de agregados o glomérulos formados por microcristales de relieve alto, en numerosas ocasiones intercrecidos sobre un núcleo de pirita, con algo de moscovita, lo que le confiere en nicoles paralelos un aspecto anubarrado, y unos altos colores de interferencia en nicoles cruzados, que pueden confundirla con una epidota. En algunas muestras se pueden diferenciar hasta dos tipos de titanitas, en función de su relación con la foliación y deformación: una familia de granos, previa a las estructuras de deformación, que aparece orientados según la dirección principal, y otra tardía o post-deformación, que se presenta sobre las estructuras anteriores sin aparente deformación (Fig.5.4.13 y Fig.5.4.14).

Epidota

Es el mineral más minoritario de los descritos, y su presencia está ligada a zonas alejadas de la mineralización en muestras deformadas, en las que la recristalización a micas, cloritas y cuarzo es importante. Podemos diferenciar dos tipos de epidota

a) Clinozoisita que se presenta como agregados pseudoesféricos de cristales en crecimiento radial, y tiene un claro origen secundario (Fig.5.4.13).

b) Clinozoisita de grano muy fino intercrecida con cuarzo y micas, o clorita en la matriz de lavas riolíticas recristalizadas y milonitizadas, e ignimbritas de zonas distales a la mineralización metálica (Fig.5.4.14).

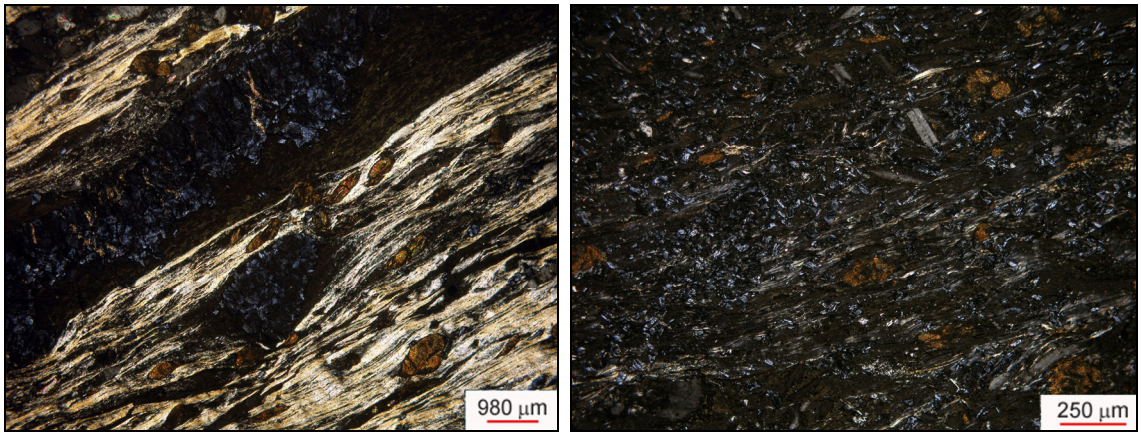


Fig.5.4.13. Clinozoisita de crecimiento radial, que aparece junto a clorita, en una metariolita en la que la que se observa titanita orientada, y con desarrollo de sombras de presión. Fig.5.4.14. Clinozoisita y clorita en la matriz recristalizada de una ignimbrita, en la que se observa titanita no afectada por la deformación.

5.4.3 Química mineral

Feldespatos

Se han realizado 97 análisis de feldespatos en muestras correspondientes a riolitas, metariolitas, dacitas, ignimbritas, tobas vítreas, tobas cristalinas y muestras albitizadas (Tabla.5.4.15). Los resultados de los análisis de microsonda electrónica muestran dos picos de composición: albita y ortosa, con un contenido celsiano variable (Cs_0-Cs_6).

Los feldespatos constituyentes de dacitas y muestras albitizadas presentan una composición de albita, mientras que en riolitas y tobas cristalinas tienen una composición de ortosa (Fig.5.4.16). Las lavas, tobas vítreas, e ignimbritas presentan ambas composiciones, debido a la presencia de ambos tipos de feldespato y, principalmente, a la albita secundaria que aparece reemplazando parcialmente el núcleo de cristales de feldespato potásico (Fig.5.4.17). Este fenómeno puede llegar a ser total en las metariolitas, estando constituidas únicamente por fenocristales de albita. La composición de los fenocristales de feldespato sódico en tobas vítreas y metariolitas puede alcanzar el 3% de ortosa, y el 10% de anortita en lavas y metariolitas. Por su parte, los fenocristales de feldespato potásico presentes en riolitas y tobas cristalinas y vítreas pueden alcanzar el 10-15% de albita. La representación de Ba frente a K (a.p.f.u.) muestra una amplia distribución en feldespatos potásicos de riolitas y tobas cristalinas entre 0 y 0.05-0.06 (Fig.5.4.18.A). Mientras que las ignimbritas se presentan con un bajo contenido en Ba (0.005) y las tobas vítreas con un contenido en Ba intermedio de 0.01. Únicamente los feldespatos potásicos de riolitas y tobas cristalinas tienen un contenido en Ba superior al 0.015. Los feldespatos sódicos presentan contenidos de Ba muy bajos <0.005. La distribución de la relación de

Fe^3/Ba (a.p.f.u.) muestra que en general el contenido más alto en Fe corresponde a feldespatos de tobas vítreas que alcanzan 0.04, los valores intermedios de Fe corresponden a ignimbritas y riolitas alcanzando 0.009 y el resto de las muestras presentan bajos contenidos en hierro, inferiores a 0.003 (Fig.5.4.18.B).

	Feldespato potásico (n=57)				Albita (n=36)			
	Min	Max	Med	S.D	Min	Max	Med	S.D
wt %								
SiO_2	61.06	65.60	63.51	1.12	63.08	68.66	67.29	1.12
TiO_2	0.00	0.37	0.02	0.05	0.00	0.04	0.01	0.01
Al_2O_3	17.29	19.46	18.33	0.47	18.83	22.97	20.17	1.02
Fe_2O_3	0.00	1.07	0.15	0.18	0.00	0.59	0.06	0.11
MgO	0.00	1.27	0.10	0.26	0.00	0.56	0.04	0.12
CaO	0.00	0.05	0.01	0.01	0.04	2.19	0.70	0.60
BaO	0.00	3.05	0.97	0.87	0.00	0.20	0.04	0.05
Na_2O	0.13	1.55	0.34	0.21	9.82	12.27	11.47	0.53
K_2O	12.84	16.12	15.19	0.77	0.00	1.47	0.14	0.29
Total	96.01	101.69	98.60	1.23	97.37	102.11	99.92	1.24
a.p.f.u.								
Si	2.926	3.036	2.986	0.024	2.829	3.008	2.95	0.04
Ti	0.000	0.013	0.001	0.002	0	0.001	0.00	0.00
Al IV	0.960	1.070	1.016	0.024	0.98	1.214	1.04	0.05
Al VI	0.000	0.000	0.000	0.000	0	0.000	0.00	0.00
Fe	0.000	0.038	0.005	0.006	0	0.020	0.00	0.00
Mg	0.000	0.091	0.007	0.018	0	0.037	0.00	0.01
Ca	0.000	0.002	0.000	0.001	0.002	0.103	0.03	0.03
Ba	0.000	0.057	0.018	0.016	0	0.003	0.00	0.00
Na	0.012	0.142	0.031	0.020	0.854	1.058	0.98	0.04
K	0.776	0.972	0.911	0.043	0	0.084	0.01	0.02
Total	4.905	5.032	4.974	0.025	4.955	5.055	5.02	0.02
Ab	1.30	14.76	3.21	2.02	87.36	99.57	95.97	3.12
An	0.00	0.28	0.04	0.07	0.19	9.76	3.20	2.70
Or	80.44	97.78	94.90	2.80	0.02	8.58	0.78	1.72
Celsian	0.00	5.96	1.85	1.71	0.00	0.33	0.06	0.08

Tabla.5.4.15. Composición química de los feldespatos potásicos y sódicos analizados.

Esta variabilidad del Ba a.p.f.u. responde a un patrón concreto de distribución de este elemento en los fenocristales de riolitas y tobas cristalinas que presentan un porcentaje de feldespato celsiano muy alto ($Cs_{0.8-6}$), mostrando en algunos cristales de mayor tamaño una distribución irregular del Ba con núcleos más ricos en Ba ($Cs_{2.2-4}$), y bordes pobres en Ba ($Cs_{0-1.2}$). A pesar de la ausencia general de microcristales en la matriz de estas rocas debido a la intensa recristalización, los análisis realizados en dos microfenocristales muestran un contenido en Cs de 0.

Los intercrecimientos pertíticos están ausentes aunque los fenocristales de feldespato potásico presentan unas incipientes zonciones de crecimiento o cristalización, inclusiones silicatadas en los bordes, y algunos, texturas gráficas.

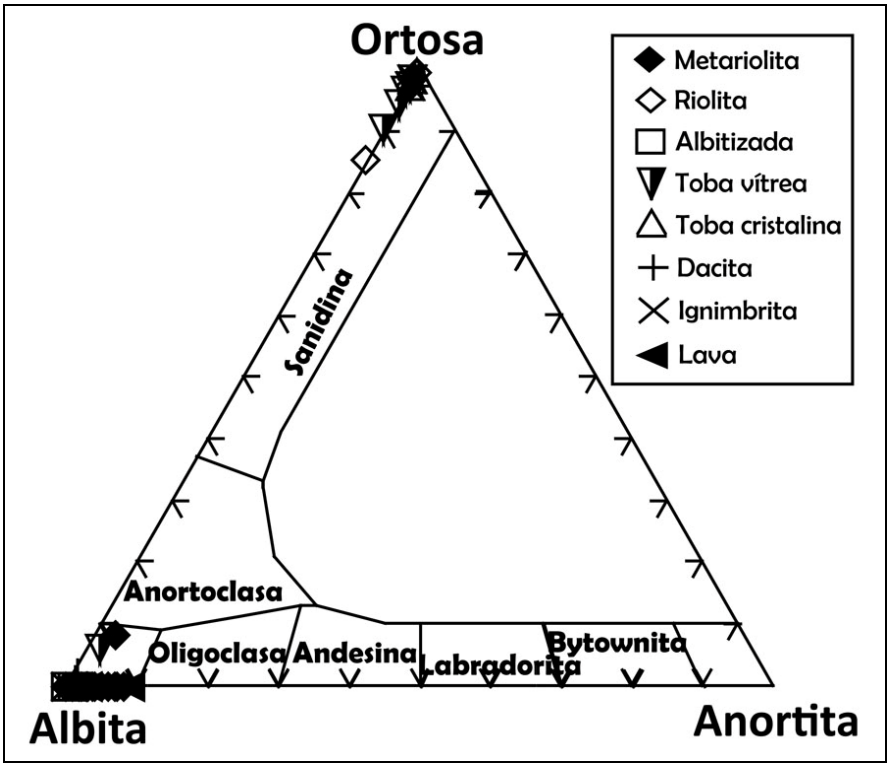


Fig.5.4.16. Clasificación de los feldespatos analizados en los diferentes tipos de rocas volcánicas y volcanoclásticas.

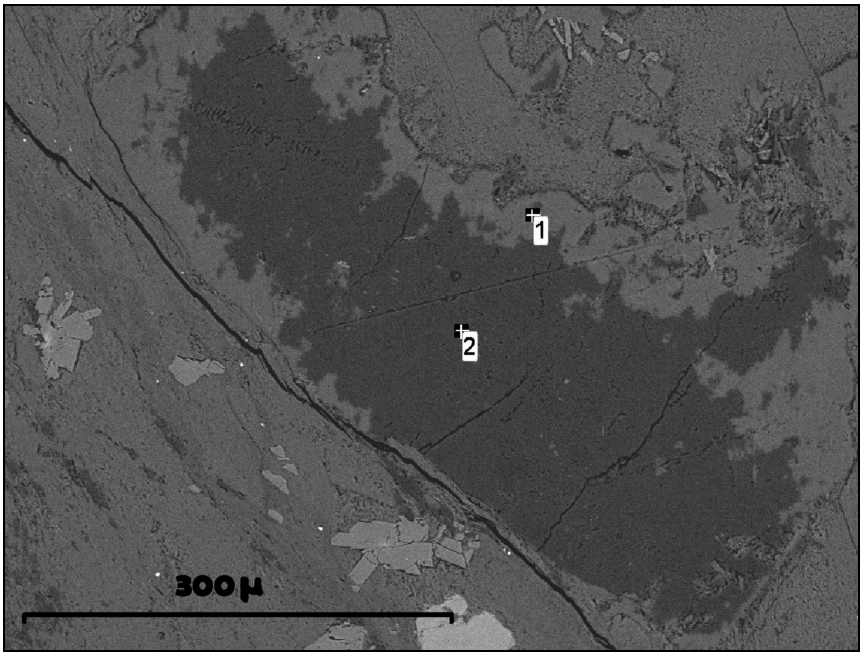


Fig.5.4.17. Cristal de feldespato potásico (1) casi totalmente reemplazado por albita (2) en una ignimbrita. Imagen de electrones retrodispersados.

Los análisis químicos de matriz y vetas de muestras albitizadas presentan una composición muy próxima al término albita: Ab_{98}-Ab_{99}. El modo de crecimiento y la geoquímica sugieren un origen secundario para este feldespato, producto de la alteración del vidrio. Las metariolitas presentan una composición media del feldespato próxima a Ab_{95} y los fenocristales de plagioclasa de las dacitas alcanzan una composición de Ab_{97}. No hay diferencias composicionales entre fenocristales, microfenocristales y matriz, de la dacita. El contenido en K de las muestras de dacitas y fenocristales de feldespato sódico primario de ignimbritas y tobas vítreas varía entre 0.1 y 1 K_2O %, siendo para el resto de cristales inferior a 0.1 % (Fig.5.4.19).

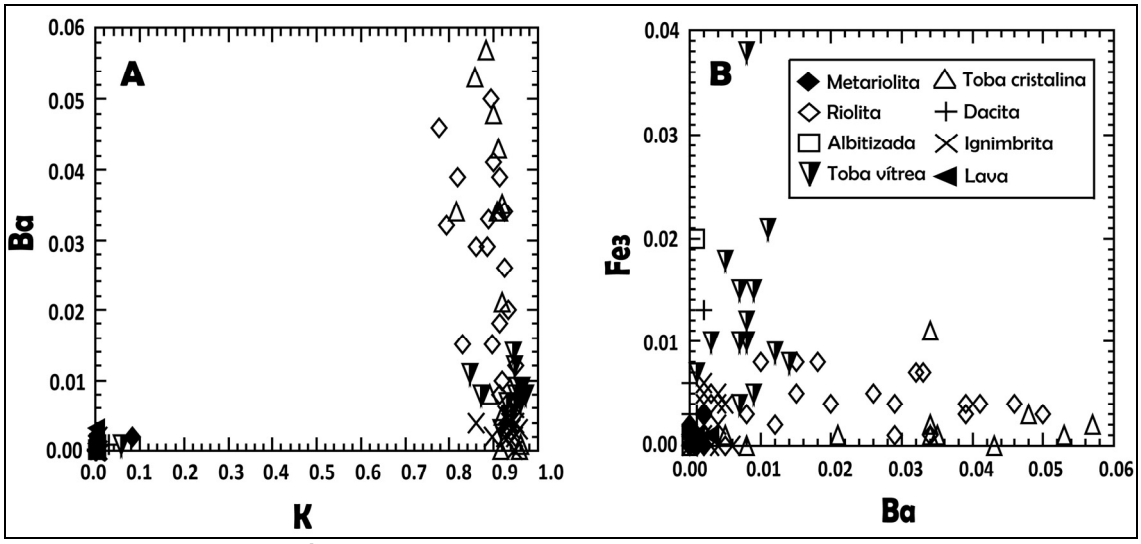


Fig.5.4.18. A. Relación Ba/K (a.p.f.u.) en feldespatos de los diferentes tipos litológicos. B. Relación Fe^{3+}/Ba (a.p.f.u.) en feldespatos de los diferentes tipos litológicos.

La ausencia de términos intermedios entre los extremos de albita y ortosa, parece sugerir un origen secundario para ambos tipos de feldespato, diferente a la cristalización magmática. Sin embargo, de acuerdo con los criterios de Drozen (1986) y Zacharias (2008), la presencia de inclusiones de minerales silicatados, texturas gráficas y zonación de Ba en fenocristales con incipientes zonas de crecimiento, y las diferencias del contenido en Ba entre los fenocristales y los microfenocristales de la matriz, indicarían un origen magmático primario para los feldespatos potásicos presentes en riolitas, tobas cristalinas, e ignimbritas.

Por otro lado, a pesar de que el contenido en anortita de todas las muestras analizadas es muy bajo (<10%), los bajos contenidos de K_2O %, de la albita presente en muestras albitizadas, metariolitas, lavas e ignimbritas sugieren un origen secundario para este tipo de albita, de acuerdo con lo observado por Larsson et al. (2002), que permitiría diferenciarlos de los presentes en la dacitas con un alto

contenido en K_2O % (Fig.5.4.19). En esta figura se puede observar la presencia de albita secundaria también en algunas dacitas y de feldespato sódico primario en una toba vítrea y una metariolita, que confirma las observaciones petrográficas realizadas con anterioridad.

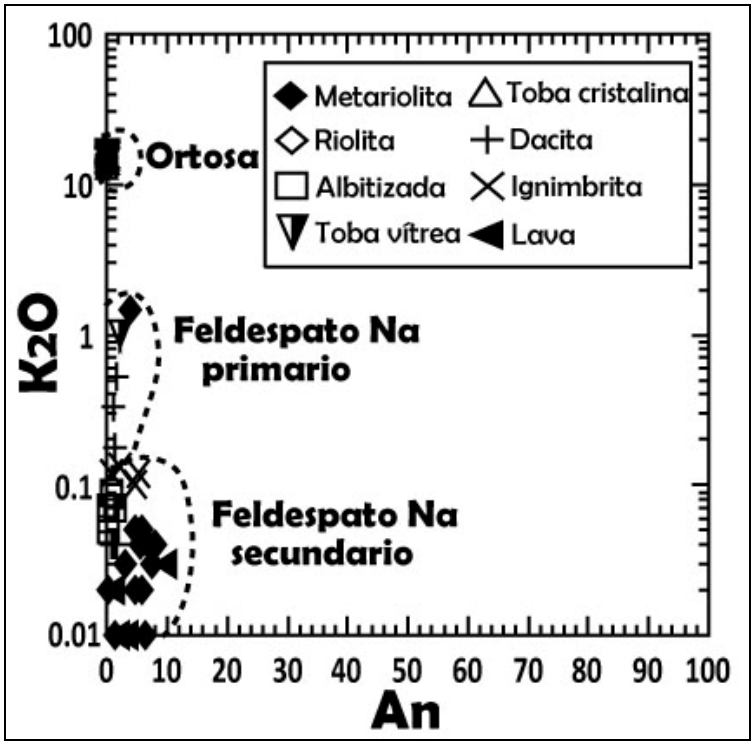


Fig.5.4.19 Porcentaje en anortita (An) frente a K_2O que discrimina ortosa, feldespato sódico primario y secundario (Larsson et al., 2002).

Es posible que esta albitización cause un cambio general en la tendencia de la composición química primaria de las rocas volcánicas, la cual podría estar en algunos casos más próxima a términos riolíticos que andesítico-dacíticos.

Micas blancas

Se han realizado 105 análisis puntuales en micas blancas normalizados a $O_{10}(OH)_2$ abarcando el espectro textural descrito en el apartado anterior. La composición de las micas refleja las observaciones petrográficas realizadas, que indicaban un origen secundario para la misma, como queda reflejado en el diagrama ternario de Monier et al. (1985) (Fig.5.4.20). Este gráfico muestra que ninguna de las micas blancas analizadas cae en el campo de la evolución magmática, ni post-magmática, sino que una parte de las mismas pertenece al campo de las micas hidrotermales según este autor y el resto presentan un contenido en magnesio muy alto.

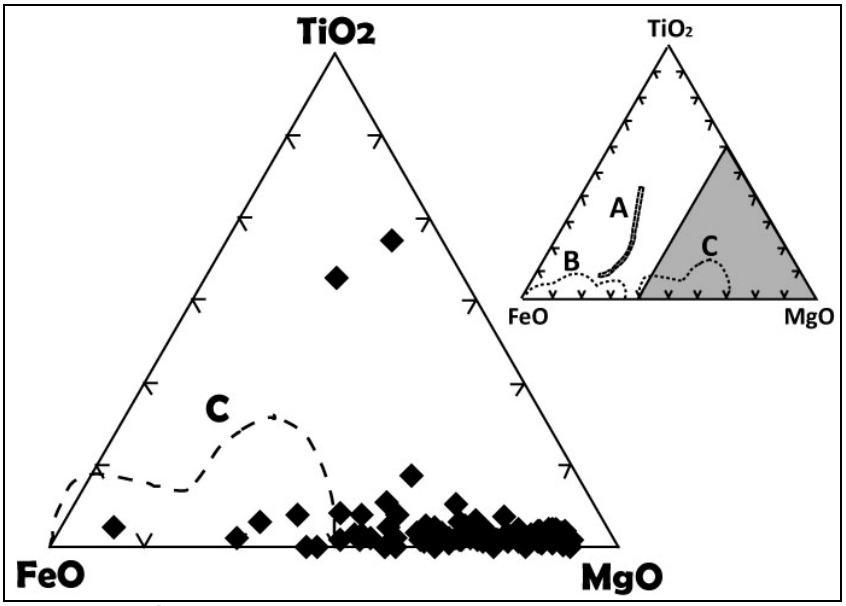


Fig.5.4.20. Clasificación de las micas blancas en el diagrama ternario TiO_2-FeO-MgO, según Monier et al. (1985); A: moscovita de evolución magmática, B: moscovita tardi- post-magmática, C: micas hidrotermales.

La mayoría de las muestras tiene un componente potásico dominante, excepto un grupo reducido de sericita de grano fino que forma parte de la matriz de rocas volcánicas alejadas de las lentes mineralizadas, que presenta un elevado componente sódico (Fig.5.4.21.A). El resto presentan un componente ferromagnesiano variable que grada de menos significativo a más, de las micas de matriz de roca volcánica a micas dispuestas entre sulfuros masivos.

Las micas analizadas presentan un contenido fengítico (Fe+Mg a.p.f.u.) variable entre 0.03 y 0.67., aunque la mayoría de ellas se encuentran entre 0.20 y 0.67, correspondiente a una composición entre moscovita fengítica y fengita (Fig.5.4.21.B). La relación Mg/(Fe+Mg) de la sericita varia de 0.61 a 0.97 y el contenido en Na a.p.f.u. entre 0 y 0.67 (Tabla.5.4.22). El contenido en Ba es importante en muchas muestras y puede alcanzar 0.03 a.p.f.u. Las micas blancas correspondientes a la sericitización de feldespatos presentan un contenido de Fe+Mg a.p.f.u. entre 0.32 y 0.42 (Fig.5.4.21.B). La sericita de grano grueso bien desarrollada que se dispone dentro de los sulfuros presenta los mayores ratios de Fe+Mg, variando desde 0.48 a 0.64. Las sombras de presión de micas en piritas diseminadas de la roca de caja presentan un valor de Fe+Mg entre 0.27 y 0.67 a.p.f.u. La sericita que constituye la matriz de tobas y rocas volcánicas, y milonitas y metariolitas presenta una amplia dispersión de valores de Fe+Mg entre 0.03 y 0.60 a.p.f.u.

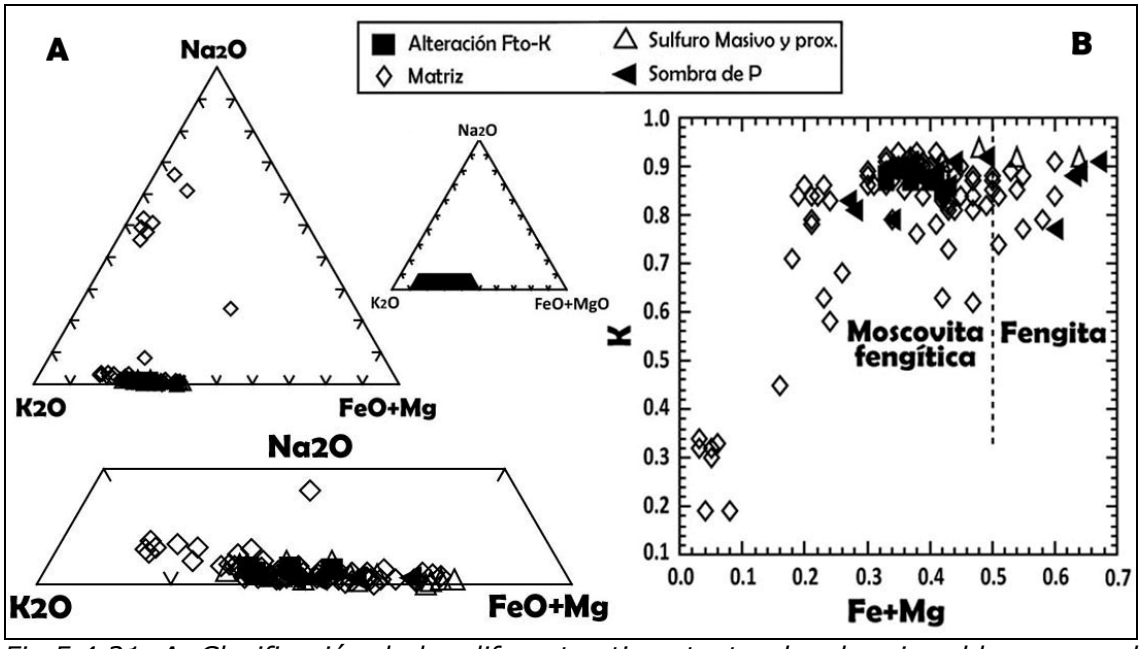


Fig.5.4.21. A. Clasificación de los diferentes tipos texturales de micas blancas en el diagrama ternario Na_2O-K_2O-(FeO+MgO). B. Gráfica K frente a Fe+Mg a.p.f.u. de los diferentes tipos de micas blancas observados en el depósito.

Clorita

La geoquímica mineral de las 304 cloritas analizadas muestra una composición normalizada a $O_{10}(OH)_8$ con una relación Mg/(Fe+Mg) que varía de 0.48 a 0.96, y una relación Fe/(Fe+Mg) entre 0.04 y 0.52 (Tabla.5.4.22). Estas relaciones, con una amplia variabilidad y bajo contenido en hierro difieren de los valores encontrados en otros depósitos de VMS típicos como son los de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) (Sánchez-España, 2000) o del distrito de Matagami en Canada (Kranidiotis y Mclean, 1987), pero se asemejan mucho a los valores que presentan otros como el depósito de Thalanga en Australia con una relación Mg/(Fe+Mg) entre 0.48 y 0.96 (Paulick et al., 2001).

Las cloritas que forman sombras de presión presentan un rango composicional entre 0.4-0.7 a.p.f.u. de Fe (Fig.5.4.23.A y B). Las cloritas con un posible origen hidrotermal presentes en sulfuros masivos, semimasivos y bandeados y en zonas proximales a ellos presentas los contenidos más altos en Mg a.p.f.u. (6.3-9.2) en detrimento del contenido en Fe a.p.f.u. (0.3-2.6), y pueden alcanzar un contenido en K a.p.f.u. de 1.1. La clorita correspondiente a alteración de vidrio, en tobas vítreas y pumíticas presenta un contenido en Fe a.p.f.u entre 0.3 y 3.3 y un contenido en Mg a.p.f.u. entre 5.0 y 9.2. La clorita fibrosa y radial de grano fino y color azul-verdoso, distal de la mineralización y relacionada con un posible origen metamórfico o hidrotermal presenta el contenido más alto en Fe a.p.f.u. (2.3-4.9) y un 0.3 de K a.p.f.u. Este aumento de la relación Fe/(Fe+Mg) en las cloritas con un origen metamórfico o de

alteración regional se ha observado también en depósitos de la FPI como la Zarza, Rio Tinto, San Telmo-San Miguel-Peña del Hierro (Strauss et al., 1981; Leistel et al., 1994; Sánchez España, 2000), o en yacimientos VMS australianos como Thalanga o Que River (Paulick et al., 2001; Offler y Whitford, 1992). Según la clasificación de Hey (1954), la composición de las cloritas de Arroyo Rojo varía de ripidolita, para las muestras distales, pasando a picnoclorita en muestras también distales y de alteración del vidrio, a clinocloro-penninita, en muestras situadas entre sulfuros masivos y sombras de presión (Fig.5.4.23.B).

	Mica blanca (104)				Clorita (n=304)			
	Min	Max	Med	S.D	Min	Max	Med	S.D
wt %								
SiO_2	46.06	59.16	50.38	2.35	24.01	36.68	29.93	2.39
TiO_2	0.00	2.50	0.09	0.28	0.00	1.93	0.03	0.11
Al_2O_3	20.96	39.25	29.56	3.06	14.15	22.63	19.11	1.31
FeO	0.08	2.66	0.55	0.38	2.35	27.08	11.08	8.04
MnO	0.00	0.09	0.02	0.02	0.00	0.65	0.33	0.17
MgO	0.26	6.07	3.50	1.36	11.04	33.05	25.50	6.04
CaO	0.00	1.83	0.09	0.25	0.00	1.48	0.06	0.10
Na_2O	0.00	5.34	0.48	1.15	0.00	0.27	0.02	0.03
K_2O	2.28	11.05	9.52	1.93	0.00	2.26	0.11	0.31
BaO	0.00	1.10	0.38	0.25	-	-	-	-
H_2O	4.14	4.83	4.46	0.12	-	-	-	-
Total	95.12	103.09	99.11	1.55	94.69	102.17	98.27	1.52
a.p.f.u.								
Si	3.006	3.966	3.345	0.135	2.623	3.413	2.960	0.137
Ti	0.000	0.127	0.005	0.014	0.000	0.148	0.002	0.008
Al IV	0.035	0.994	0.655	0.135	0.588	1.378	1.040	0.137
Al VI	1.412	1.987	1.658	0.118	0.892	1.838	1.196	0.117
Fe	0.005	0.148	0.031	0.021	0.184	2.445	0.945	0.719
Mn	0.000	0.005	0.001	0.001	0.000	0.056	0.027	0.014
Mg	0.026	0.612	0.347	0.135	1.698	4.643	3.736	0.773
Ca	0.000	0.132	0.006	0.018	0.000	0.161	0.007	0.011
Na	0.000	0.667	0.061	0.143	0.000	0.053	0.003	0.006
K	0.186	0.940	0.808	0.167	-	-	-	-
Ba	0.000	0.030	0.010	0.007	-	-	-	-
OH	1.843	2.000	1.977	0.041	0.000	0.283	0.014	0.039
Total	8.539	9.060	8.928	0.079	17.567	18.072	17.929	0.062
Oct	1.85	2.20	2.04	0.05	5.36	6.06	5.88	0.10
Int	0.64	0.98	0.88	0.07	0.00	0.29	0.02	0.04
Mg/(Mg+Fe)	0.61	0.97	0.91	0.06	0.48	0.96	0.80	0.16
Fe/(Fe+Mg)	0.03	0.39	0.09	0.06	0.04	0.52	0.20	0.16
Fe+Mg	0.03	0.67	0.38	0.14	0.18	5.10	4.66	0.32

Tabla 5.4.22. Composición química de las cloritas y micas blancas del depósito analizadas.

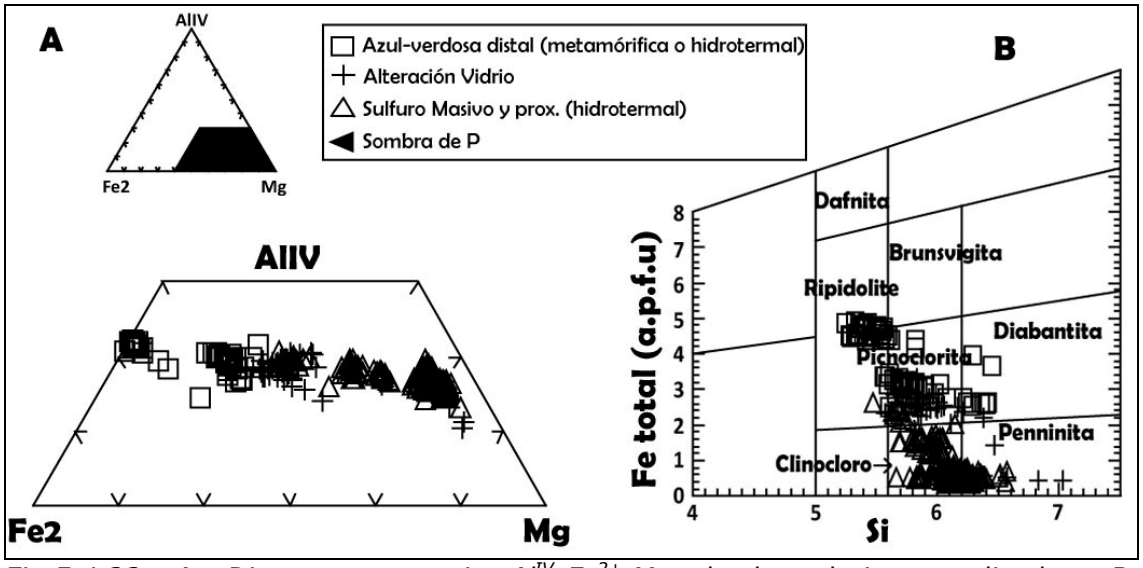


Fig.5.4.23. A. Diagrama ternario Al^{IV}-Fe^{2+}-Mg de las cloritas analizadas. B. Clasificación de las cloritas analizadas en el diagrama de Hey (1954).

Titanita

El análisis de 8 titanitas (normalizado a 5 O) correspondientes a milonitas, metariolitas, tobas e ignimbritas, no ha revelado ninguna correlación entre la composición química y el origen previo o posterior a la deformación de los granos. El contenido de aluminio que sustituye al Ti en la formula unidad es muy alto, entre 0.15 y 0.35, al igual que el contenido en Fe (hasta un 2.9%) que puede alcanzar 0.097 a.p.f.u. La cantidad de Mg que sustituye al Ca, también puede alcanzar valores importantes, hasta un 0.07 a.p.f.u. (Tabla.5.4.24).

Epidota

Se han realizado 17 análisis, normalizados a 13 O, correspondientes a tobas cristalinas, ignimbritas y lavas muy deformadas. La variedad de epidota presente en las muestras es clinozoisita con un contenido en hierro que puede llegar a ser alto (7%) y que varía entre 0.03 y 0.43 a.p.f.u. (Tabla.5.4.24).

Los valores de hierro más altos entre 0.25 y 0.43 a.p.f.u. corresponden a agregados pseudoesféricos de clinozoisita de crecimiento radial, mientras que los valores más bajos entre 0.03 y 0.06 a.p.f.u. corresponden a clinozoisita de grano muy fino intercrecida con cuarzo y micas en lavas deformadas y recristalizadas. La cantidad de Mg que sustituye al calcio en la formula unidad puede llegar a 0.22. Además contiene algo de Mn (0.01 a.p.f.u.).

	Titanita(33)				Epidota (n=17)			
	Min	Max	Med	S.D	Min	Max	Med	S.D
wt %								
SiO_2	29.89	31.69	30.86	0.54	36.60	42.94	38.26	1.46
TiO_2	26.12	35.40	30.37	3.23	0.00	0.03	0.00	0.01
Al_2O_3	3.91	9.18	6.20	1.86	27.06	33.16	29.89	2.02
Fe_2O_3	-	-	-	-	0.49	7.05	3.76	2.32
FeO	0.08	2.91	0.98	1.02	-	-	-	-
MnO	0.00	0.06	0.02	0.02	0.00	0.20	0.11	0.06
MgO	0.01	1.80	0.63	0.68	0.00	1.82	0.35	0.53
CaO	24.62	28.42	27.12	1.22	20.72	24.71	23.44	1.04
Na_2O	0.02	0.08	0.05	0.02	-	-	-	-
K_2O	0.01	0.37	0.11	0.12	-	-	-	-
F	0.67	2.32	1.23	0.65	0.00	0.35	0.06	0.10
H2O (c)	0.07	0.85	0.57	0.30	1.38	4.30	2.90	1.39
O=F	0.28	0.98	0.52	0.27	0.00	0.15	0.01	0.04
Total	94.56	100.01	97.64	1.67	95.31	100.42	98.77	1.32
a.p.f.u.								
Si	0.978	1.015	0.996	0.012	2.805	3.259	2.944	0.122
Ti	0.629	0.908	0.765	0.091	0.000	0.002	0.000	0.000
Al IV	0.146	0.346	0.231	0.069	2.508	3.011	2.710	0.187
Al VI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe	0.002	0.097	0.029	0.033	0.028	0.430	0.218	0.136
Mn	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.013	0.007	0.004
Mg	0.000	0.067	0.027	0.027	0.000	0.216	0.040	0.063
Ca	0.824	0.968	0.930	0.046	1.798	2.042	1.931	0.071
Total (cat)	2.672	2.987	2.956	0.226	7.636	8.105	7.851	0.208
OH	0.015	0.182	0.124	0.064	0.711	2.153	1.482	0.691
F	0.068	0.233	0.126	0.065	0.000	0.088	0.015	0.025

Tabla.5.4.24. Composición química de las titanitas y epidotas (clinozoisitas) del depósito analizadas.

5.5 LITOGEOQUÍMICA DE LA SERIE ENCAJANTE

Se han realizado análisis por FRX de los diferentes tipos litológicos: tobas cristalinas y vítreas, brechas, lavas, dacitas, ignimbritas, riolitas, metariolitas y milonitas. La heterogeneidad de las tobas y brechas, y la variabilidad de procesos que han afectado a las rocas, dificultan la clasificación de las rocas volcánicas, que muestran una amplia dispersión composicional debido a la alteración hidrotermal y al metamorfismo que han sufrido.

La petrografía y geoquímica permiten clasificar la roca encajante como riolítica a dacítica, composición similar a las obtenidas para las rocas volcánicas de esta formación y equivalentes en los Andes Australes (Dalziel et al., 1974; Bruhn et al., 1978; Ramos et al., 1982). Sin embargo, los diferentes estadios de alteración acontecidos en el depósito generan, al utilizar clasificaciones tradicionales de elementos mayores, como la de Le Maitre et al. (1984) (Na_2O+K_2O

frente a SiO_2), una amplia dispersión de datos que no concuerda con las observaciones del microscopio petrográfico y microsonda (Fig.5.5.1). Los procesos de sericitización, cloritización y albitización varían considerablemente la clasificación de las rocas, acercándolas a términos más básicos.

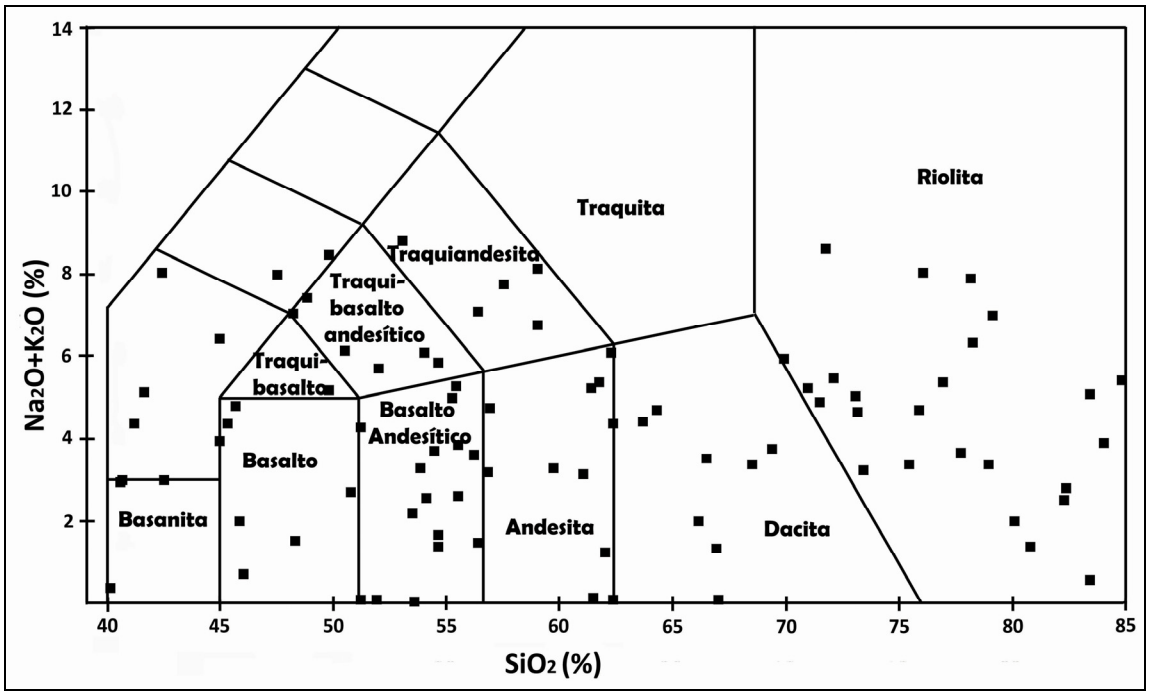


Fig.5.5.1. Clasificación de las rocas volcánicas, volcanoclásticas, y metavolcánicas de la Formación Lemaire según Le Maitre et al. (1984).

Por su parte, la clasificación de las rocas utilizando elementos considerados tradicionalmente inmóviles en sistemas hidrotermales, como el Ti y el Zr, también presenta problemas en el estudio de las rocas de la zona ya que la presencia de abundante titanita secundaria indica que al menos el Ti se ha comportado como un elemento móvil (Fig.5.5.2). En esta última figura se observa como gran parte de las muestras analizadas se sitúan en torno al valor de Zr/TiO_2 x 0.0001 de 0.01 de la clasificación de Winchester y Floyd (1977), debido a que presentan contenidos de TiO_2 superiores al 0.5 % y el contenido en Zr es prácticamente constante. En este tipo de gráfica también se observa el empobrecimiento general en sílice de las rocas, debido a la alteración principalmente a clorita, y en menor medida a sericita y albita.

Para evitar estos problemas se ha realizado una selección de 28 muestras con escasa o nula alteración hidrotermal y alejadas de la banda de milonitización, cubriendo toda la gama de rocas volcánicas, y volcanoclásticas del depósito; toba vítrea (3), toba cristalina (7), brecha (3), lava (2), riolita (4), metariolita (3), dacita (3) e ignimbrita (3) (Tabla.5.5.3).

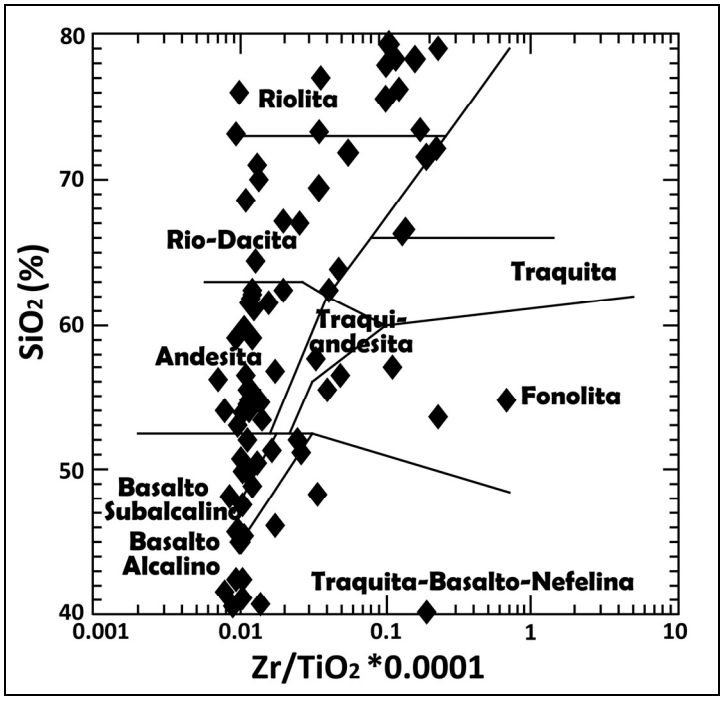


Fig.5.5.2. Clasificación de las rocas volcánicas según el diagrama SiO_2 frente a Zr/TiO_2 x 0.0001 de Winchester y Floyd (1977).

La ausencia de alteración en las muestras queda patente en general por el alto contenido en K_2O, SiO_2 y Na_2O que presentan las rocas, que contrasta con el bajo LOI (<10%) y el empobrecimiento en CaO, MgO y en menor medida en Fe_2O_3, y las bajas concentraciones de metales calcófilos (Co, Pb, Cu y Zn) y As y S, éstas últimas no perceptibles en las rocas volcanoclásticas.

En la clasificación de estas rocas se observa el carácter riolítico a dacítico de la mayoría de las muestras, excepto dacitas, tobas vítreas e ignimbritas que presentan una composición más básica, andesítica, para las primeras y basáltica para las segundas (Fig.5.5.4), que la observada en el estudio petrográfico y de química mineral.

El contenido en SiO_2 de las rocas más ácidas (toba cristalina, brecha, lava, riolita, metariolita), presenta un rango de variabilidad muy alto (62.03-84.84), debido a la dificultad de encontrar rocas no alteradas hidrotermalmente dentro del depósito (Tabla.5.5.3). Sin embargo, el contenido medio en SiO_2 de estas muestras (71.80) es muy similar al aportado por Bruhn et al. (1978) para rocas ácidas de esta formación al norte de la ciudad de Ushuaia, en una zona no influenciada por la alteración hidrotermal asociada a este depósito, y asimilable, como hizo este autor, a la tendencia de las rocas plutónicas de SiO_2 entre 72-75% del Batolito Patagónico, dadas por Stern y Stroup (1977). Por el contrario, los elementos traza a excepción del Zr, difieren de las composiciones de estos dos grupos de rocas, observándose concentraciones menores para el Sr y mayores para Rb, Nb y Ba.

Tabla.5.5.3. Análisis químico de las rocas volcánicas seleccionadas.

	Toba Vítrea			Toba cristalina							Brecha			Lava		Riolita				Dacita			Ignimbrita			Metariolita		
	AR6-49	AR6-217	S019	AR2-24	S030	AR2-33	AR3-70.6	AR2-18	S022	BS1-6	AR2-93.5	AR2-114.5	AR2-104.3	AR4-2-9	AR4-23	S044	LMO	BC6-4	BS1-4	AR6-364.9	AR6-360	AR6-339.9	S036	S038	S039	AR6-319	S008	S007
SiO_2	83.43	53.54	54.67	73.15	75.92	68.53	62.40	67.03	62.03	76.06	70.97	64.32	66.93	80.09	66.23	84.84	78.20	71.78	79.20	52.09	51.25	55.51	54.13	45.07	42.47	69.42	71.52	75.52
TiO_2	0.09	2.08	0.89	0.66	0.67	0.66	0.75	0.63	0.65	0.13	0.68	0.71	0.37	0.13	0.34	0.10	0.06	0.52	0.13	0.81	0.66	0.52	1.27	0.99	1.33	0.92	0.16	0.09
Al_2O_3	7.32	13.61	10.80	7.41	9.42	9.15	7.47	4.96	6.00	11.82	8.92	9.88	6.94	11.18	18.01	9.08	11.23	13.70	11.79	17.26	14.82	14.73	14.80	15.08	17.10	13.39	15.82	11.60
Fe_2O_3	1.37	14.21	13.36	7.01	6.58	9.09	11.05	9.86	9.49	1.75	7.83	8.03	10.03	1.51	3.86	1.19	0.95	4.29	1.24	9.62	11.01	11.51	10.30	10.89	13.17	4.60	2.39	3.27
MnO	0.00	0.02	0.15	0.03	0.00	0.04	0.20	0.11	0.08	0.02	0.02	0.06	0.07	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	0.04	0.03	0.11	0.19	0.22	0.02	0.02	0.02
MgO	0.27	7.12	10.57	2.06	2.15	3.56	9.38	6.78	8.68	0.27	0.88	4.32	5.65	2.72	3.41	0.38	0.51	0.92	0.31	8.80	10.14	6.47	9.53	9.85	12.04	4.38	4.12	2.89
CaO	3.73	3.46	0.39	0.48	0.71	0.50	0.85	0.90	1.40	0.24	0.50	0.50	0.74	0.43	4.46	0.33	0.16	0.62	0.00	2.17	2.13	1.47	2.32	4.69	3.43	1.08	0.16	0.17
Na_2O	0.40	1.72	0.00	0.35	0.00	0.05	0.02	0.01	0.00	3.11	0.34	0.44	0.06	1.00	1.40	5.39	2.46	4.37	0.69	5.63	4.23	5.18	0.40	3.54	0.16	0.36	0.23	0.06
K_2O	0.14	0.51	1.63	4.75	4.72	3.33	0.05	0.05	1.21	4.96	4.91	4.31	1.23	1.03	0.60	0.04	5.45	4.26	6.32	0.12	0.07	0.11	2.18	0.46	2.86	3.41	4.68	3.36
P_2O_5	0.04	0.80	0.31	0.01	0.01	0.03	0.35	0.30	0.11	0.03	0.01	0.03	0.07	0.03	0.05	0.03	0.02	0.12	0.02	0.22	0.09	0.05	0.01	0.57	0.14	0.12	0.02	0.03
LOI	2.08	5.49	8.71	4.66	5.61	5.75	6.05	7.67	9.16	1.22	4.89	6.29	7.60	2.48	3.53	0.91	1.55	1.64	1.64	4.31	5.06	5.09	5.63	6.65	6.98	3.62	3.74	4.02
Total	101.3	102.7	101.6	101.5	106.0	100.9	98.7	101.5	99.0	99.7	100.4	99.4	100.6	100.6	102.0	102.3	100.7	102.4	101.5	101.1	99.5	100.7	100.8	98.0	99.9	101.4	103.0	101.2
Ba	23222	501	918	3565	571	1404	114	278	720	931	3893	3701	740	407	396	521	1254	975	981	103	113	66	593	499	574	580	1661	1020
Rb	54	68	188	161	230	214	63	117	80	318	165	103	136	141	94	111	329	301	467	42	74	65	121	96	151	188	325	260
Sr	599	150	9	68	22	22	19	14	47	98	61	64	25	170	451	71	64	192	43	122	119	124	205	304	507	39	45	28
Y	3	58	2	1	6	5	13	10	10	3	1	6	1	45	141	14	2	5	0	71	60	107	3	31	4	183	1	3
Zr	191	293	121	61	65	73	148	123	80	161	87	91	96	183	445	240	87	292	138	195	172	205	99	97	136	318	303	94
Nb	34	78	56	60	56	2	16	41	0	81	1	27	10	56	46	0	63	14	35	40	15	24	22	2	6	113	106	31
Pb	1	1	437	267	157	43	898	288	232	1	110	179	7496	1	37	1	1	11	1	116	139	261	2	30	1	10	60	56
Zn	468	162	103	4464	25	43	288	31062	36	13	93	60	76	45	80	29	4	14	9	170	149	263	103	59	103	598	59	77
Cu	394	717	26	275	122	97	2693	545	35	14	88	43	71	6	72	3	26	34	51	120	61	101	107	25	3	18	2	142
Ni	29	8	2	18	6	17	5	2	5	8	17	14	12	3	3	8	4	8	4	31	40	43	32	20	11	7	1	10
V	30	116	189	80	99	119	46	43	123	15	85	92	134	4	8	3	15	65	8	158	217	117	329	256	325	40	1	52
Cr	315	128	238	232	379	255	152	186	218	125	277	235	245	26	115	364	160	118	133	201	184	171	329	244	297	52	62	113
Co	1	29	34	19	6	8	24	4	5	1	21	22	24	0	15	20	2	1	3	26	32	42	53	33	65	21	9	29
As	45	7	176	348	1399	625	65	179	479	3	506	1113	400	16	28	17	3	12	24	5	13	57	28	2	14	10	33	139
S	5838	1954	5928	30733	75853	39738	0	45813	88983	206	0	0	0	5	1239	808	1790	10	106	0	0	0	82	70	116	5125	311	1780
Ti/Zr	4	71	74	108	103	91	51	51	82	8	77	79	39	7	8	4	6	18	10	42	39	25	129	102	97	29	5	10

Las dacitas presentan un contenido medio en SiO_2 (52.95%) intermedio entre las lavas y los sill máficos de esta formación estudiados por Bruhn et al. (1978). A pesar de que las muestras de Arroyo Rojo presentan contenidos muy bajos en CaO y altos en Na_2O, y concentraciones de elementos traza, exceptuando el Sr, más elevadas que estos dos tipos de manifestaciones ígneas básicas su geoquímica es más afín a la de las lavas máficas. Esta consideración coincide con las observaciones de campo, ausencia de relaciones de corte y pérdida de espesor lateral, que pudieran sustentar un origen de dique o sill para las dacitas.

El diagrama AFM de Irvine y Baragar (1971) muestra una afinidad calcoalcalina para las riolitas, metariolitas, lavas y dacitas, e intermedio para las tobas vítreas, brechas, tobas cristalinas e ignimbritas (Fig.5.5.5). Esta característica es coincidente con el hecho de que el depósito de las rocas de esta formación, se produjo durante el rifting de corteza continental asociado a una zona de subducción o borde pasivo, y que posteriormente generaría una cuenca marginal de tras-arco.

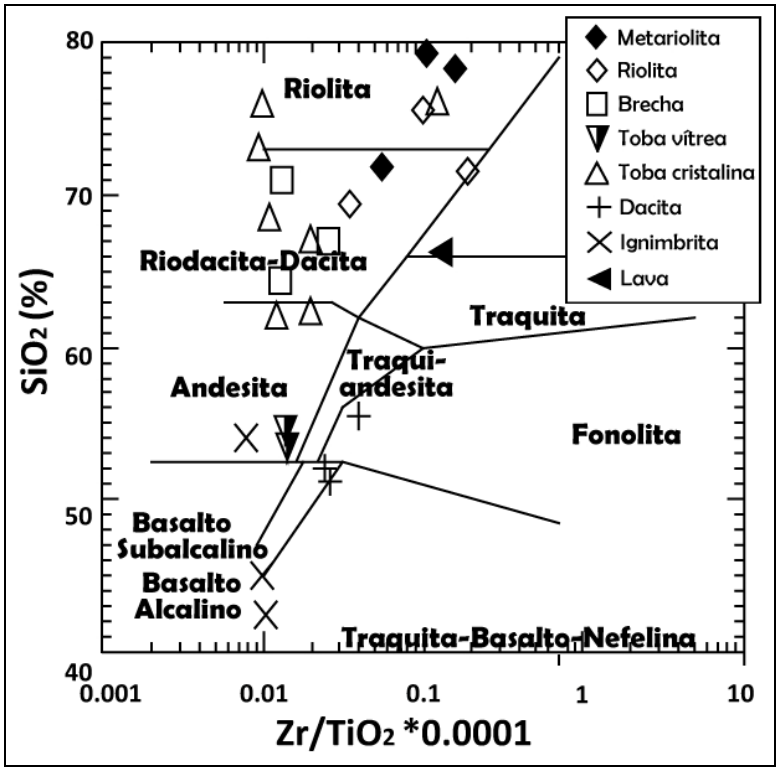


Fig.5.5.4. Clasificación de las rocas volcánicas seleccionadas según el diagrama SiO_2 frente a Zr/TiO_2 x 0.0001 de Winchester y Floyd (1977).

Esta tendencia sigue la línea de lo observado por Uliana et al. (1985), que observaron la influencia de corteza continental en el rifting previo a la apertura del Atlántico Sur responsable de la apertura de la cuenca marginal de tras-arco Rocas Verdes. En el diagrama Na_2O+K_2O frente al SiO_2 de Irvine y Baragar (1971) se

observa el carácter subalcalino de la mayoría de las rocas del depósito, exceptuando las más básicas (ignimbritas y dacitas), que presentan un carácter intermedio, que coincide con las observaciones de Storey y Alabaster (1991) para las riolitas de la Formación Tobífera (Fig.5.5.6).

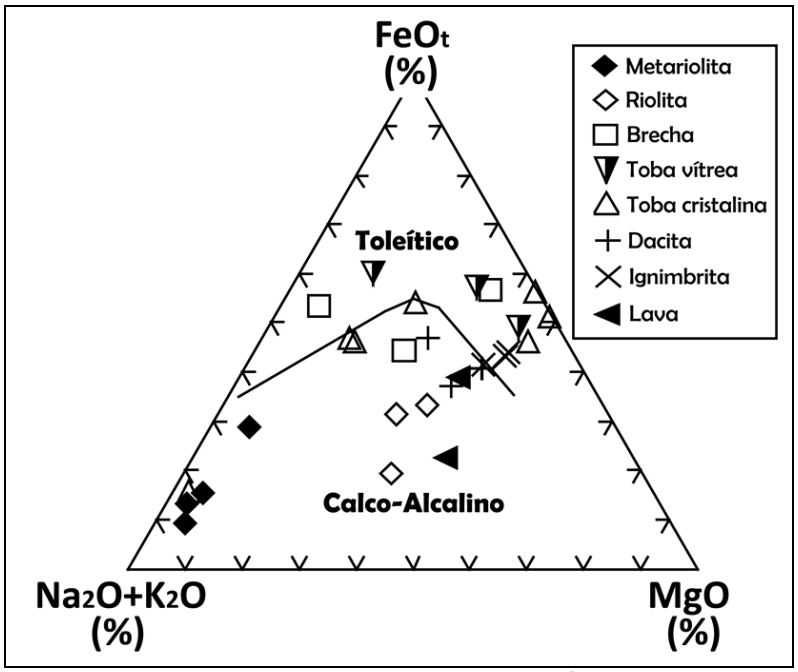


Fig.5.5.5. Diagrama triangular AFM de discriminación de afinidad geoquímica toleítica y calcoalcalina según Irvine y Baragar (1971).

Se ha utilizado el diagrama de Wood (1980) para discriminar el ambiente geotectónico, y aunque se observan dos grupos genéticamente relacionados, todos los análisis caen dentro del campo de las rocas de arco volcánico (Fig.5.5.7.A). La clasificación de las muestras seleccionadas muestra, que salvo la brecha, el resto de rocas pueden tener un origen común, quizás a partir del mismo magma (Fig.5.5.7.B).

La composición riolítica y riodacítica mayoritaria de las rocas del depósito requiere también la utilización del diagrama de caracterización tectónica del granito de Nb frente a Y de Pearce y Norry (1979), en el que se observa también que el grueso de las muestras analizadas cae en el campo del arco volcánico y sinorogénico (Fig.5.5.8.A). Las rocas ácidas seleccionadas se han representado en el diagrama de discriminación tectónica de Pearce et al., (1984), para discernir estos dos últimos ambientes. Se observa que las muestras, al igual que en las clasificaciones precedentes, se sitúan en el campo del arco volcánico (Fig.5.5.8.B). Este ambiente de formación coincide con el que diversos autores dan para esta formación, rift volcano-tectónico marino profundo desarrollado en una zona de tras-arco y que corresponde al estado embrionario de la

cuenca marginal "Rocas Verdes" (Hanson y Wilson 1991; Biddle et al. 1996; Galeazzi, 1996).

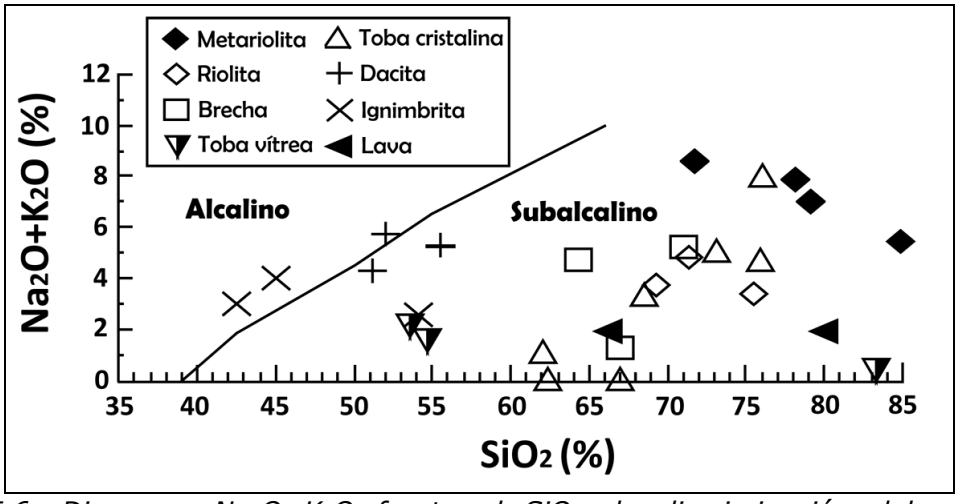


Fig.5.5.6. Diagrama Na_2O+K_2O frente al SiO_2 de discriminación del carácter alcalino-subalcalino de Irvine y Baragar (1971).

Los espectros de tierras raras (REE) de las rocas seleccionadas se han normalizado a la composición del condrito Leedey (Masuda, et al., 1973), uno de los más utilizados en el estudio de las rocas de la Cordillera Andina. Los espectros de las rocas ácidas e intermedias seleccionadas presentan un patrón de distribución similar con fraccionamientos importantes para los LREE. Sin embargo, difieren en los espectros de los HREE que muestra un fraccionamiento prácticamente nulo para las rocas dacíticas y un fraccionamiento mayor para las rocas riolíticas (Fig.5.5.9.A). Estas últimas presentan una alta relación Ce/Yb, característica de rocas calcoalcalinas (Jakes y Gill, 1970), que refrenda la clasificación de Irvine y Baragar (1971) para estas rocas, y que también observó Bruhn et al., (1978) para las rocas de esta formación. La coincidencia de estas últimas con el patrón de las rocas volcánicas de Taupo (Nueva Zelanda) (Ewart et al., 1968) le llevó a sugerir un origen por fusión parcial de corteza continental.

Las rocas dacíticas presentan una baja relación Ce/Yb concordante con los datos de Bruhn et al. (1978) para las lavas máficas de la Formación Tobífera y de la Formación Hardy, con tendencia de calcoalcalina a intermedia y relación con el arco volcánico. El espectro de REE normalizado de la brecha riolítica muestra una tendencia totalmente diferente, con una fuerte anomalía positiva del Eu, que sugiere un origen distinto para este tipo de roca, y que coincide con lo observado en los diagramas de discriminación tectónica. La presencia de esta gran anomalía positiva indica un origen hidrotermal para la brecha (Gale et al., 1997), que concuerda con la presencia de sulfuros diseminados en la matriz de esta roca.

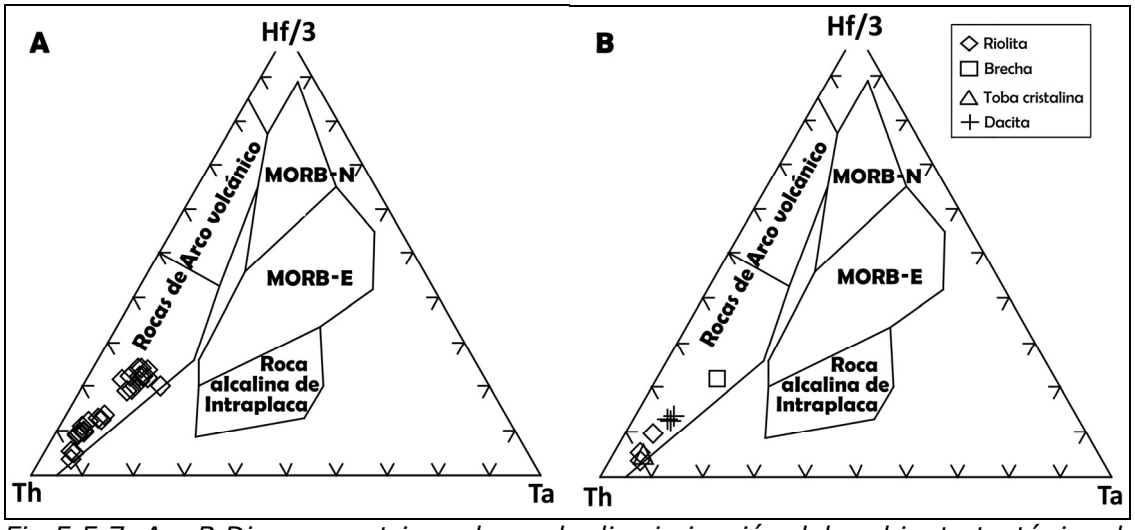


Fig.5.5.7. A y B Diagramas triangulares de discriminación del ambiente tectónico de Wood (1980).

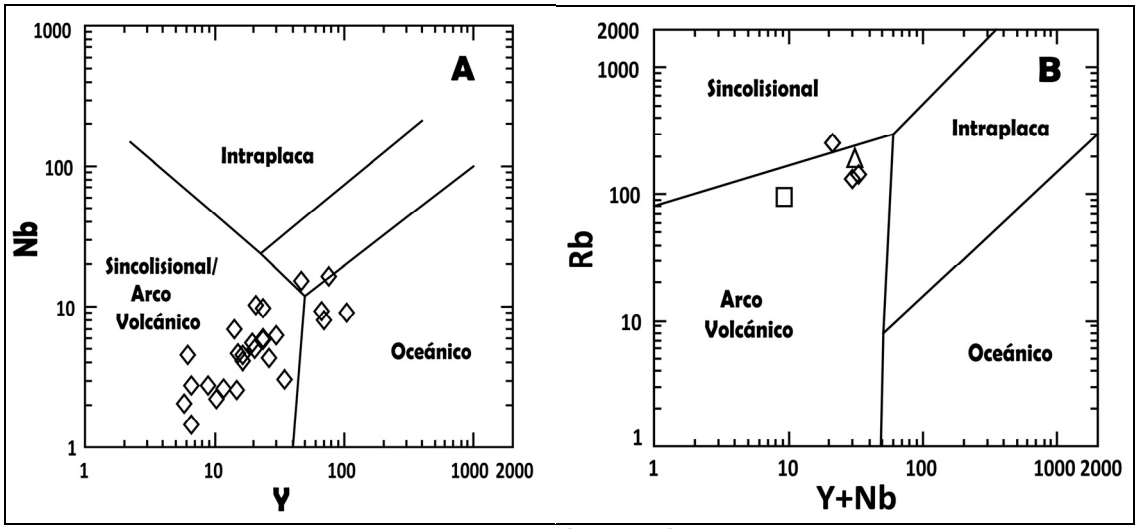


Fig.5.5.8. A. Diagrama de caracterización tectónica de Pearce et al. (1984). B. Diagrama de caracterización tectónica de Pearce y Norry (1979).

La normalización de los elementos traza al MORB (Pearce, 1983), muestran un comportamiento de los HFS similar para todas las rocas del depósito con fuertes anomalías positivas del Th y Zr, y anomalía negativa del Hf (Fig.5.5.9.B). Las rocas ácidas (riolitas, tobas y brechas) presentan un enriquecimiento general de los elementos litófilos, salvo el Sr que está muy empobrecido tanto en ellas como en las rocas más básicas, las cuales presentan una importante anomalía negativa de Rb y Ba, que las caracteriza. Estos patrones difieren bastante de lo observado por Winter (2001) para los magmas del margen activo de la zona volcánica sur (SVZ) de Chile-Argentina, asimilables a magmas derivados del manto litosférico subyacente a la corteza oceánica. Sin embargo, la presencia de una gran anomalía positiva en Zr está relacionada con una alta participación de fusión parcial en detrimento de la cristalización fraccionada como observaron Caroff et al. (1997) y Chalot-Prat (2005), para rocas

básicas toleíticas, que aunque no es exactamente nuestro caso la coincidencia de estos valores en muestras ácidas y más básicas tanto calcoalcalinas como intermedias, permite su uso. Esta característica es coincidente con el origen por fusión parcial o anatexia de corteza continental para esta formación dado por Nelson et al. (1980).

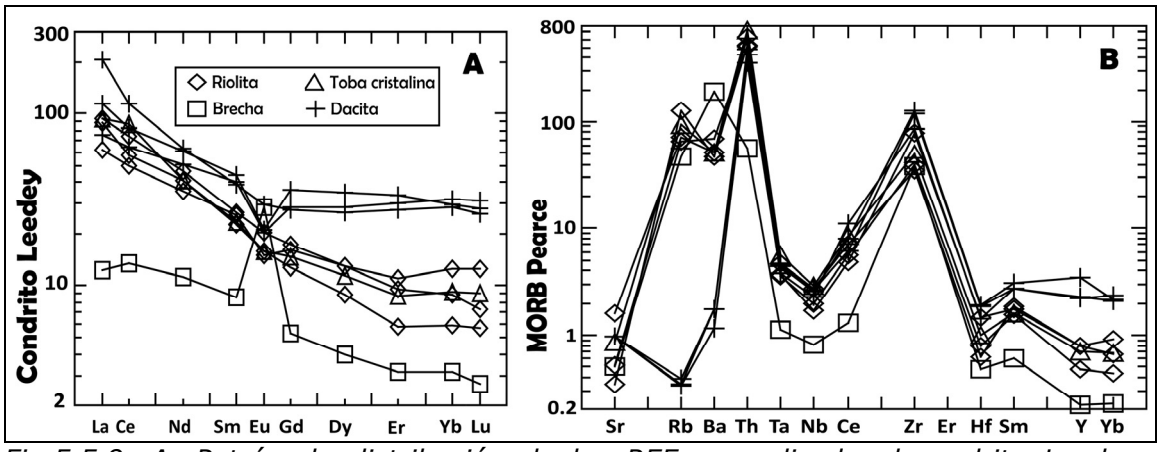


Fig.5.5.9. A. Patrón de distribución de los REE normalizado al condrito Leedey (Masuda et al., 1973). B. Pauta de elementos traza normalizados al MORB (Pearce, 1983).

Atendiendo a los criterios utilizados por Betucci et al. (2001) para la caracterización del ambiente tectónico de una secuencia volcanosedimentaria afectada por un metamorfismo de facies esquistos verdes bajo a anfibolita y una alteración hidrotermal importante, condiciones muy similares a las de la Formación Lemaire en el depósito de Arroyo Rojo, el empobrecimiento general en HFS, especialmente en Nb y Ta, el enriquecimiento en LREE con relaciones de Ce/Yb >3 para todas las muestras con respecto al MORB, y bajas relaciones de Ti/Zr (Tabla.5.5.3 y Fig.5.5.9), sustentan el origen en un ambiente de estadio inicial de cuenca de tras-arco para la misma. Esta afirmación coincide con la proporcionada por los diagramas de caracterización tectónica que señalan un ambiente de arco como origen de las rocas, y con la correspondencia del volcanismo riolítico submarino jurásico con un depósito de rift volcano-tectónico marino profundo, de un estado embrionario de cuenca marginal de trasarco "Rocas Verdes" (Hanson y Wilson 1991; Biddle et al. 1996; Galeazzi, 1996). Este ambiente tectónico es compatible con el hecho de que el magmatismo generado se deba a la fusión parcial de corteza continental adelgazada bajo un régimen de importante flujo térmico (Bruhn, 1978; Cole, 1984), que podría estar relacionado con la pluma mantélica de Bouvet ubicada en la unión entre los cratones africano y antártico, responsable del inicio del *rifting* jurásico que daría lugar a la apertura del Atlántico Sur y al desarrollo de la provincia riolítica de Chon Aike (Kay et al., 1989; Pankhurst y Rapela, 1995), en la que la Formación Lemaire está incluida.

Los datos aquí expuestos amparan un modelo de origen para el magmatismo de la Formación Lemaire mixto con influencia del arco magmático asociado a la subducción en el margen pacífico de Gondwana, e influencia de una pluma mantélica que generó el rifting dando lugar a fusión parcial de la corteza continental. Este modelo mixto es también defendido por otros autores como Storey y Alabaster (1991) y Pankhurst et al. (1998).

5.6 CONCLUSIONES

El depósito de Arroyo Rojo se halla encajado en una secuencia volcánica y volcanoclástica, perteneciente a la Formación Lemaire que comprende de muro a techo; riolitas, dacitas, ignimbritas, tobas vítreas y vesiculares, y tobas cristalinas, y que yace bajo andesitas hialoclásticas de la Formación Yahgán. Los lentejones de sulfuros masivos se alojan, preferentemente a favor de tobas cristalinas, o en el contacto de estas, con tobas vítreas, y en relación a niveles de brechas tobíferas. Los rasgos estructurales primarios de la serie, como la estratificación, se han preservado en los contactos entre litologías, sin embargo la mayoría de las texturas volcánicas primarias han sido obliteradas por los procesos de alteración hidrotermal y metamorfismo dinámico acontecidos en el depósito. La acción de este último ha dado lugar al desarrollo de milonitas y ultramilonitas, en las que no es posible diferenciar el protolito original de la roca, y metariolitas, que presentan evidencias que permiten su clasificación como rocas ígneas.

Las huellas de estos dos procesos quedan patentes en la mineralogía de la roca, que es en su mayoría de origen secundario, conservándose solo como vestigios de su origen magmático los fenocristales y fenoclastos de cuarzo y feldespato potásico de riolitas y tobas, y la gran mayoría de fenocristales, microfenocristales y matriz de albita de dacitas, y, ocasionalmente fenoclastos de albita de algunas tobas. Las relaciones texturales del resto de minerales constituyentes de las rocas ponen de manifiesto un origen secundario para la clorita, sericita, titanita, clinozoisita, carbonato, y parte del cuarzo y feldespato sódico presente en las rocas, respondiendo a procesos de metamorfismo y/o alteración, que se discutirán en capítulos posteriores.

El estudio de la composición química de los feldespatos revela la existencia de reemplazamiento del feldespato potásico por albita, que apoya el carácter secundario de parte de esta última. La clasificación de las micas, según Monier et al. (1985), corrobora un origen diferente al magmático para la sericita presente en el depósito. La

composición química de micas blancas y cloritas muestra en general valores de Fe+Mg a.p.f.u. muy altos, con aumento del contenido en Mg en las proximidades de los sulfuros masivos, y valores intermedios para cloritas y micas procedentes de la alteración del vidrio y feldespato potásico respectivamente. Se observa en ambas la presencia de una población de valores más apartados de la tendencia general con alto contenido en Fe para la clorita y en Na para la sericita, que podrían tener un origen diferente a los anteriores, y que podría estar relacionado con un origen metamórfico o de alteración regional. El análisis de titanitas y clinozoisitas no presenta variaciones composicionales significativas, aunque ambos minerales son especialmente ricos en Fe, y pueden alcanzar hasta un 3% y un 7%, respectivamente.

La selección de muestras alejadas del núcleo mineralizado, y de la banda de milonitización permite clasificar según Winchester y Floyd (1977), las riolitas y tobas del depósito como riolitas a riodacitas, mostrando para las dacitas, tobas vítreas e ignimbritas una composición más básica de la inferida petrográficamente, andesítica, para las dos primeras y basáltica, para las segundas. La afinidad geoquímica de las rocas varía de calcoalcalina a intermedia entre las riolitas, metariolitas, lavas y dacitas, y las tobas e ignimbritas (Irvine y Baragar, 1971), mostrando la mayoría de ellas un carácter subalcalino exceptuando dacitas e ignimbritas de carácter intermedio.

El ambiente geotectónico de formación de la serie corresponde a un arco volcánico, según las clasificaciones de Woods (1980) y Pearce et al. (1984), y el patrón de distribución de los REE y elementos traza, indican un ambiente de estadio inicial de cuenca de tras-arco (Betucci et al., 2001). El origen de los magmas es según los datos de geoquímica de trazas y REE, diferente para rocas ácidas riolíticas y más básicas dacíticas, y proviene fundamentalmente de la fusión parcial por anatexia de corteza continental. Estos datos sugieren un modelo mixto de origen para el magmatismo de la Formación Lemaire con influencia de arco magmático y de fusión parcial de la corteza continental asociada al rifting.

6. Mineralogía y geoquímica de la mena

6. Mineralogía y geoquímica de la mena

6.1 INTRODUCCIÓN

Los depósitos VMS como el de Arroyo Rojo se definen según Lydon (1996) como yacimientos de sulfuros metálicos y estructura masiva, cuyos minerales más característicos son además de la pirita, calcopirita y esfalerita, y que se forman sobre o inmediatamente por debajo del fondo oceánico mediante exhalación de fluidos hidrotermales, en un contexto geológico dominado por la presencia generalizada de rocas volcánicas.

Los yacimientos tipo VMS suponen la mayor fuente de suministro de cobre, zinc, plomo, plata y oro del mundo, llegando a alcanzar los depósitos individuales entre 0.1 y 10 millones de toneladas de mena combinada Cu+Zn+Pb con una ley <10% (Sangster, 1971; Lydon 1988). Las reservas mundiales se estiman en 4000 Mt con 1.5% de Cu, 3% de Zn, 1% de Pb, 50 g/t de Ag y 0.5 g/t Au (Mosier et al., 1983). Las principales provincias de sulfuros masivos del mundo, en cuanto a dimensiones y leyes, son la Faja Pirítica Ibérica (FPI), Canadá, Australia, Urales, Japón y Noruega, y sus características fundamentales han sido descritas por numerosos autores que han sentado las bases para la definición de este tipo de yacimientos (Sangster, 1972; Hutchison, 1973 y 1980; Lambert y Sato, 1974; Solomon, 1976, Sangster y Scott, 1976; Gilmour ,1976; Klau y Large, 1980, Finlow-Bates, 1980, Franklin et al., 1981, Ohmoto y Skinner, 1983; Urabe et al., 1983; Stanton, 1986 y 1991; Lydon, 1984, 1988 y 1996; Franklin, 1986 y 1993, Large, 1992 y 2001a; Ohmoto, 1996; Almodóvar et al., 1998; Misra, 2000; Sánchez-España et al., 2000 y 2003; Gemmell y Hermann, 2001; Franklin et al., 2005 y referencias allí citadas, Tornos, 2006; Tornos y Heinrich, 2008, Tornos et al., 2008, entre otros).

Los depósitos VMS pueden encontrarse en un amplio rango de ambientes tectónicos, siempre dentro de cinturones volcánicos de origen submarino, con edades comprendidas entre el Arcaico y el Terciario. Dentro de estos cinturones se encuentran agrupados en el tiempo en función de su relación con los centros volcánicos y muchos de ellos aparecen asociados a un horizonte concreto de la secuencia estratigráfica. Se consideran análogos antiguos de las acumulaciones de sulfuros existentes en la actualidad cerca de focos hidrotermales (*black smokers*), en zonas de encajante volcánico, y su localización sigue un control topográfico y estructural (Misra, 2000).

La mineralización está constituida por cuerpos lenticulares de sulfuros polimetálicos (Fe-Cu-Zn±Pb) con más de un 60% de mineralización masiva, carácter estratoligado, contactos netos con las rocas de caja y gradacionales con las rocas de muro (Sangster y Scott, 1976; Lydon, 1988). En la base presentan un cuerpo discordante con mena diseminada (*stockwork*), infrayacente a la mineralización masiva, e incluido en un cuerpo con morfología de pipa de rocas de alteración hidrotermal (Lydon, 1988; Franklin, 1993). Estas rocas de muro presentan un patrón de alteración clorítica a sericítica de zonas internas a externas, y una zonación lateral y vertical de Cu (calcopirita) a Zn (esfalerita) y Pb (galena), con sulfuros de hierro (pirita y/o pirrotita) asociados, presentes en todas las zonas, llegando a formar en ocasiones facies separadas en los márgenes del depósito. A techo, son frecuentes los depósitos de exhalitas, formados por precipitación química en el fondo marino durante los últimos estadios de la alteración hidrotermal, los cuales se encuentran coronando la mena masiva y en los flancos laterales, con sedimentos silíceos ricos en hierro, y en ocasiones en manganeso (Lydon, 1988; Misra, 2000) (Fig.6.6.1).

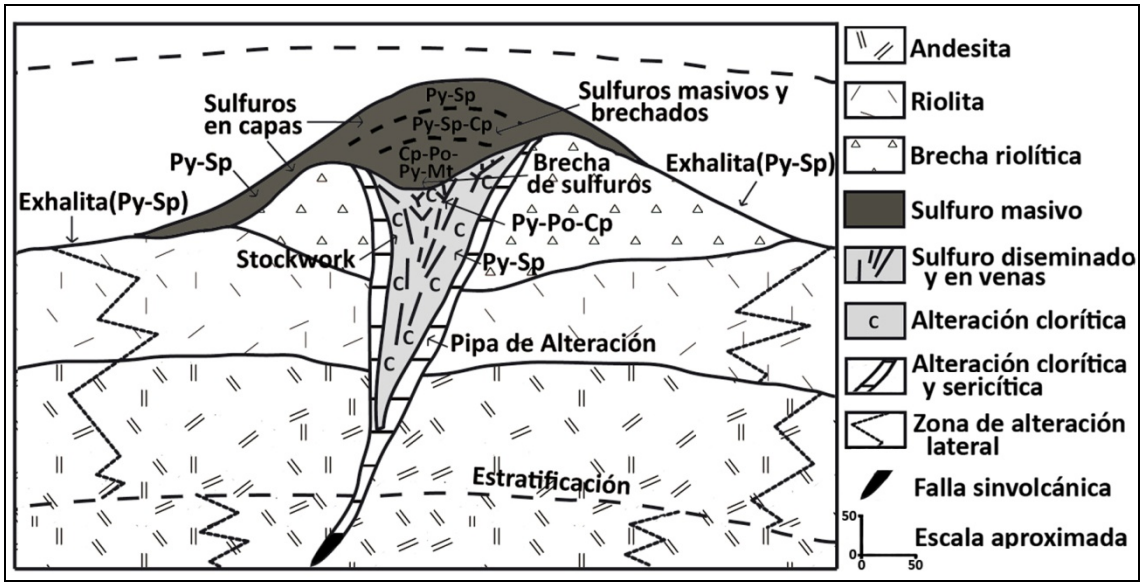


Fig.6.1.1. Esquema general de un depósito de sulfuros masivos tipo Noranda (Franklin, 1993).

La clasificación de este tipo de depósitos puede hacerse en función de diversos criterios, como la composición de la mena, litología del encajante o ambiente tectónico. Franklin (1993) los dividió en dos grupos atendiendo al criterio composicional expresado como (Zn/(Zn+Pb)), diferenciando depósitos Zn-Cu, depósitos Cu-Pb-Zn y depósitos Pb-Zn (Fig.6.1.2). Los primeros encajan en rocas volcánicas máficas y son abundantes en los cinturones de edades arcaicas y proterozoicas inferiores. Presentan abundantes sulfatos asociados, yeso, anhidrita y barita, una baja relación Au/Ag y altos

valores $\delta^{34}S$. Estos depósitos pueden a su vez ser divididos en 4 grupos en función del tipo de encajante: tipo Noranda, encajados en rocas volcánicas máficas-félsicas; tipo Mattabi, similares a los anteriores pero enriquecidos en Pb; tipo Chipre, encajados en rocas ofiolíticas y tipo Besshi encajados en sedimentos dentro de terrenos volcánicos. Dentro de los depósitos de Zn-Pb-Cu se incluirían los de tipo Kuroko encajados en secuencias volcánicas félsicas de edad predominantemente Fanerozoica.

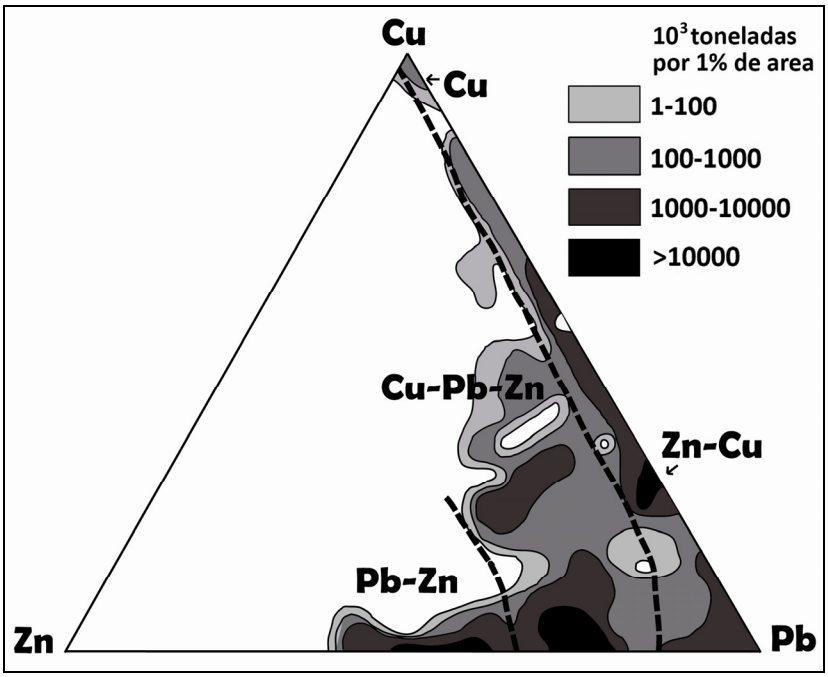


Fig.6.1.2. Diagrama ternario Cu-Pb-Zn, con la representación de la composición de 800 depósitos VMS en miles de toneladas por 1% de área. La línea discontinua separa los depósito de tipo Cu-Zn de los de tipo Cu-Pb-Zn y Pb-Zn (Franklin, 1993).

Se admite que estos depósitos de sulfuros se han formado en el fondo marino por la acción de fluidos hidrotermales en las proximidades de focos de descarga, tratándose en este caso de depósitos VMS proximales. Por su parte, los depósitos VMS distales incluyen acumulaciones de sulfuros alejadas de los focos hidrotermales, que suelen estar empobrecidos en Cu y ser predominantemente piríticos, carecen de zonación metálica y de alteración hidrotermal en la zona de muro, y encajan fundamentalmente en secuencias volcano-sedimentarias (Large, 1977; Plimer, 1978). La zona del stockwork representa el principal conducto de alimentación de los flujos hidrotermales a través de la secuencia volcánica, mientras que las lentes de sulfuros masivos representan acumulaciones exhalativas en el fondo marino próximas a los focos de descarga.

6.2 ANTECEDENTES

Las primeras referencias sobre la existencia de sulfuros masivos en Tierra del Fuego se relacionan con la explotación de una pequeña mina subterránea, Mina Beatriz, por los habitantes de la ciudad de Ushuaia, que tuvo lugar hacia los años 60. Zubía et al. (1989) realizaron una primera descripción mineralógica e interpretación metalogénica inicial de este pequeño depósito. Ametrano y Paar (1996 a y b) publicaron datos concretos sobre la composición química de los sulfuros, destacando la presencia de cobaltita en este depósito. Por su parte, Acevedo y Radoszta (1987) hicieron un primer inventario de las zonas piríticas existentes en el margen sur de la isla de Tierra del Fuego.

Durante los últimos 30 años varias compañías mineras han mostrado interés por el potencial minero de la Cordillera Fueguina (Aguilar - St. Joe, 1970-72, 1980-82; Noranda, 1994-96; Yamana-Polimet, 1995-96; Westmin, 1996-97). Las prospecciones de estas sociedades tenían como objetivo localizar depósitos de sulfuros masivos volcanogénicos de metales base en dos áreas concretas: las Sierras de Sorondo y de Alvear.

En los años noventa, la empresa Yamana Resources Inc., en asociación con Noranda y más tarde con Westmin, operaron sucesivamente en el proyecto Fin del Mundo, realizando importantes labores de prospección en las sierras mencionadas anteriormente. Los resultados de estas investigaciones se plasmaron en el trabajo de Broili (2000), que pone de manifiesto la importancia relativa de este distrito minero, considerado el más austral del mundo.

Concretamente según Yamana Resources (1998) se reconocieron varias zonas portadoras de mineralización, las cuales fueron exploradas mediante sondeos, realizándose 14 en tres depósitos (Arroyo Rojo, Sargent y Lago Guanaco). En la Tabla 6.2.1 se recogen las leyes de los 5 sondeos que presentaban mayores concentraciones de metales base, 3 perforados en Arroyo Rojo y 2 en Sargent, y los resultados de superficie del depósito de Lago Guanaco.

En el 2003 la empresa minera Tenke elaboró una memoria de datos y resultados geológicos, geoquímicos y geofísicos con el propósito de evaluar el potencial económico de los VMS de esta región y con el fin de identificar otros modelos posibles de mineralización, como depósitos asociados a intrusiones alcalinas relacionadas con la zona de subducción a lo largo de la placa Sudamericana. En esta zona las unidades de origen volcano-sedimentario subacuosas-subaéreas Jurásico-Cretácicas han sido

plegadas y cabalgadas hacia el Norte y afectadas por un conjunto de esfuerzos horizontales terciarios.

	Potencia (m)	Cu (%)	Pb (%)	Zn (%)	Ag (ppb)	Au (ppb)
Arroyo Rojo	18.6	1	1.4	3	80	26
Arroyo Rojo	1.80	0.10	11.60	5.60	50	51
Arroyo Rojo	15.4	0.3	0.90	2.30	90	13
Sargent	0.3	1	10	27.5	277(g/t)	-
Sargent	12.7	0.8	0.2	-	-	-
Lago Guanaco	Superf.	3	11.3	22.6	147(g/t)	-

Tabla. 6.2.1. Leyes y concentraciones de los elementos metálicos en los sondeos realizados en el cinturón Río Encajonado de Tierra del Fuego (Broilli, 2000).

A partir de los trabajos de la empresa Tenke, se ha llevado a cabo una revisión de la anomalía regional en oro para descubrir una posible relación entre las concentraciones de este mineral en los sectores litorales y los depósitos de sulfuros masivos relacionados con una intrusión alcalina existentes.

En la actualidad esta compañía, basándose en estudios de labores mineras abandonadas y comparándolos con los resultados de la base de datos del Gobierno de Tierra del Fuego, ha obtenido 9 licencias de exploración en la región que ocupan una superficie aproximada de 30000 Ha, y cubren los puntos con potencial interés económico y mineralógico.

Trabajos previos sobre los depósitos VMS de la Cordillera Fueguina, y sobre Arroyo Rojo en concreto han sido realizados por Ametrano et al. (1999), Acevedo et al. (2005) y Biel et al. (2010).

6.3 DESCRIPCIÓN DEL CUERPO MINERALIZADO

Los sulfuros masivos volcanogénicos de Arroyo Rojo están localizados dentro del cinturón mineralizado Río Encajonado-Río Hambre, extensión mineralizada que ocupa una superficie aproximadamente superior a 250000 m^2, y se sitúan en el lado sur de un valle glaciar colgado de dirección ONO. La zona donde se realizaron los sondeos y que es objeto de este trabajo se encuentra en el sector noroeste del depósito y abarca una superficie de 76000 m^2.

En general los sulfuros masivos encajan dentro de tobas cristalinas, en el contacto de éstas con tobas vítreas o en tobas vítreas, y localmente están relacionados con cuerpos brechoides (Fig.6.3.1). Este último fenómeno también ha sido observado en otros depósitos VMS australianos como Hellyer y Que River (Waters y Wallace, 1992).

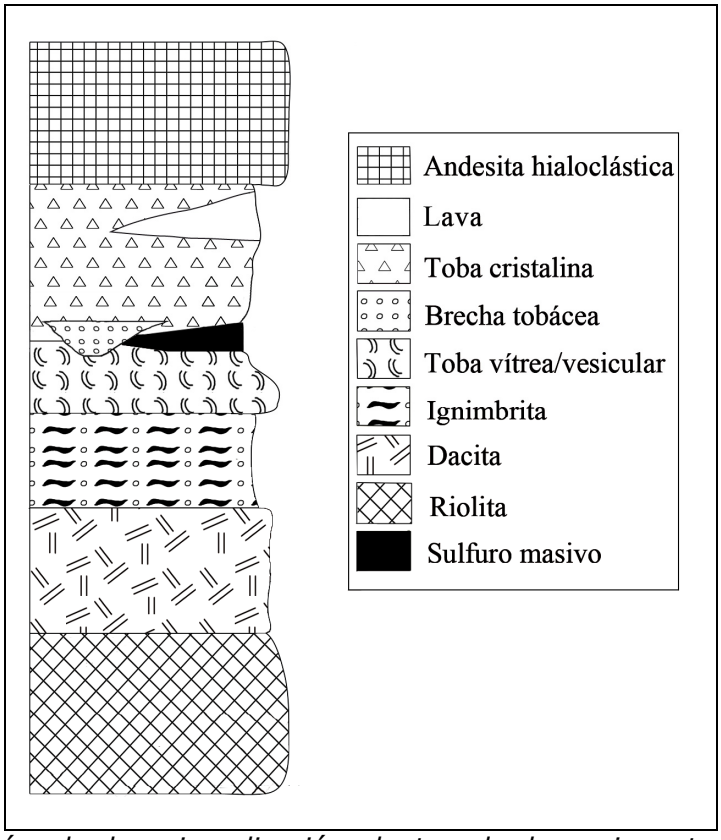


Fig.6.3.1. Situación de la mineralización dentro de la serie estratigráfica del depósito de Arroyo Rojo.

El depósito presenta en superficie una morfología lenticular, y está constituido por una lente masiva-semimasiva que varía de 1.5 a 4 m de espesor con una traza que puede seguirse a lo largo de 250 m. La deformación, evidenciada por la presencia de estructuras de *pinch and swell*, divide el cuerpo mineralizado en dos lentejones, denominados Oeste y Este (Fig.6.3.2 y 6.3.3). No se han observado estructuras de *mounds* en el afloramiento, típicas de los VMS tipo Kuroko, y que se pueden observar en depósitos VMS a nivel mundial como San Telmo, San Miguel y Peña de hierro en la FPI (Sánchez-España, 2000), o los depósitos australianos de Mount Chalmers y Hellyer (Large, 1992). Sin embargo hay numerosos ejemplos de depósitos de este tipo que en la literatura reciente han sido descritos con ausencia de este tipo de estructuras como Bathurst Mining Camp en los depósitos canadienses (Solomon, 2008), Feitais y Tharsis en la FPI (Inverno et al., 2008; Tornos et al., 2008), o Rosebery, Woodlawn y Wilga en los depósitos australianos (Large, 1992).

La mineralogía metálica constituida fundamentalmente por pirita y esfalerita y, en menor medida, galena, calcopirita y trazas de pirrotita, tetraedrita y bournonita, y arsenopirita, es muy similar a la encontrada en los depósitos mencionados anteriormente.

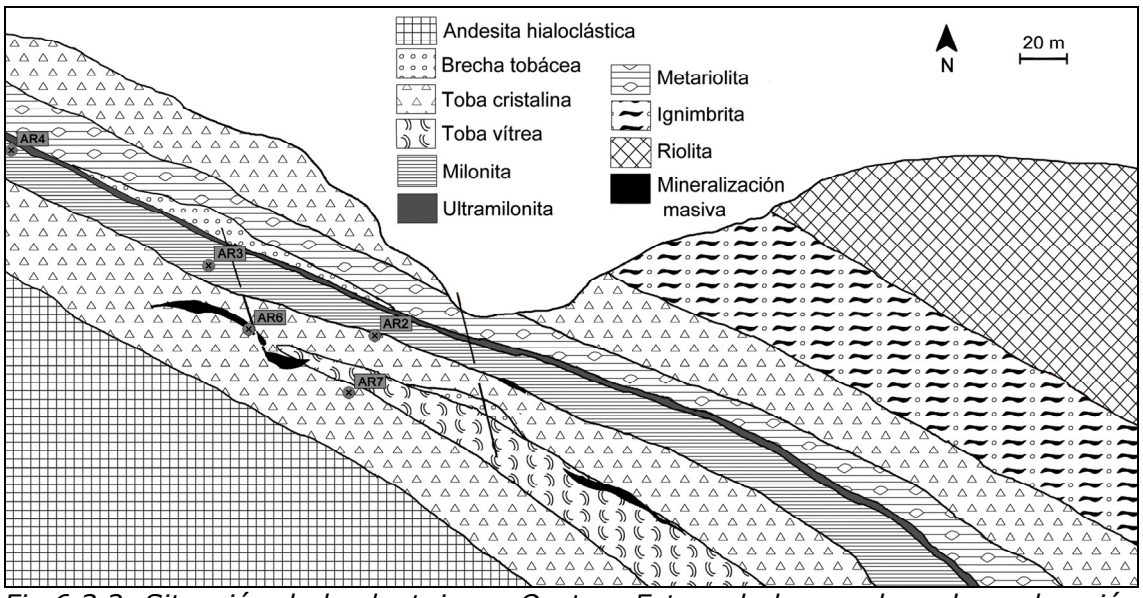


Fig.6.3.2. Situación de los lentejones Oeste y Este y de los sondeos de exploración en el depósito de Arroyo Rojo.

La distribución de la mineralización en el depósito de superficie es, de muro a techo, la siguiente:

(1) Mineralización exclusivamente pirítica en el muro, que se dispone en forma de granos aislados diseminados en la matriz volcánica. Localmente, la milonitización da lugar a deformación y recristalización a pirita de grano más fino.

(2) 5 m por debajo de la base del sulfuro masivo en las zonas oeste y este se han identificado venas de sulfuros o *stringer*. Se trata de venas de cuarzo de tamaño mm a cm con pirita y esfalerita subordinada y rara calcopirita y galena, que son paralelas a la foliación regional (Fig.6.3.4). Este tipo de disposición en los *stringers* ha sido también observada en el depósito de Hellyer (Gemmel y Large, 1992); sin embargo, está orientación puede deberse, en parte, a la deformación sufrida en el depósito, consecuencia de la tectónica andina, como apunta Inverno et al. (2008) para el depósito de Feitas en la FPI. Las venas de cuarzo-sulfuros bien desarrolladas en las zonas más bajas coalescen formando lateralmente una cubierta métrica de encajante silicificado.

(3) En la base del cuerpo mineralizado se observa una estrecha zona de 0.5 m de espesor aproximado de esfalerita masiva con pirita diseminada (Fig.6.3.5).

(4) Estratigráficamente por encima, la mineralización de sulfuros está dominada por esfalerita y pirita, que aparecen en una alternancia de capas decimétricas masivas con intervalos de bandeados composicionales de un espesor similar. El bandeado composicional ocurre como una alternancia de escala milimétrico-centimétrica de

pirita de grano fino y capas ricas en esfalerita marrón-rojiza (Fig.6.3.6). En muchas zonas, las capas son paralelas a la foliación regional y son el resultado probable de la deformación, aunque se han preservado caracteres primarios en algunos lugares. Las capas masivas consisten en esfalerita marrón-rojiza, y pirita, principalmente en forma de porfidoblastos irregulares de tamaño centimétrico, con cantidades menores de calcopirita y galena. Localmente, se han reconocido venillas de cuarzo y nódulos tipo *augen*. En la parte superior de la lente disminuye la abundancia de esfalerita y se incrementa el contenido en calcopirita, que aparece formando un bandeado composicional con pirita, interrumpido por el *boudinage* de los porfidoblastos de esfalerita.





Fig.6.3.3. Lentejón Oeste mineralizado, en su zona de máximo espesor. Fig.6.3.4. Stringer constituido por vetas centimétricas de cuarzo paralelas a la foliación regional, con esfalerita y pirita subordinada.

La disposición de la mineralización en profundidad, inferida a partir de los sondeos, muestra una asociación mineral diferente, con un desarrollo mayor y una morfología también lenticular. El cuerpo lenticular presenta en conjunto una relación de aspecto alta, con un espesor variable entre 2 y 70 m., que lateralmente puede seguirse al menos 400 m., y está constituido por mena masiva, semimasiva y bandeados, a distintos niveles, intercalada con zonas de *stringer* y localmente brechas de sulfuros y mena diseminada (Fig.6.3.7). Este modelo es asimilable al de lentes apiladas (*stacked lenses-style*) propuesto por Large (1992) o *stacked* propuesto por Gifkins et al. (2005), para los depósitos australianos de Que River, Woodlawn y Thalanga, o el canadiense de Millenbach (Simmons, 1973), respectivamente. De muro a techo encontramos:

(1) Mineralización diseminada en el muro del encajante, que se extiende desde profundidades de 150 m en las zonas de menor espesor de la lente, y de 70 m en las zonas centrales con espesores máximos del lentejón, hasta la base de la lente masiva. La mineralización está constituida por pirita y esfalerita en el centro que

pasa en los laterales a ser exclusivamente pirítica. En la base se aloja un bandeado de pirita y esfalerita, que incrementa su contenido en galena hacia las zonas centrales, y localmente se han observado vetas de cuarzo con pirita y esfalerita con algo de galena en zonas centrales.

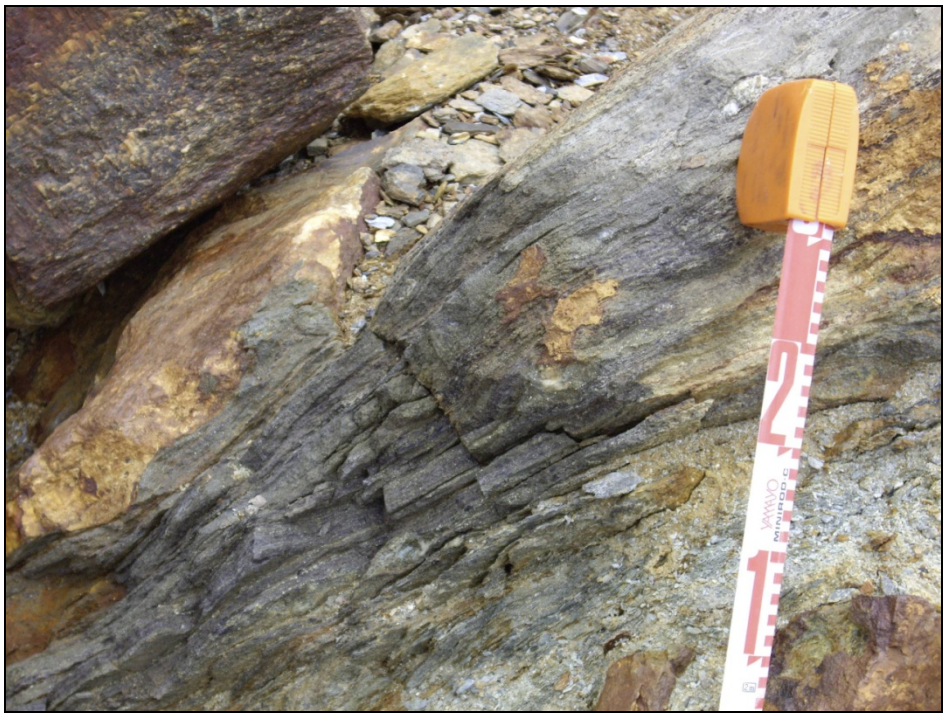


Fig.6.3.5. Base del cuerpo mineralizado constituida por una zona de 0.5 m. de espesor de esfalerita masiva con pirita diseminada.



Fig.6.3.6. Alternancia decimétrica de capas masivas con bandeados composicionales de escala milimétrica a centimétrica de esfalerita y pirita.

En el sondeo AR6 a unos 300 m de profundidad se ha encontrado una paragénesis mineral distinta constituida por pirrotita masiva a semimasiva con pirita mayoritariamente framboidal y poliframboidal diseminada y escasa calcopirita, encajada en una roca dacítica, en la que la deformación y la alteración hidrotermal están prácticamente ausentes.

(2) El cuerpo mineralizado principal se dispone en capas masivas y semimasivas, y bandeados masivos-semimasivos, con zonas de *stringer* y brechas intercaladas, y alguna zona de mineralización diseminada aislada.

Las capas masivas corresponden a pirita y esfalerita de grano fino, con cantidades menores de calcopirita y galena, y las capas semimasivas a pirita de grano fino diseminada que se agrupa en bandas, en las terminaciones laterales de la lente. Los bandeados semimasivos, corresponden a bandas esfalerita y pirita de grano fino, y los masivos están constituidos por granos de pirita de gran tamaño y en general morfología irregular sobre un bandeado de esfalerita con calcopirita y galena asociadas. El contenido en calcopirita es mayor en las zonas centrales y basales de la lente y disminuye hacia el techo, donde la galena pasa a ser más abundante, aunque se han observado en las zonas basales algunos niveles de galena masiva. Esta zonación lateral y vertical observada en capas y bandeados masivos-semimasivos, es similar a la descrita en gran parte de los depósitos VMS mundiales (Franklin, 1993; Lydon, 1988; Large, 1992), si bien en el depósito de Arroyo Rojo, no está muy bien desarrollada, ni definida. En nuestro caso, llama la atención el alto contenido en esfalerita en detrimento de la calcopirita, que aunque es más abundante en las zonas centrales, no llega a formar niveles masivos, monominerálicos, como si ocurre con pirita, esfalerita y galena. Este fenómeno también ha sido observado en otros depósitos de la FPI como San Dionisio en Río Tinto (García Palomero, 1990), Aguas Teñidas Este (Pons et al., 1999) y Feitais (Dawson et al., 2001)

El *stringer*, encajado en rocas volcánicas, está constituido por vetas de cuarzo de tamaño milimétrico, que no forman redes muy densas, y sulfuros diseminados en ellas. La mineralización presenta también una zonación lateral, estando constituida exclusivamente por pirita en los bordes del depósito, pasando a pirita y esfalerita en zonas intermedias, y con pirita, esfalerita, y menores cantidades de calcopirita y galena en las zonas centrales.

Dentro de las brechas se pueden distinguir dos tipos; brechas constituidas por clastos de sulfuros, esfalerita y calcopirita, cementadas por cuarzo, pirita y galena, que son muy escasas, y

brechas de clastos volcánicos, cementadas por cuarzo con sulfuros, pirita mayoritariamente y algo de esfalerita aunque en la zona central de la lente también se ha observado galena.

(3) Por encima de la lente masiva se extiende la mineralización diseminada constituida por pirita y esfalerita. Los últimos metros del muro del depósito (10-20 m.) corresponden a mineralización de pirita diseminada.

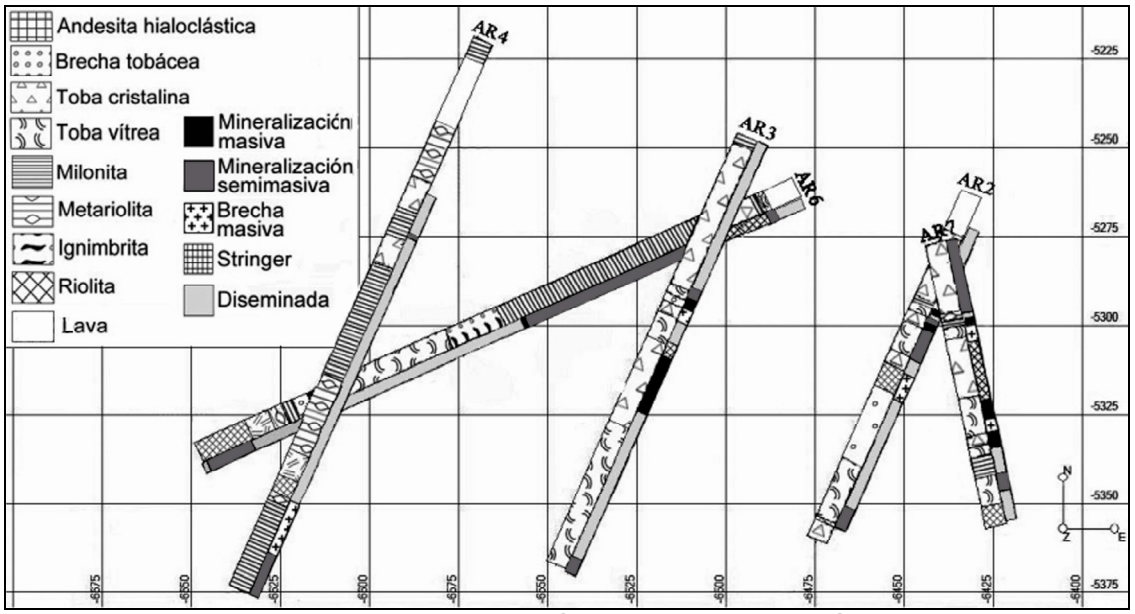


Fig.6.3.7. Vista en planta de la distribución de la mineralización en profundidad y su relación con la litología.

6.4 ESTILOS DE MINERALIZACIÓN

En el yacimiento de Arrojo Rojo no se ha identificado la zona de alimentación o stockwork característica de los depósitos de tipo Kuroko, aunque sí se han observado zonas aisladas de *stringer* o de brechas cementadas por cuarzo y sulfuros. La presencia de facies brechoides y de *stringer* es predominante en la base de la mineralización, mientras que las facies masivas y semimasivas lo son en las zonas medias y superiores. La mineralización diseminada se extiende por todo el depósito siendo mayoritaria a muro y techo de la serie encajante.

La morfología del depósito en profundidad da pie a la interpretación del mismo no como una única lente mineralizada independiente, sino constituida por múltiples lentes mineralizadas separadas por rocas de composiciones riolíticas con mineralización diseminada y *stringer*, como se describe en el apartado anterior. Según Acevedo et al. (2005), estas lentes podrían representar diferentes horizontes exhalativos o, por el contrario, ser el resultado

de un elemento estructural de repetición como puede ser un plegamiento o un desmembramiento estructural.

Las lentes mineralizadas son paralelas o subparalelas a la foliación regional, producto de la deformación a la que han sido sometidos o bien muestran un bandeado de origen primario que forma un pequeño ángulo con la foliación regional.

Estas observaciones han llevado a Biel et al. (2010) a interpretar este depósito como un posible *brine pool*.

6.5 ASOCIACIÓN MINERAL

La mineralogía del depósito de Arroyo Rojo está constituida fundamentalmente por pirita y esfalerita, con cantidades menores de galena y calcopirita, y trazas de pirrotita, arsenopirita, tetraedrita y bournonita. Tal y como se ha descrito en el apartado anterior, esta asociación mineral se distribuye en facies diseminadas, masivas y bandeadas, brechoides y de *stringer*. A continuación, se describe la paragénesis mineral correspondiente a cada una de estas facies y sus relaciones texturales.

6.5.1 Facies diseminadas

La pirita es el mineral preponderante en este tipo de depósito, formando facies exclusivamente piríticas en el techo y laterales del mismo, aumentando el contenido en esfalerita en las zonas más próximas a la mineralización masiva.

La pirita se presenta en forma de cristales individuales (10 µm - 30 µm) preferentemente framboidales, y en menor medida euhedrales, y en forma de agregados (100 µm) framboidales, y, en menor medida, subeuhedrales, diseminados en una matriz volcánica.

Sin embargo, las muestras que han sufrido una milonitización más intensa presentan cristales de pirita idiomorfos a alotriomorfos, fracturados, de tamaño entre 300 y 1000 µm, así como cristales de tamaño medio (20 µm) con una elongación preferente subparalela a la dirección de la foliación y cristales idiomorfos-subidiomorfos a framboidales de grano entre 2.5 y 40 µm diseminados en la matriz milonítica. En los cristales de menor tamaño se han observado sombras de presión de cuarzo. Las grietas y fracturas de los grandes granos de pirita están rellenas de ganga y sulfuros más dúctiles.

También se han identificado estructuras *atoll* y agregados de gran tamaño (300-800 µm) de morfología irregular, framboidal, o radial,

formados por cristales individuales idiomorfos a alotriomorfos de pirita.

La esfalerita se presenta en granos individuales de tamaño grueso (300 µm - mm) que presentan sombras de presión de cuarzo fibroso. La textura *chalcopyrite disease* está prácticamente ausente excepto en algún grano aislado.

6.5.2 Facies masivas, semimasivas y bandeadas

La mineralización en esta facies está constituida fundamentalmente por cristales alotriomorfos-subidiomorfos de pirita que pueden llegar a alcanzar tamaño milimétrico, en un bandeado o matriz de esfalerita de grano más fino con cantidades menores de calcopirita y galena, encajados en una matriz volcánica más o menos milonitizada y parcial o totalmente recristalizada, siendo la sulfosal predominante la tetraedrita, localmente con algo de bournonita.

En las facies masivas, la pirita es el sulfuro más abundante y se presenta en forma de granos irregulares de gran tamaño (600 µm - 2mm) en una matriz de esfalerita de grano fino, con calcopirita y galena asociadas. Estos grandes cristales presentan abundantes fracturas, con una orientación preferente, rellenas de calcopirita, galena y en menor medida esfalerita y ganga. La fracturación en ocasiones es importante y llegando a formar zonas de flujo cataclástico en las que pueden llegar a distinguirse granos individuales de pirita de unas 20 µm. La esfalerita muestra inclusiones de calcopirita formando la típica textura *chalcopyrite disease*. La galena es paragenéticamente posterior a la esfalerita, y se dispone rellenando fracturas en este mineral y cementando los cristales de pirita.

En las facies semimasivas, la tipología de la pirita es muy variable y se dispone tanto en láminas, como diseminada en la matriz volcánica. La morfología de los cristales varía de euhedral a framboidal con un amplio rango de estados intermedios. Se presenta en grandes cristales (600 µm a 1000 µm) de morfología euhedral a anhedral con numerosas fracturas, cristales subeuhedrales a framboidales de tamaño inferior a 60 µm, cristales idio-subidiomorfos de tamaño medio-fino (10-40 µm) y agregados irregulares de cristales de gran tamaño (400-1000 µm) con abundantes estructuras framboidales y *atoll*. La esfalerita se presenta como cemento de los granos de pirita fracturados o diseminada en la ganga.

En el caso del sondeo AR6, a más de 300 m de profundidad, la mineralización semimasiva está constituida por pirrotita con algo de pirita en granos framboidales o poliframboidales, y en menor medida, euhedrales, de grano fino (40 µm) y escasa calcopirita, alojados en

una matriz volcánica de composición ligeramente más básica, dacítica, sin apenas deformación y/o alteración hidrotermal.

Por su parte, los bandeados están constituidos por cristales euhedrales-subeuhedrales de pirita de tamaño medio-grueso (400-800 μm), y en menor medida cristales idiomorfos (60 μm) y framboidales (30 μm), diseminados en un bandeado de esfalerita masiva con calcopirita y galena, y cantidades variables de ganga (cuarzo, clorita y moscovita). La esfalerita muestra inclusiones de calcopirita, pero no están dispuestas siguiendo el patrón de la textura *chalcopyrite disease.* Calcopirita y galena son paragenéticamente posteriores a esfalerita. Los grandes cristales de pirita euhedral aparecen intensamente fracturados, formando zonas de flujo cataclástico. Independientemente del tamaño, los cristales de pirita presentan abundantes sombras de presión de clorita y, en menor proporción, de micas.

6.5.3 Facies brechoides y de *stringer*

Las facies brechoides presentan una mineralización, constituida fundamentalmente por pirita con algo de esfalerita, diseminada en el cemento cuarcítico de una brecha tobácea. La pirita en cristales individuales presenta dos poblaciones principales: una, con un tamaño aproximado de 10 μm y la otra, de unas 100 μm. Los agregados de pirita presentan una amplia variabilidad de tamaños desde 300 μm a rangos milimétricos. La morfología de los cristales de pirita es fundamentalmente euhedral y subeuhedral y, en menor medida, framboidal. Se han reconocido sombras de presión constituidas por micas blancas, cuarzo y en menor proporción clorita en cristales individuales y agregados de pirita. Ocasionalmente, se observan brechas constituidas por clastos de sulfuros de tamaño medio-grueso (500 μm a tamaño milimétrico) de esfalerita y calcopirita, cementados por cuarzo, pirita y galena.

Las facies de *stringer* presentan cristales individuales de pirita idiomorfos a subidiomorfos de tamaños comprendidos entre 10 μm y 100 μm y agregados de cristales con una amplia variabilidad de tamaños, desde 300 μm a rangos milimétricos, incluidos en vetas de cuarzo o diseminados en la roca volcánica, y granos de esfalerita que pueden alcanzar tamaños milimétricos dentro de las vetas. Cantidades variables de galena reemplazan localmente zonas de las venas de cuarzo.

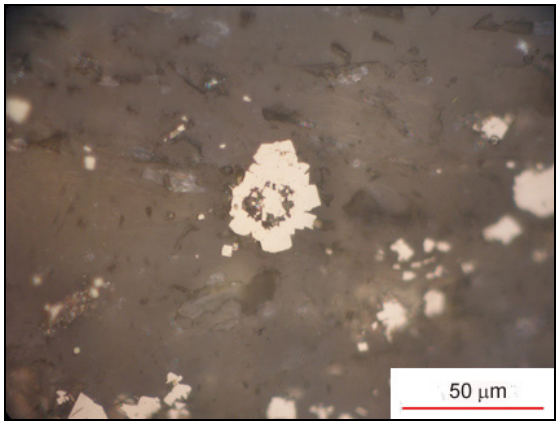
6.6 PETROGRAFÍA

6.6.1 Texturas primarias, diagenéticas e hidrotermales.

A primera vista, la pirita framboidal es la única evidencia reconocible del depósito primario de sulfuro masivo (Fig.6.6.1). Sin embargo, el ataque ácido de cristales euhedrales y anhedrales individuales y agregados de pirita ha revelado la existencia de numerosos recrecimientos sobre núcleos relictos framboidales (Fig.6.6.2) y coloformes (Fig.6.6.3), que indican un depósito temprano o sinsedimentario, e idiomorfos (Fig.6.6.4), que indican una formación más tardía fruto de la diagénesis o reemplazamiento hidrotermal del depósito primario. Algunos granos euhedrales muestran una zonación de crecimiento, generalmente mal desarrollada, formada por una distribución concéntrica de las inclusiones (Fig.6.6.5), que es indicativa también de este tipo de génesis. Según England y Ostwald (1993), los cristales diseminados de pirita euhedral serían el estadio final de la evolución de la pirita framboidal bajo condiciones diagenéticas, como demuestran los recrecimientos de pirita euhedral sobre agregados framboidales. En nuestro estudio se han observado fases intermedias entre estos estados inicial y final como son texturas de tipo *atoll* (Fig.6.6.1), que podrían sustentar esta teoría. El ataque con ácido nítrico ha permitido identificar también que la mayoría de los agregados framboidales son poliframboidales (Love, 1971) (Fig.6.6.6) o agregados de grupos de cristales de pirita radiales. Durante el depósito hidrotermal y/o la diagénesis se produjo la obliteración de las texturas primarias, formando cristales idiomorfos de pirita de hasta 200 μm.

Esfalerita, calcopirita, pirrotita y galena son minerales menos competentes que la pirita y en consecuencia, sus microestructuras de crecimiento están casi totalmente obliteradas debido a la deformación y recristalización que ha sufrido la mena (Frater, 1985a).

A pesar de ello, en la esfalerita de grano grueso se han conservado abundantes maclas de crecimiento (Frater, 1985b) (Fig.6.6.7). Estas maclas laminares se caracterizan por su anchura y baja densidad, que permite diferenciarlas de las maclas de deformación, y se desarrollan de forma oblicua a las inclusiones de calcopirita.



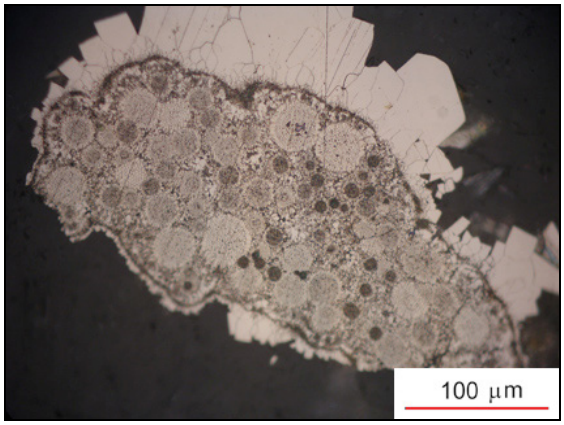
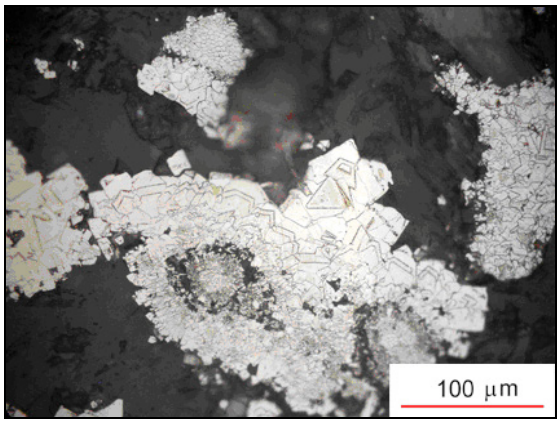


Fig.6.6.1. Pirita framboidal y estructura en atoll diseminada en ganga. Fig.6.6.2. Recrecimiento de pirita subidiomorfa radial sobre núcleos framboidales y poliframboidales.



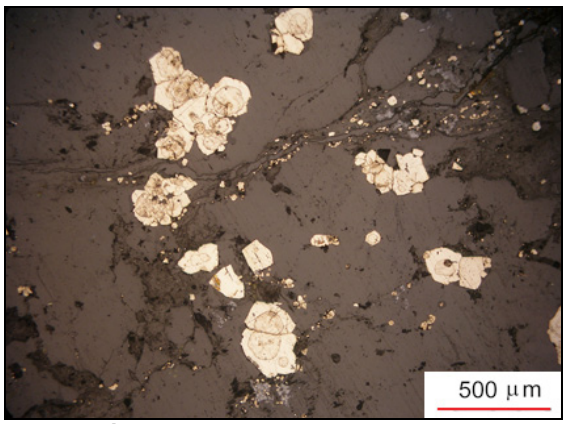
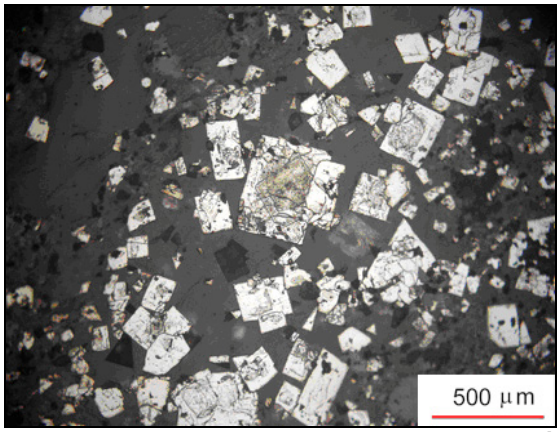


Fig.6.6.3. Recrecimiento coloforme sobre núcleos framboidales. Fig.6.6.4. Recrecimientos idio-subidiomórficos sobre núcleos piritoédricos.



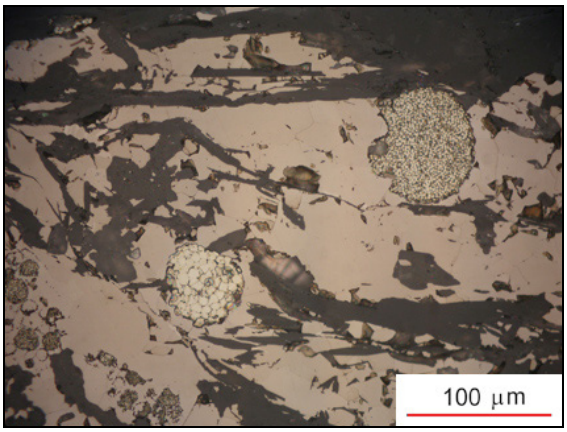


Fig.6.6.5. Cristales de pirita con zonación de crecimiento. Fig.6.6.6. Poliframboides constituidos por cristales individuales idiomorfos, y framboides de menor tamaño sobre pirrotita masiva.

El ataque ácido de calcopirita muestra un débil desarrollo de anchas maclas subparalelas que según Cox y Etheridge (1984) se interpretarían como maclas de crecimiento (Fig.6.6.8).

La pirrotita masiva asociada a abundantes piritas framboidales, parece tener un origen sinsedimentario (Fig.6.6.6). Se han reconocido dos tipos de pirrotita, una mayoritaria de color más oscuro, y otra más clara que parece tener un origen secundario, ya que aparece siguiendo fracturas e irregularidades (Fig.6.6.23). Según Ramdhor (1980), el tipo de exsolución más común que podría explicar esto, sería la de troilita con pirrotita intermedia producto de la desestabilización a 150º de la pirrotita hexagonal, la variedad estable a alta temperatura. El componente de color más claro sería troilita de acuerdo con Carpenter y Desborough (1964).

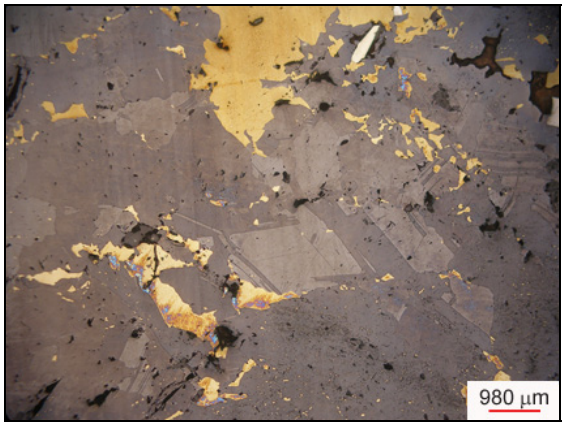




Fig.6.6.7. Maclas de crecimiento en esfalerita oblicuas a las inclusiones de calcopirita. Fig.6.6.8. Maclas de crecimiento en calcopirita.

La galena no ha mostrado ningún signo visible de depósito primario. Ni siquiera tras el ataque con ácido se han identificado texturas primarias.

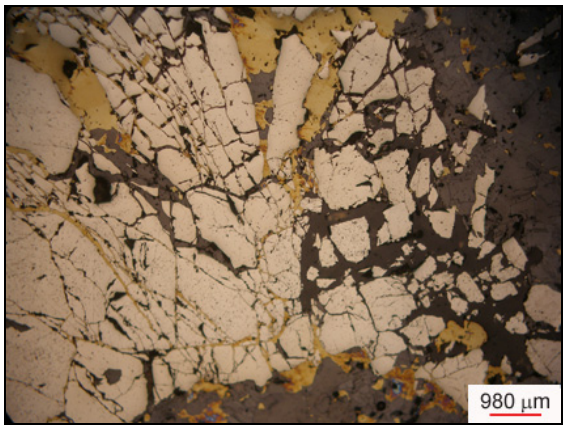
6.6.2 Texturas de deformación.

La deformación frágil muestra un mayor desarrollo en pirita, en la cual, debido a su naturaleza refractaria y su dureza, es el mecanismo de deformación dominante en la mayoría de las menas deformadas naturalmente (Vokes, 1969).

Los granos de pirita de mayor tamaño, presentan en su mayoría microfracturas alineadas según una orientación preferente o distribuidas de forma aleatoria, y rellenas por inyección plástica de las fases minerales más dúctiles como son esfalerita, calcopirita, galena y ganga (Fig.6.6.9), como también observaron Pesquera y Velasco (1993) en el distrito SEDEX de Arditurri. En áreas de intensa deformación frágil llega a generarse una importante reducción del tamaño de grano, desarrollándose zonas de flujo cataclástico, típica textura de cizalla frágil, en las que se pueden distinguir cristales individuales de pirita de 20 µm de tamaño. La rigidez de los porfidoclastos de pirita se pone también de manifiesto por la presencia de zonas abrigadas con cristales fibrosos de clorita y moscovita, principalmente (Fig.6.6.10).

La esfalerita a pesar de tener una naturaleza más dúctil muestra en los granos individuales de gran tamaño, diseminados en ganga, zonas abrigadas de cuarzo fibroso fundamentalmente, que permite diferenciarlas de las de la pirita (Fig.6.6.11).

Se han observado granos de pirita elongados paralelos a la foliación en las facies más milonitizadas del depósito (Fig.6.6.12). Según Cook et al. (1993), esto es debido a mecanismos de presión-disolución, muy comunes en bandeados predominantemente cloríticos y biotíticos. Para este autor, los cristales de pirita euhedrales son los hábitos más comunes dentro de facies de alteración clorítica metamorfizada; sin embargo, los hábitos de crecimiento son, con frecuencia, tabulares, reflejando la anisotropía del campo de esfuerzo y las tasas de difusión en la dirección paralela a la foliación normal (Cook et al., 1993).



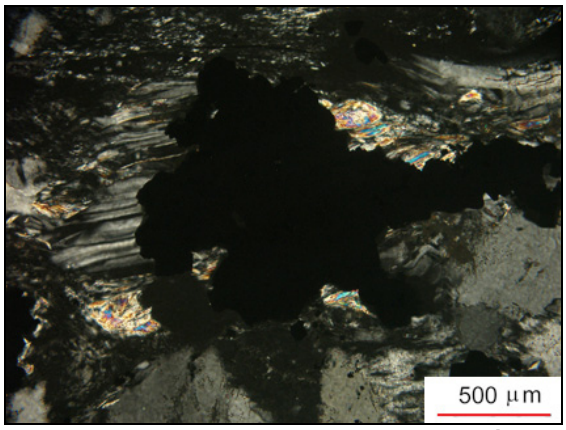
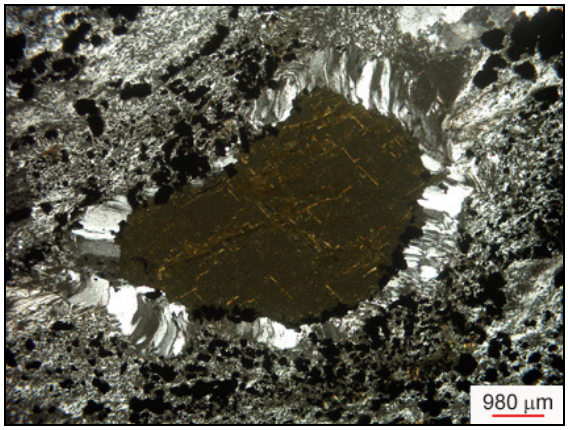


Fig.6.6.9. Pirita con fracturas orientadas, y desarrollo de flujo cataclástico incipiente. Fig.6.6.10. Zonas abrigadas constituidas por fibras de clorita y micas en un agregado de pirita.



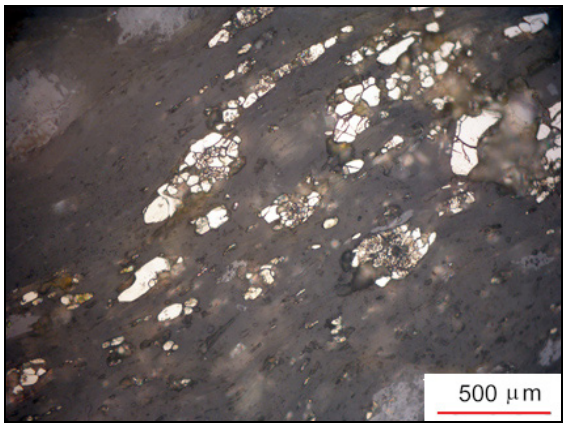


Fig.6.6.11. Zonas abrigadas de cuarzo fibroso en un grano de esfalerita. Fig.6.6.12. Granos de pirita elongados, orientados paralelamente a la milonitización.

La presión-disolución es un mecanismo importante en la deformación metamórfica de la pirita (Pesquera y Velasco, 1993); en el depósito de Arroyo Rojo está también representada por la

presencia de indentación y contactos de grano suturados. Este mecanismo es posiblemente también el responsable de los delicados recrecimientos sobre núcleos de texturas primarias relictas en pirita de grano fino, citadas anteriormente (McClay y Ellis 1983, 1984; Brill, 1989a).

Todas estas observaciones están de acuerdo con las ideas de McClay y Ellis (1984), que citaron la presión-disolución y el flujo cataclástico como los mecanismos mayoritarios de deformación en pirita bajo condiciones de metamorfismo de bajo grado.

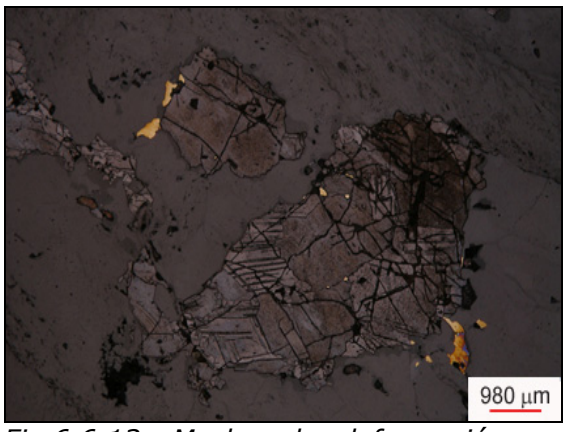
Las texturas de deformación dúctil están representadas en esfalerita y calcopirita por la existencia de numerosas maclas de deformación. La presencia de dislocaciones planares, que en ocasiones van acompañadas del desarrollo de subgranos, es una constante en los minerales mencionados, aunque también se han observado en pirita y galena.

El ataque ácido de los granos de esfalerita de mayor tamaño ha revelado la existencia de maclas de deformación estrechas y de morfología cuneiforme similares a las descritas por Richards (1966) (Fig.6.6.13). Por su parte, el ataque de la calcopirita ha dado lugar a la aparición de abundantes bordes de grano y de subgrano con formas elongadas, que muestran una cierta orientación, (Fig.6.6.14) y de algunas maclas lamelares de deformación (Pesquera y Velasco, 1993) (Fig.6.6.15).

La pirita muestra también evidentes signos de ductilidad de acuerdo con los criterios de Pesquera y Velasco (1993) y Brown y McClay (1993). Las dislocaciones planares en la pirita están representadas por el alineamiento de *pits* atacados, formando bordes de subgrano, que indican una poligonización incipiente similar a la descrita por estos últimos autores (Fig.6.6.16). Los granos individuales de esfalerita muestran una orientación preferente de las dislocaciones planares formando una red de baja densidad, que presenta un desarrollo mucho menor que el descrito por Frater (1984), en la que la ausencia de subgranos es una constante (Fig.6.6.17). La disposición de los *pits* de ataque, describe planos de dislocación, los cuales están prácticamente ausentes en esfalerita con inclusiones de calcopirita (*chalcopyrite disease*) donde el maclado es el mecanismo de deformación predominante.

La galena muestra el comportamiento más dúctil de la asociación de sulfuros, verificando los datos de deformación experimental por deslizamiento obtenidos por Clark et al. (1977), entre otros. Su baja dureza es responsable de la obliteración de sus microstructuras primarias y su escasa resistencia al ataque ácido. Sin embargo, en algunas áreas es reconocible el desarrollo de abundantes

dislocaciones planares en galena (Fig.6.6.18), que indican una incipiente recristalización granoblástica, en contraste con las observaciones de Brill (1989a) quién citó las texturas de recristalización y recuperación en detrimento de las de *slip* como evidencias de deslizamiento en este mineral.



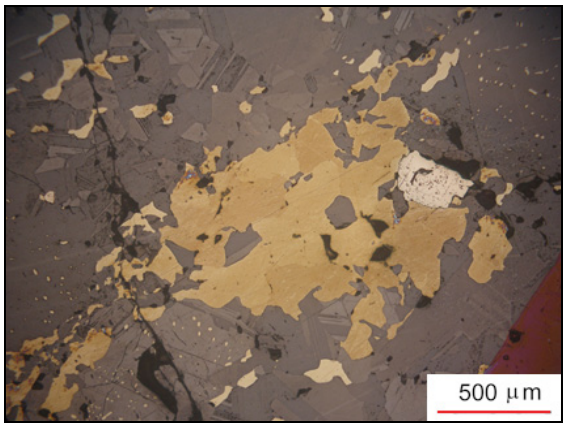
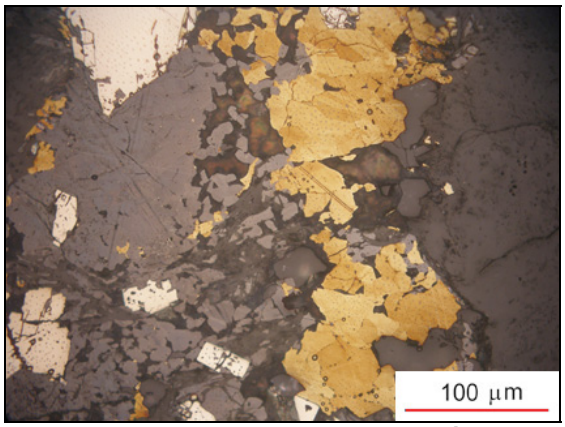


Fig.6.6.13. Maclas de deformación en granos de esfalerita con ausencia de inclusiones de calcopirita. Fig.6.6.14. Bordes de subgrano en calcopirita con cierta orientación.



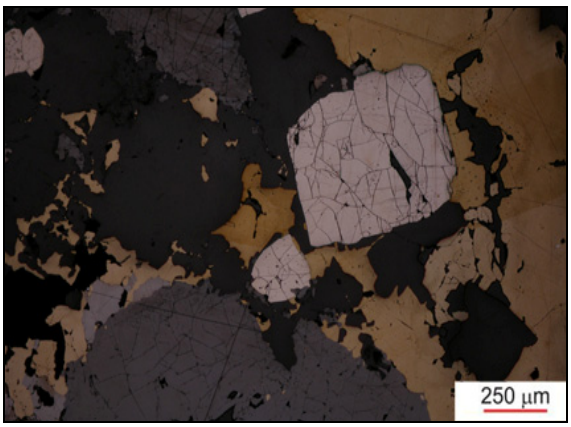
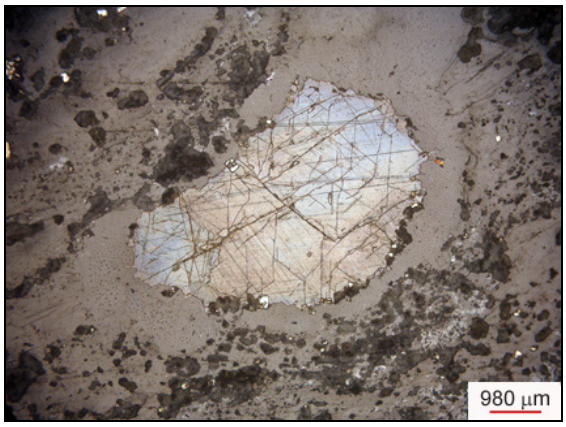


Fig.6.6.15. Maclas de deformación y bordes de subgrano orientados en calcopirita masiva. Fig.6.6.16. Dislocaciones orientadas en un cristal idiomorfo de pirita.



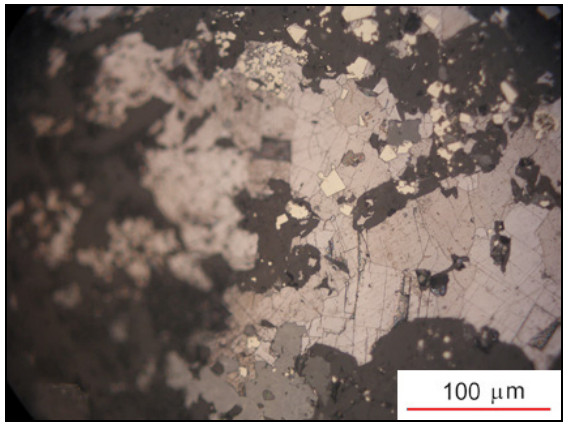


Fig.6.6.17. Desarrollo de una densa red de dislocaciones en un grano de esfalerita de gran tamaño. Fig.6.6.18. Desarrollo de dislocaciones planares en galena masiva.

6.6.3 Texturas de recristalización.

Las texturas de recristalización y *annealing* están presentes en pirrotita y esfalerita fundamentalmente, y en menor medida en galena y en las masas de pirita.

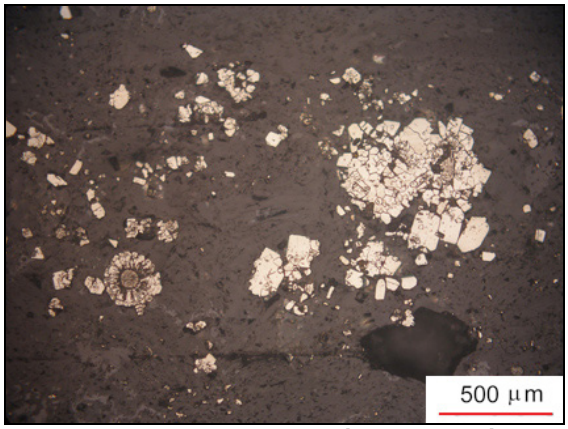
A pesar de su naturaleza refractaria la pirita muestra una tendencia a la recristalización bajo condiciones de metamorfismo de bajo grado (Brown y McClay, 1993). En algunas zonas del depósito, coincidiendo con rocas milonitizadas, la pirita presenta un desarrollo de mosaicos granoblásticos inequigranulares de granos recristalizados a tamaño de grano fino con uniones triples a 120º aproximadamente (Fig.6.6.19).

La galena muestra contactos de grano rectos con uniones triples en ángulos diedros de 120º, resultado de la recristalización poligonal granoblástica, en aquellas zonas en las que el ataque ácido no ha eliminado por completo cualquier resto de la textura anterior como también observaron Frater (1985b) y Pesquera y Velasco (1993).

El ataque ácido de la esfalerita ha puesto de manifiesto el desarrollo de una extensa recristalización a tamaño de grano fino con uniones intergranulares triples formando ángulos diedros a 120º (Fig.6.6.20). Dentro de estos granos se observa una alta densidad de estrechas maclas paralelas, que pueden ser interpretadas como maclas de *annealing* (Fig.6.6.21), producto de la reducción de la superficie de energía libre en los contactos triples entre granos (Frater, 1985b). En ocasiones, los granos deformados de mayor tamaño con maclas de deformación o dislocaciones planares están rodeados de nuevos granos recristalizados con abundantes maclas de *annealing* (Fig.6.6.22), de forma similar a la descrita por Brill (1989a).

La microfábrica de la pirrotita está caracterizada por el desarrollo general de una textura poligonal de recristalización (Fig.6.6.23). Se observan uniones triples bien desarrolladas con ángulos diedros próximos a 120º, coincidiendo con las observaciones para este mineral de Frater (1983), Brill (1989a), y Pesquera y Velasco (1993).

Todas estas observaciones confirman lo expuesto por Frater (1985a), quien describió la susceptibilidad de la calcopirita, pirrotita, esfalerita y galena a los mecanismos de deformación y recristalización, y están en concordancia con las ideas de Brill (1989a), que explicó la importancia del *creep* de dislocación de flujo como mecanismo de deformación y desarrollo de texturas de recristalización y *annealing* en estos minerales.



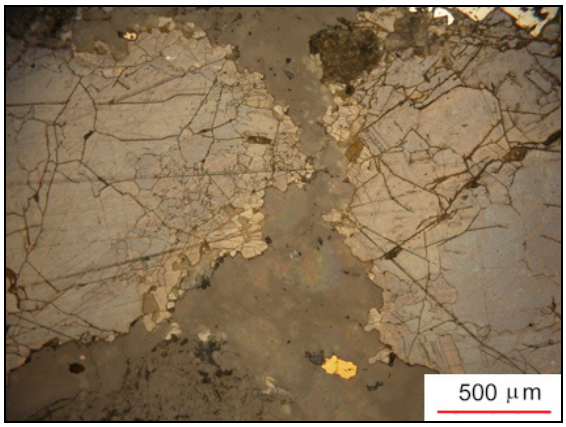
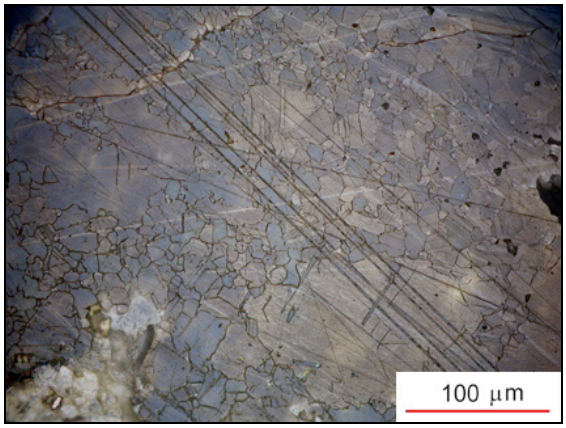


Fig.6.6.19. Recristalización granoblástica en pirita masiva con desarrollo de uniones triples. Fig.6.6.20. Desarrollo de recristalización granoblástica con uniones triples en ángulos diedros en esfalerita.



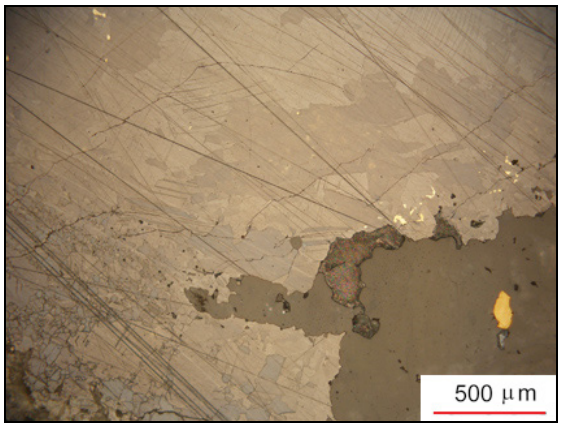


Fig.6.6.21. Maclas de annealing desarrolladas en las uniones triples de los granos de esfalerita recristalizados. Fig.6.6.22. Granos de esfalerita de mayor tamaño con maclas de deformación que han sufrido una recristalización a grano muy fino en los márgenes.

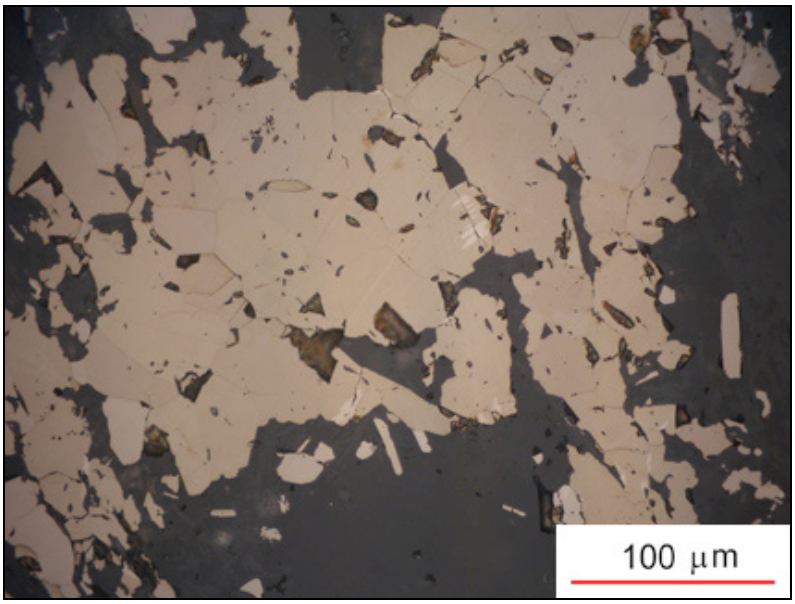


Fig.6.6.23. Recristalización granoblástica en pirrotita masiva, en la que se pueden apreciar algunos puntos triples, y las dos variedades de pirrotita, oscura y clara, que aparece asociadas a fracturas.

6.7 QUIMICA MINERAL

6.7.1. Mineralogía

Pirita

La pirita es el sulfuro más abundante y se presenta en un amplio rango de tamaños de grano y morfologías:

a) Cristales irregulares o anhedrales-subeuhedrales de gran tamaño (600 µm -2mm) fracturados en una matriz de esfalerita con algo de calcopirita y galena asociada o sobre un bandeado de esfalerita con menores cantidades de calcopirita y galena (Fig.6.6.9). Este tipo de pirita siempre aparece en bandeados y sulfuros masivos y semimasivos.

b) Cristales individuales de pirita framboidal de tamaño de grano muy fino (2,5-30 µm), o euhedral a anhedral-subeuhedral de tamaños comprendidos entre 10 y 100 µm y un tamaño medio de 60 µm, que aparecen diseminados por la mayor parte de la roca de caja y sobre los bandeados y sulfuros masivos anteriores. Los cristales euhedrales de mayor tamaño pueden presentar desarrollo desde zonaciones de crecimiento concéntricas a dislocaciones planares, como se ha descrito en el apartado anterior (Fig.6.6.5 y Fig.6.6.16).

c) Cristales euhedrales y subeuhedrales (10-100 µm), que pueden alcanzar un tamaño de 200 µm, elongados paralelamente al bandeado de la roca y diseminados en una matriz intensamente milonitizada (Fig.6.6.12).

d) Agregados irregulares, subidiomorfos a idiomorfos y framboidales, con desarrollo de estructuras *atoll*, que se disponen en dos poblaciones de tamaños, una inferior a 100 µm con un tamaño medio en torno a 50 µm y otra de más de 300 µm, aunque pueden llegar a alcanzar tamaños milimétricos (Fig.6.6.1, Fig.6.6.2, Fig.6.6.3 y Fig.6.6.4). También se han observado agregados de cristales con disposición radial. El ataque de estos agregados ha revelado la existencia de núcleos framboidales y de recrecimientos coloformes. Estos agregados se encuentran diseminados en la roca de caja, junto con los granos aislados, y en ocasiones, pueden llegar a formar juntos bandas de sulfuro masivo monominerálico, paralelas al bandeado de deformación de la roca. Es en este tipo de disposición es en la que se desarrollan uniones triples en pirita (Fig.6.6.19).

Esfalerita

La esfalerita es el segundo mineral en importancia dentro del depósito de Arroyo Rojo. Su abundancia es, en general, mayor que en otros depósitos de estas características estudiados, y se presenta en diferentes formas y asociaciones:

a) Esfalerita masiva, es la forma más común en este depósito. Aparece formando un bandeado con ganga, calcopirita y galena, sobre la matriz volcánica (Fig.6.6.15 y Fig.6.6.16), o cementando los granos de pirita cataclastizados (Fig.6.6.9).

b) En forma de granos individuales de tamaño milimétrico y morfología irregular diseminados en ganga, junto con pirita euhedral y framboidal (Fig.6.6.11, Fig.6.6.13 y Fig.6.6.17).

c) En forma de granos de tamaño entre 300 µm y milimétrico dentro de vetas de cuarzo milimétricas (Fig.6.7.1).

d) En ocasiones aparece como inclusiones dentro de pirita y calcopirita, o rellenando fracturas en los grandes cristales de pirita por inyección plástica (Fig.6.6.9)

Cuando aparece de forma masiva es muy frecuente la presencia de inclusiones de calcopirita, que se disponen generalmente sobre planos cristalográficos preferentes formando la típica textura *chalcopyrite disease*, aunque no siempre, y que se encuentran ausentes en los granos aislados.

Galena

La galena presenta una abundancia menor que los dos minerales anteriores, pero en ocasiones llega a formar bandas monominerálicas. Se presenta siempre de forma masiva, pero puede verse asociada a distintos minerales:

a) Galena masiva asociada a esfalerita, que es la más abundante (Fig.6.6.18). La galena es paragenéticamente posterior a la esfalerita y la ganga, y aparece cortándolas e incluso llegando a individualizar granos de esfalerita (Fig.6.7.2).

b) Se presenta también como cemento de los fragmentos cataclásticos de pirita, o rellenando fracturas de ésta por inyección plástica.

c) Reemplazando parcialmente cuarzo en vetas y venillas, generalmente asociada a cuarzo con esfalerita.

Calcopirita

La calcopirita presenta una abundancia menor que los sulfuros anteriores, y aunque siempre aparece de forma masiva, pueden distinguirse distintos tipos:

a) Calcopirita masiva generalmente asociada a esfalerita de forma coetánea, o de forma paragenéticamente posterior, por lo que aparece cortándola. La galena es posterior a estas dos fases y aparece cortándolas. Las tres fases forman un bandeado esfalerita-calcopirita-galena.

b) Calcopirita masiva cementando cristales de pirita, o como relleno de fracturas en grandes cristales de pirita cataclastizados (Fig.6.6.9)

c) Las inclusiones de calcopirita en esfalerita son una constante en casi todo el depósito y se disponen aleatoriamente o siguiendo los planos cristalográficos de la esfalerita, de manera que constituyen la típica textura *chalcopyrite disease* (Fig.6.6.8). También se ha observado alguna inclusión en pirita.

d) Granos de calcopirita diseminados en ganga de hasta 100 μm (Fig.6.6.20 y 6.6.22)

Pirrotita

La pirrotita es, junto con la calcopirita, el sulfuro más minoritario de la asociación, estando totalmente ausente en la mayor parte del depósito. Sólo se ha identificado pirrotita en el sondeo AR6 en su parte más profunda (360 m) y como accesorio en el sondeo AR3 y en superficie. Se puede presentar como:

a) Pirrotita masiva, formando un bandeado pirrotita-ganga con framboides y poliframboides de pirita de 40 μm diseminados sobre él (Fig.6.6.6), o en cristales subidiomorfos de 10-20 μm diseminados en la matriz dacítica encajante (Fig.6.6.23).

b) Pirrotita diseminada con pirita en una matriz volcánica de superficie.

c) Trazas de pirrotita como inclusiones en calcopirita.

Sulfosales

La presencia de sulfosales se reduce a la existencia de masas de tetraedrita y bournonita asociadas a calcopirita, que se disponen generalmente reemplazando a la galena, por lo que serían los minerales más tardíos de la asociación (Fig.6.7.2).

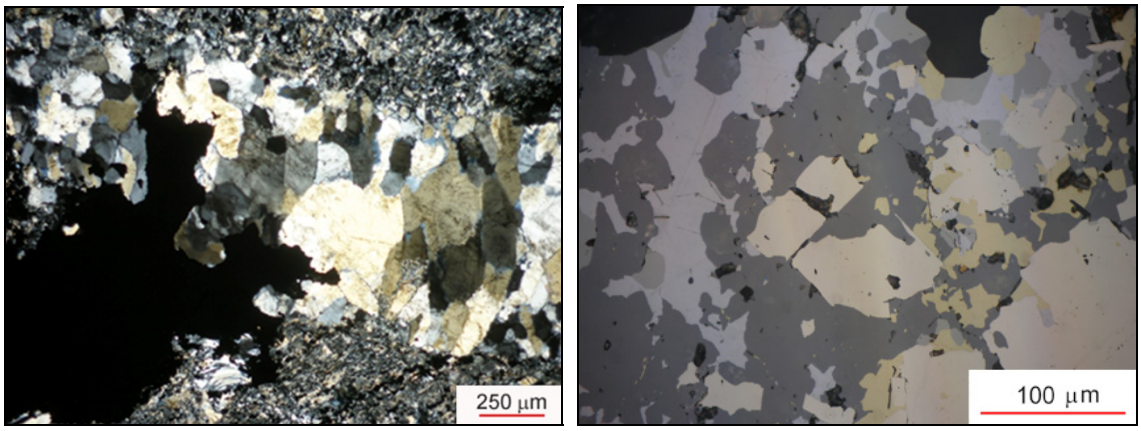


Fig.6.7.1. Grano de esfalerita de gran tamaño asociado a una veta de cuarzo con crecimiento en mosaico. Fig.6.7.2. Granos de sulfosales sobre galena asociados a calcopirita y esfalerita.

Arsenopirita

Ocasionalmente se han observado cristales subidiomorfos de arsenopirita (20 µm), asociados a pirita diseminada en el muro del depósito.

Minerales de alteración

Las condiciones climatológicas extremas del depósito inhiben la formación de minerales de alteración propios de este tipo de depósitos, como óxidos e hidróxidos de hierro, minerales de alteración del cobre (covellita, calcosita, azurita y malaquita), o eflorescencias salinas de Cu y Fe, que sí han sido descritos en depósitos similares como los de la FPI (Sánchez-España, 2000). Sin embargo si se ha detectado la presencia en algunas muestras de fantasmas de pirita constituidos por goethita.

6.7.2. Quimismo de las fases minerales principales.

Pirita

La composición química de las piritas de Arroyo Rojo inferida mediante análisis puntuales, es en general bastante homogénea, al contrario de lo que cabría esperar de su amplia variabilidad morfológica y textural. Se han efectuado 339 análisis de microsonda electrónica en pirita que revelan una composición química que varía desde piritas estequiométricas, hasta piritas con contenidos en cobre cercanos al 5%, o con más de un 7% de arsénico (Tabla 6.7.3). El interés de estas últimas reside en la posibilidad de que porten oro (Cook y Chryssoulis, 1990).

La composición química de la mayoría de las piritas de Arroyo Rojo oscila en torno al 49-54% de azufre y 44-47 % de hierro como

se observa en la gráfica Fe/S (Figura 6.7.4). Sin embargo la formula estequiométrica de la pirita admite sustituciones de arsénico por azufre de hasta un 0.12% y de cobre por hierro de hasta un 9% ($Fe_{0.97-1.29}$ $Cu_{0-0.09}$ $Ni_{0-0.01}$ $S_{1.67-2.02}$ $As_{0-0.12}$). En la Tabla.6.7.3 se observa que los contenidos en elementos traza pueden llegar a ser importantes, como en el caso del Bi, que puede alcanzar más del 0.6% en peso, del Ni más del 0.4 %, o del Co próximo al 0.3 %. El contenido en Ag de la pirita inferido mediante microsonda puede llegar a ser alto (1600 ppm) en comparación con piritas de otros depósitos VMS estudiados como los de Indonesia (más de 100 ppm; Scotney et al., 2005), del este de Australia (entre 300 y 400 ppm; Huston et al., 1995), la FPI (hasta 700 ppm; Sánchez-España. 2000), o los depósitos de Canadá (hasta 1426 ppm; Larocque et al., 1995). Sin embargo en otro tipo de depósitos como el epitermal Au-Cu de Palai-Islica, se han detectado contenidos de Ag en pirita de hasta 1.47%, siendo de las mayores concentraciones de Ag en pirita encontradas hasta el momento (Carrillo Rosúa, 2005).

Pirita	S	Fe	As	Cu	Bi	Ni	Co	Ag
Mínimo	40.58	43.93	0	0	0	0	0	0
Máximo	54.4	54.9	7.34	4.68	0.67	0.47	0.28	0.16
Media	52.78	46.27	0.24	0.04	0.08	0.04	0.06	0.03
Desv. Est.	1.22	0.77	0.67	0.28	0.1	0.05	0.04	0.03

Tabla.6.7.3. Valores máximos, mínimos, medios y desviación estándar (porcentaje en peso) de los elementos mayores y trazas detectados por microsona electrónica en pirita.

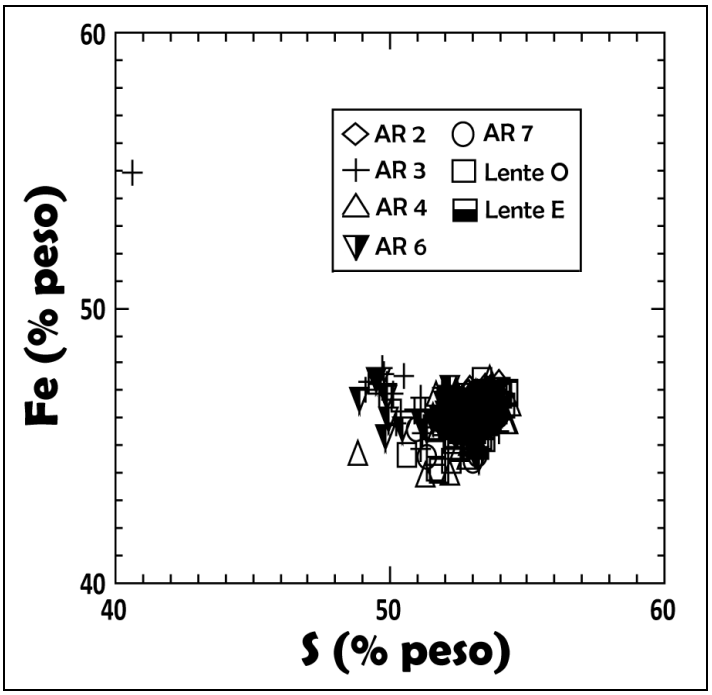


Fig.6.7.4. Contenido en Hierro frente al de azufre en pirita de los diferentes sondeos y lentejones del depósito.

La relación Co/Ni de las piritas analizadas es en la mayoría de los casos <5 (entre 0.09 y 13) con un valor medio de 2.22, lo que indicaría según Bralia et al. (1979), un origen hidrotermal para la mayoría de ellas. Estos valores están dentro de los rangos calculados y sumariados por Xuexin (1984) para piritas de diferentes tipos de depósitos. Según este autor, valores de Co/Ni<0.8, corresponden a piritas sedimentarias, que serían el equivalente a las piritas primarias encontradas en Arroyo Rojo, valores >3.5 corresponderían a piritas masivas volcanogénicas, en este rango 3.5-4 entrarían las piritas del depósito que no han sido afectadas en exceso por la deformación, ya que para este autor valores de Co/Ni entre 2 y 3 representarían piritas volcanogénicas metamorfizadas. Estos valores están en concordancia con las observaciones petrográficas que demuestran la existencia de pirita volcano-sedimentaria primaria, hidrotermal y metamorfizada.

Por otro lado, la evolución textural de la pirita según England y Ostwald (1993), reflejada en el paso de pirita framboidal a pirita idiomorfa descrita en el apartado anterior, puede diferenciarse por la presencia de mayores concentraciones de Ni y Co en la primera (Fig.6.7.5.A), y de As y Cu en la segunda (MacLean y Shimazaki, 1976; Raiswell y Plant, 1980) (Fig.6.7.5.B). Según Ryall (1979) la mayor abundancia de Ni y Co en estas piritas primarias se debe a su inclusión en la pirita mediante el mecanismo de disolución sólida.

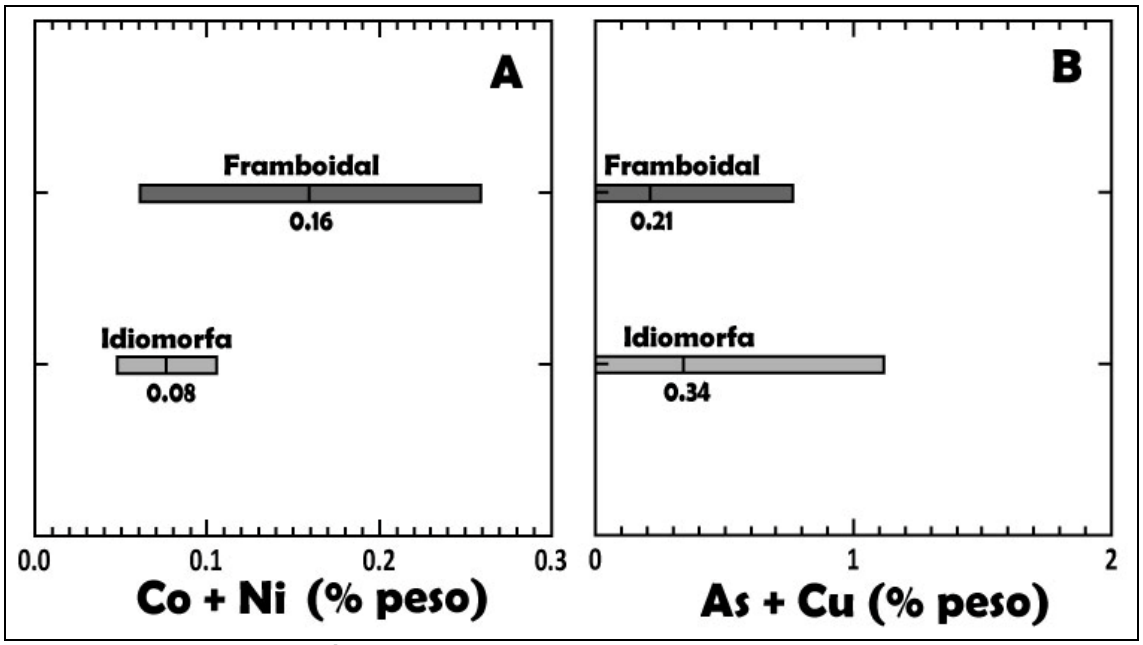


Fig.6.7.5. A. Distribución del contenido medio de Co+Ni en pirita framboidal e idiomorfa del depósito. B. Distribución del contenido medio de As+Cu en pirita framboidal e idiomorfa del depósito.

La distribución de los principales elementos trazas analizados en las distintas facies mineralizadas encontradas en el depósito muestra

un patrón de distribución muy claro con unos contenidos medios en As y Cu muy altos en el sulfuro masivo y semimasivo, mientras que en las facies diseminadas, brechoides y *stringer*, estos valores son muy próximos a cero, tal y como observaron Botinelly et al. (1985) (Fig.6.7.6.A y B). Valores tan altos de As y Cu, indican que al menos la calcopirita puede aparecer como inclusión en piritas del sulfuro masivo, y la incorporación de este elemento a la pirita se haría como inclusiones submicroscópicas, impurezas atrapadas durante el crecimiento del cristal de pirita (Ryall, 1979; Raiswell y Plant, 1980). Por otro lado el Co y Ni muestran un comportamiento contrario, aunque no tan acusado, con unas concentraciones menores en las facies masivas y semimasivas y mayores en las facies brechoides de *stringer* y diseminadas (Fig.6.7.7.A y B). El contenido en Ag y Bi de la pirita no muestran una distribución preferente en ninguna de las facies.

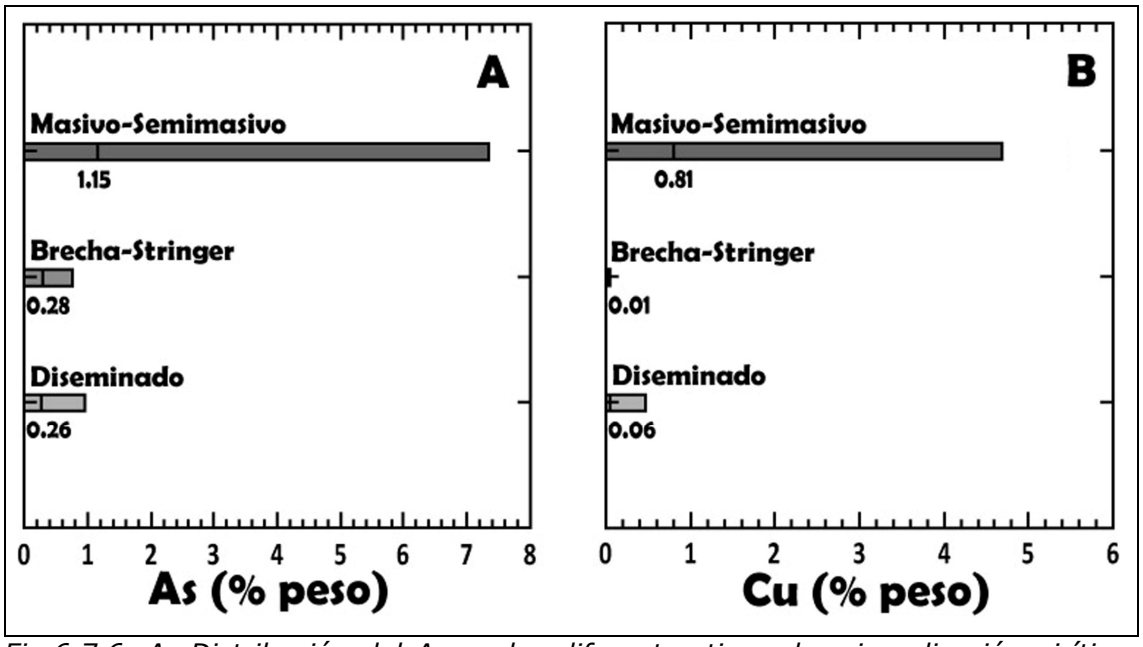


Fig.6.7.6. A. Distribución del As en los diferentes tipos de mineralización pirítica; masiva-semimasiva, brecha-stringer y diseminada. B. Distribución del Cu en piritas de los diferentes estilos de mineralización presentes en el depósito.

Si se compara el arsénico, elemento minoritario que alcanza concentraciones más significativas, con el azufre no se aprecia una correlación clara entre estos dos elementos (Fig.6.7.8), pero parece que los valores más altos de As corresponden a AR4, AR2 y el lentejón Oeste principalmente, lo que no sugiere una relación lateral clara. En este lentejón y sondeos si se dibuja una tendencia de correlación negativa entre el As y el S, que podría indicar que el As se incorporó a la red de la pirita en la posición del S en forma de solución sólida metaestable, como *cluster* (Savage et al., 2000).

A pesar de que no se observan diferencias significativas en los elementos mayores de las piritas de los diferentes sondeos, se ha

detectado un contenido en hierro muy variable en el sondeo AR3 (Fig. 6.7.9.A) y un menor contenido en azufre en los sondeos AR6 y AR3 (Fig.6.7.9.B), lo que conllevaría un aumento del contenido en S desde el centro a los bordes de la mineralización.

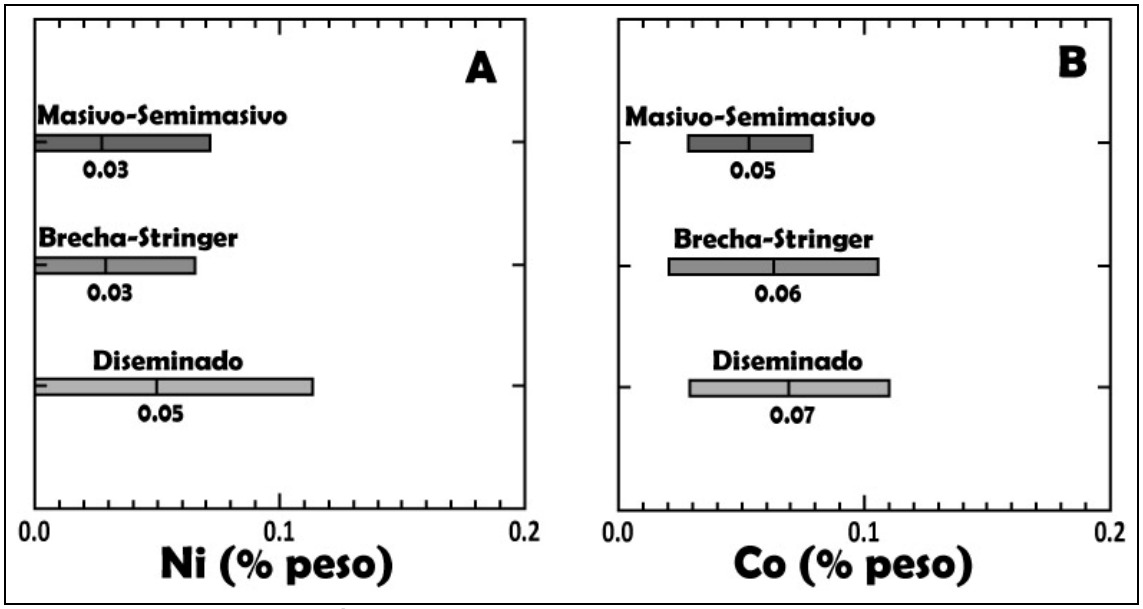


Fig.6.7.7. A. Distribución del contenido medio en Ni en los diferentes tipos de mineralización pirítica: masiva-semimasiva, brecha-stringer y diseminada. B. Distribución del contenido medio en Co en piritas de los diferentes estilos de mineralización presentes en el depósito.

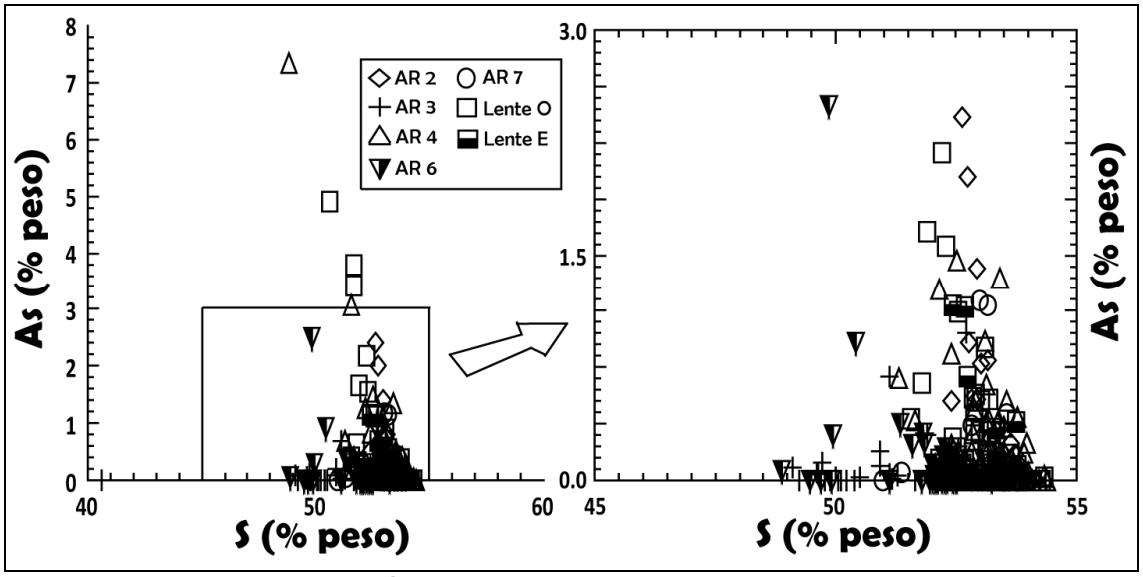


Fig.6.7.8. Contenido de arsénico frente al de azufre en porcentaje en peso en pirita de los diferentes sondeos y lentejones del depósito.

Dentro de cada sondeo tampoco se han registrado cambios en la composición química con la profundidad: el porcentaje en peso de hierro permanece casi constante, y el azufre muestra un aumento de la variabilidad (Fig.6.7.10.A). Sin embargo, si observamos de nuevo el patrón de distribución del arsénico; se aprecia una clara tendencia

al aumento con la profundidad en los sondeos AR2 y AR4, y a la disminución en los sondeos AR3 y AR6, mientras que en el sondeo AR7 no presenta una tendencia clara (Fig.6.7.10.B). La tendencia al aumento del contenido en As con la profundidad es coherente con los estudios de MacLean y Shimazaki (1976), Raiswell y Plant (1980) y England y Ostwald (1993), acerca del aumento del contenido en As debido a la diagénesis.

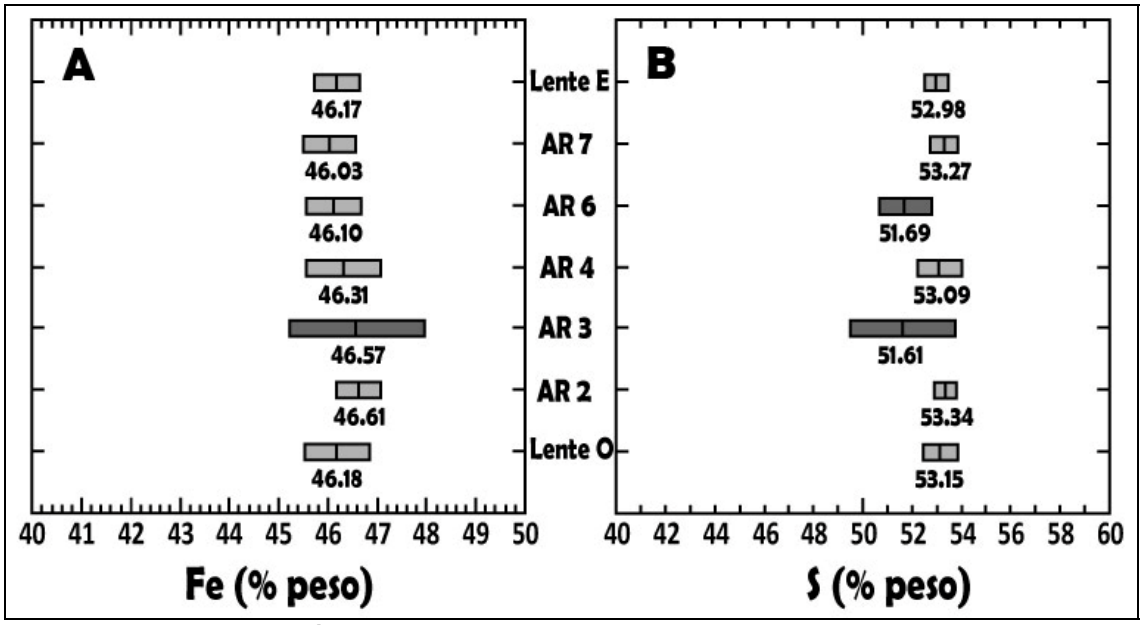


Fig.6.7.9. A. Distribución del contenido medio de hierro de la pirita en los diferentes sondeos y lentes mineralizadas. B. Distribución del contenido medio de azufre en los diferentes sondeos y lentes mineralizadas del depósito.

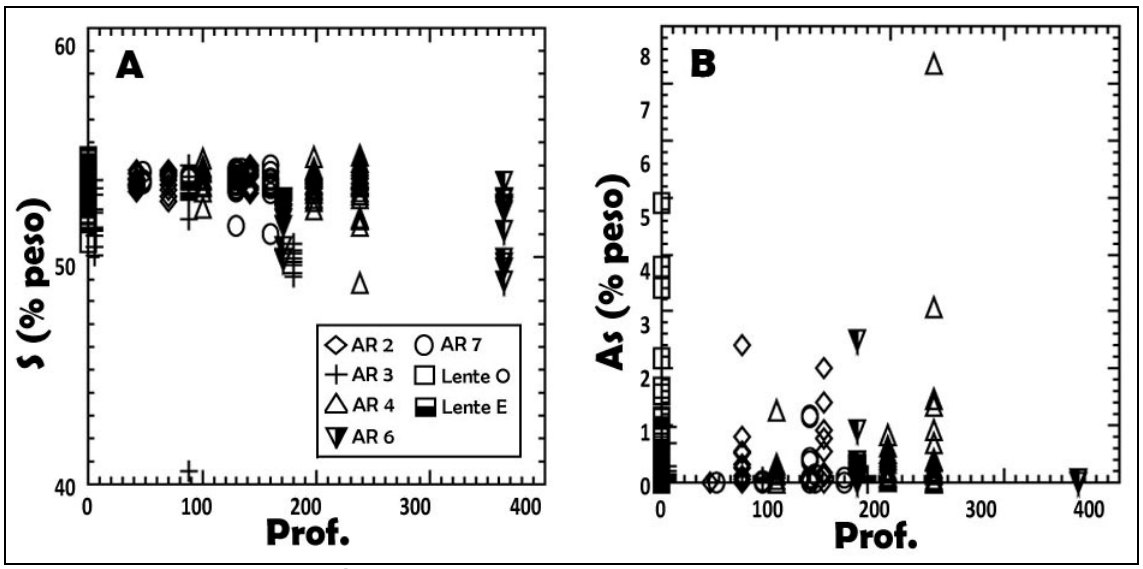


Fig.6.7.10. A. Distribución en profundidad del contenido en S de la pirita en los diferentes sondeos y lentes mineralizadas. B. Distribución en profundidad del contenido en As en los diferentes sondeos y lentes mineralizadas del depósito.

Por otra parte, la variabilidad textural de la pirita sí parece estar reflejada en su composición química, sobre todo, nuevamente por el contenido en arsénico, concentrado en las recristalizaciones idio-

subidiomorfas donde puede alcanzar casi un 2% en peso (Fig.6.7.11.A), frente a las recristalizaciones alotriomorfas o coloformes. Lo que reafirma lo expuesto anteriormente acerca del aumento del contenido en As en cristales idiomorfos.

Los recrecimientos coloformes, sobre un núcleo interno muy pobre en arsénico, muestran un enriquecimiento importante en este elemento en el recrecimiento intermedio y un empobrecimiento de nuevo en el recrecimiento externo (Fig.6.7.11.B). Para una visión más detallada de la variación del contenido en arsénico en los recrecimientos coloformes, se han representado los datos de análisis puntuales de un grano de pirita constituido por un núcleo coloforme, recrecido sobre un núcleo framboidal, un recrecimiento interno, enriquecido en arsénico y un recrecimiento externo empobrecido en este elemento (Fig.6.7.12).

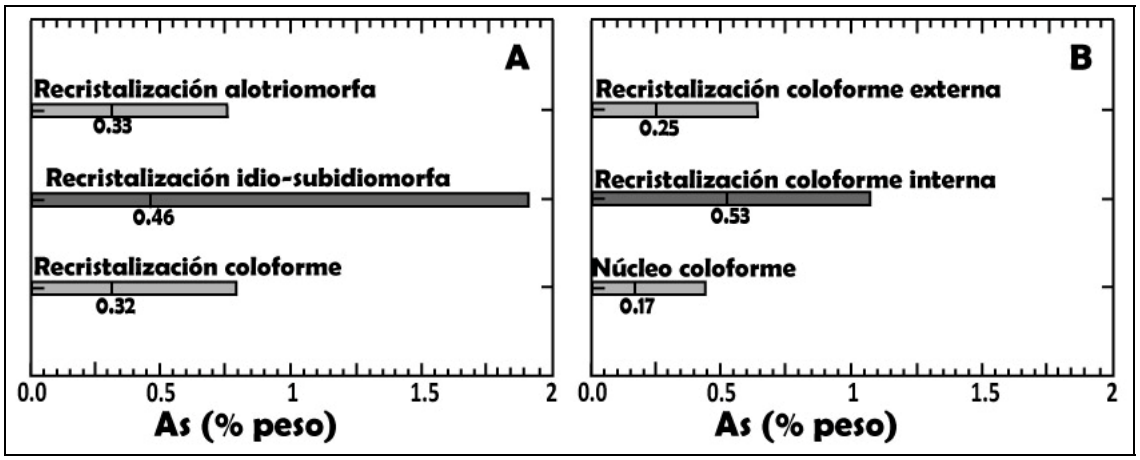


Fig.6.7.11. A. Distribución del contenido en arsénico de la pirita en las recristalizaciones. B. Distribución del contenido en arsénico de la pirita en los recrecimientos coloformes.

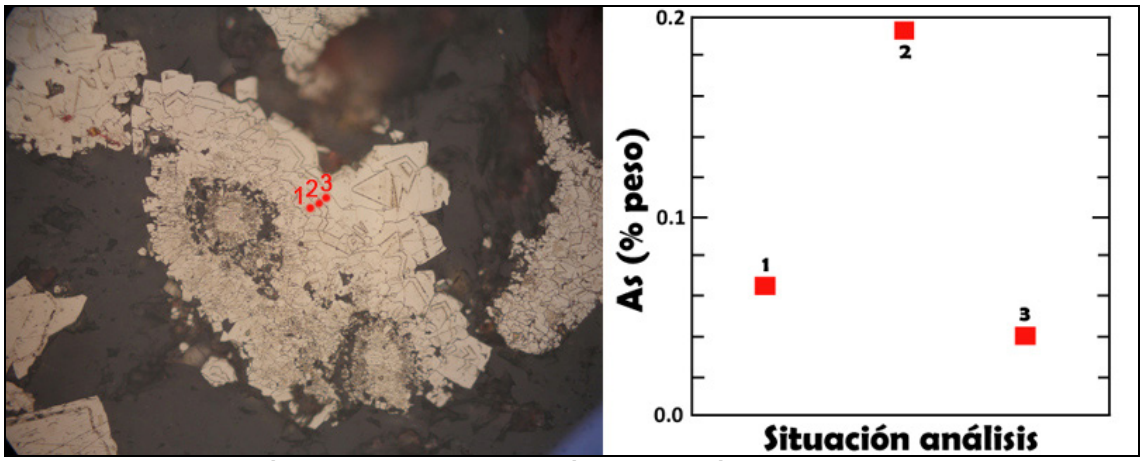


Fig.6.7.12. Variación de la concentración en arsénico en las diferentes zonas analizadas de una pirita con recrecimiento coloforme.

Este patrón oscilatorio de distribución del contenido en As en las piritas con zonación coloforme es similar al observado por Fleet et al.

(1989) en piritas coloformes y zonadas de depósitos de oro estratoligados y estratiformes de Quebec y Sudáfrica. Los valores de As más altos alcanzados en los recrecimientos intermedios pueden alcanzar el 1%, con un valor medio de 0.53 %, que coincide con el valor máximo experimental que puede incorporar una pirita por mecanismo de solución solida a 600ºC deducido por Clark (1960). Este valor indicaría que el As que se encuentra en este tipo de recrecimientos se incorporó a la pirita en forma de solución solida metaestable, como sugiere parte de la gráfica As frente a S con una clara correlación negativa (Fig.6.7.8). La anchura de las bandas intermedias de estas microzonaciones inferior a 4 µm, y el contenido de As medio que alcanzan las zonas enriquecidas, sugieren un mecanismo de formación de la zonación oscilatoria de As por bandeado de crecimiento (Fleet et al., 1989). Según este autor el bandeado se produciría debido a la recarga periódica de fluidos de composición constante, en condiciones de no equilibrio, que daría lugar a que en cada nuevo pulso precipitara pirita pobre en As, seguida de pirita rica en As, cuando el punto de supersaturación del FeAsS del fluido se alcanzara. Para Fleet et al. (1989) la formación y preservación de estas delicadas zonaciones se ha producido a temperaturas suficientemente bajas para impedir la homogenización de As y S a través de difusión, lo que ocurre en depósitos metamorfizados por debajo de la facies esquistos verdes. Según este autor tres son las posibles causas de esta conservación; la ausencia de una tasa de difusión As/S significativa, la recristalización de pirita temprana con liberación y expulsión de As del sistema, o la cristalización de pirita a partir de fluidos relativamente bajos en As. La presencia de núcleos framboidales pobres en As (Fig.6.713.B) en recrecimientos coloformes, idiomorfos y en *atoll* hace pensar que fue la acción del segundo mecanismo expuesto por este autor la que originó la formación y conservación de este tipo de estructuras en el depósito de Arroyo Rojo.

La disposición de los crecimientos framboidales muestra también un núcleo empobrecido en arsénico y en azufre y una corona externa con un enriquecimiento importante en arsénico , y un ligero aumento del contenido de azufre (Fig.6.7.13 A y B).

En algunos casos los recrecimientos framboidales muestran un núcleo interno poliframboidal, una corona de recristalización intermedia y otra externa. La variación del contenido en arsénico de un grano de este tipo se ha representado mediante datos de análisis puntuales en la Fig.6.7.14. La concentración de este elemento muestra una disposición similar a la anterior con un núcleo pobre en arsénico, un enriquecimiento importante en la corona de recristalización interna, y un descenso de la concentración del elemento en la corona externa.

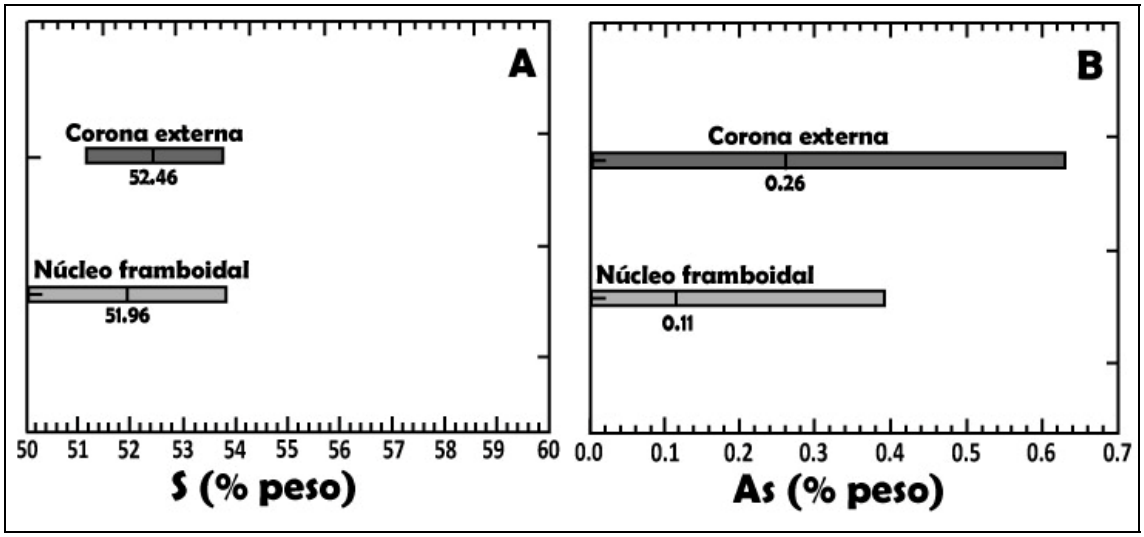


Fig.6.7.13. A. Distribución del contenido medio de azufre de la pirita en núcleos framboidales y las coronas externas tipo atoll. B. Variación del contenido medio de arsénico en piritas de núcleos framboidales y coronas externas.

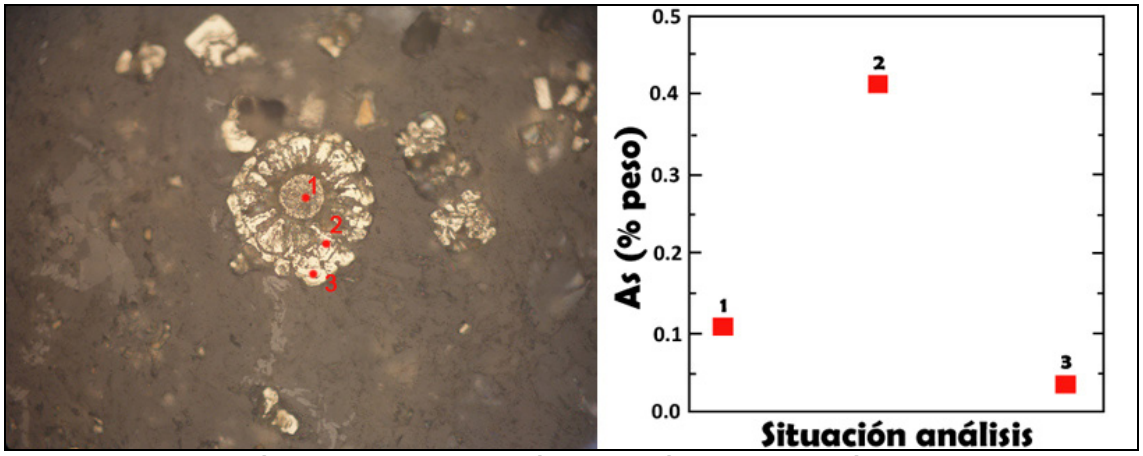


Fig.6.7.14. Variación de la concentración en arsénico de un núcleo framboidal, una corona de recrecimiento intermedia y una corona externa.

Esfalerita

El análisis por microsonda electrónica de 122 muestras de esfalerita de este depósito nos ha permitido hallar la composición química de elementos mayoritarios y trazas que se recoge en la Tabla.6.7.15. La fórmula estructural de las esfaleritas de Arroyo Rojo se aleja mucho en algunos casos de la teórica con sustituciones del Zn por Fe que pueden llegar al 10%, y por Cu y Mn al 2% y 1%, respectivamente ($Zn_{0.87\text{-}0.98}$ $Fe_{0.03\text{-}0.11}$ $Cu_{0\text{-}0.02}$ $Mn_{0\text{-}0.01}$ $S_{0.98\text{-}1.05}$). Además se han detectado contenidos importantes en Hg y Cd, que pueden alcanzar 0.54 y 0.4 % en peso respectivamente.

Esfalerita	S	Zn	Fe	Cu	Hg	Cd	Mn	As
Mínimo	31.67	58.42	1.67	0	0	0.08	0.03	0
Máximo	35.02	65.55	6.04	1.16	0.54	0.4	0.4	0.11
Media	33.06	62.96	3.16	0.06	0.07	0.22	0.15	0.1
Desv. Est.	0.45	1.45	1.04	0.13	0.11	0.06	0.05	0.2

Tabla.6.7.15. Valores máximos, mínimos, medios y desviación estándar (% peso) de los elementos mayores y trazas detectados por microsonda electrónica en esfalerita.

La relación Zn/Cd de la esfalerita del depósito se sitúa entre 153 y 804, con un valor medio de 314, algo inferior al valor medio de los depósitos VMS de Canadá (374, Jonasson y Sangster, 1978), y muy próximo al valor medio de los depósitos de sulfuros estratoligados a carbonatos de Fankou (311; Xuexin, 1984). Los valores de Arroyo rojo son algo inferiores a los observados por otros autores en esfaleritas de depósitos de sulfuros de origen hidrotermal, que se sitúan entre 350 y 800 (Henry et al., 1979; Goodfellow y Blaise, 1988; Herzig, 1988; Goodfellow y Franklin, 1993). Xuexin (1984) diferenció en base a la comparación y cálculo entre distintos depósitos, valores de Zn/Cd entre 417 y 531 para depósitos de tipo volcano-sedimentario, entre 104 y 214 para esfaleritas de skarn hidrotermales o depósitos volcánicos hidrotermales, y valores entre 252 y 330 para depósitos sedimentarios metamórficos y depósitos de carbonatos estratoligados. El valor medio de la relación Zn/Cd obtenida no corresponde a ninguno de los dos tipos de depósitos en los que se podría incluir Arroyo Rojo, pero sí encaja en los depósitos sedimentarios metamorfizados, por lo que pudiera ser que la relación Zn/Cd de la esfalerita, al igual que ocurre con el Co/Ni en la pirita, esté influenciada por el metamorfismo y deformación sufridos en el depósito. Según Gottesman y Kampe (2007), basándose en las observaciones de Fouquet et al. (1993) estos valores medios-bajos (250-400) de la relación Zn/Cd están relacionados con una fuente de rocas intermedias a ácidas, como es nuestro caso. Sin embargo la amplia variabilidad de esta relación en la esfalerita de Arroyo Rojo puede estar relacionada con la existencia, como en el caso de la pirita, de una esfalerita primaria con mayores valores de Zn/Cd, y otra hidrotermal o de removilización con valores menores, como observaron Gottesman y Kampe (2007). En la Fig.6.7.16 se observa la distribución de los valores máximos, mínimos y medios de esta relación. La mayor variabilidad corresponde a muestras masivas-semimasivas y diseminadas, y la menor a *stringer*, siendo los valores medios más altos los de estas últimas, lo que en principio invalidaría la removilización o alteración hidrotermal como explicación de los valores más bajos de la relación.

La composición media de las esfaleritas de Arroyo Rojo es en general homogénea y en el gráfico Zn frente a S (Fig.6.7.17.A) se

comprueba que los análisis de la mayoría de las esfaleritas se sitúan en un mismo punto, salvo en el caso del sondeo AR3.

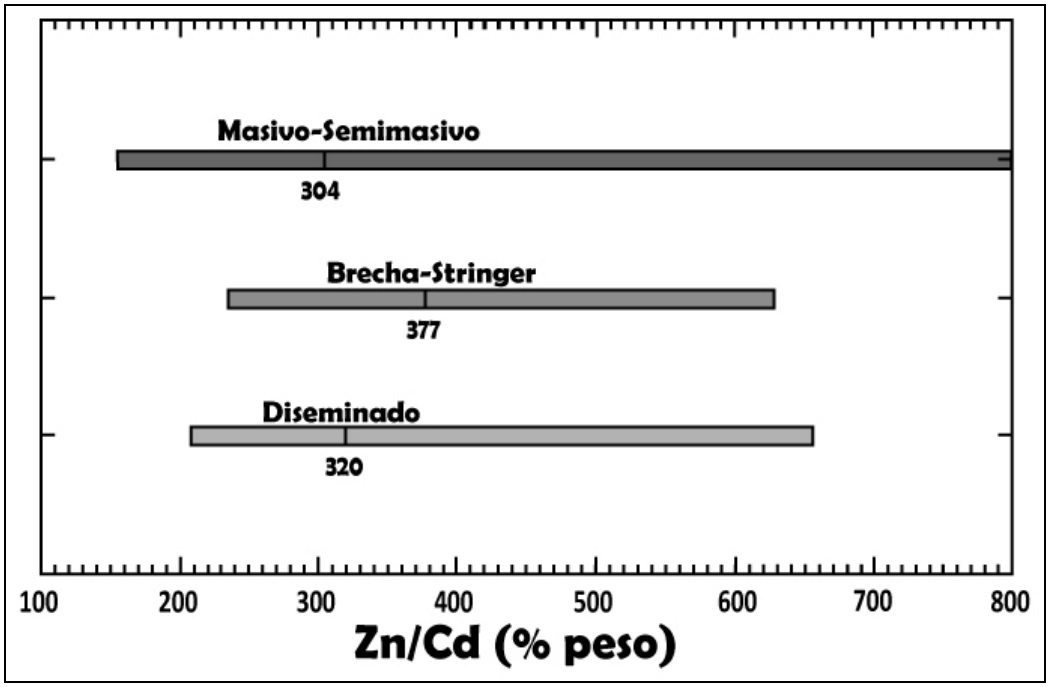


Fig.6.7.16. Distribución de los valores de la relación Zn/Cd máximos, mínimos y medios de los elementos detectados por microsonda electrónica en esfalerita.

Sin embargo, la distribución del hierro en los sondeos parece seguir un patrón bimodal con dos poblaciones claramente diferenciadas, una con alto contenido en hierro, y otro con bajo, como queda reflejado en la gráfica Fe frente a S (Fig.6.7.17.B). Esta diferencia está más acentuada en el sondeo AR3.

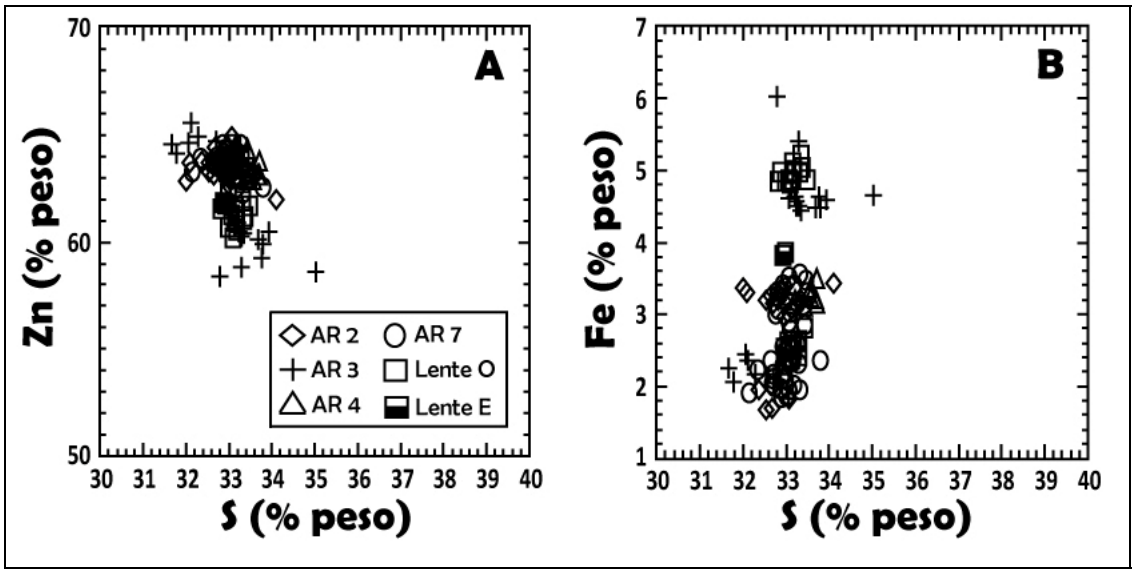


Fig.6.7.17. A. Zinc frente a S en porcentaje en peso en esfalerita de los diferentes sondeos y lentes del depósito. B. Hierro frente a azufre en porcentaje en peso en esfalerita de los diferentes sondeos y lentes del depósito.

El hierro entra en la red de la esfalerita sustituyendo al Zn, por lo que la correlación entre ambos elementos es muy alta (0.74). En la Fig.6.7.18 se aprecia como hay tres poblaciones diferenciadas una con mayor contenido de Zn y un valor del Fe en torno a 2%, otra con valores intermedios de Zn y Fe (3%), y la última más pobre en Zn y muy rica en Fe (5%).

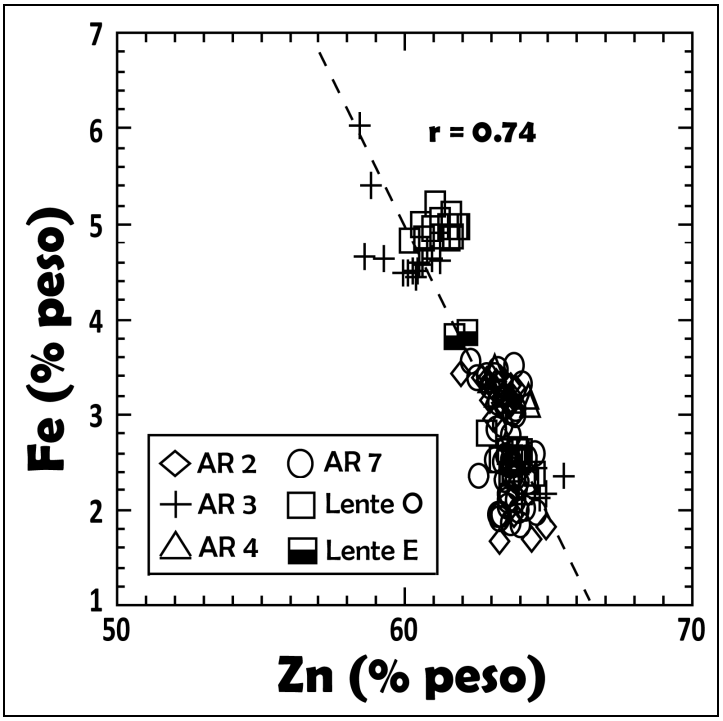


Fig.6.7.18. Hierro frente a Zinc en porcentaje en peso en esfalerita de los diferentes sondeos y lentes del depósito.

La distribución del S entre sondeos es bastante homogénea, aunque dibuja cierto enriquecimiento en el sondeo AR4 y en el lentejón O, lo que sugiere un aumento del contenido en S hacia los laterales del depósito (Fig.6.7.19.A), siguiendo el mismo patrón que en la pirita. Por su parte la correlación entre Zn y Fe queda también patente en las gráficas de las figuras 6.7.19.B y 6.7.19.C, donde se puede ver que el sondeo AR3 presenta un acusado empobrecimiento en zinc que se corresponde con un alto contenido en hierro. Sin embargo, la distribución de estos dos elementos no parece seguir ningún patrón lateralmente. Si enfrentamos estos dos elementos con la profundidad (Fig.6.7.20.A y B) se observa que no existe tampoco una tendencia clara en la distribución del Zn y el Fe en profundidad.

La ausencia de una relación clara entre las variaciones del contenido en Fe y Zn de la esfalerita, con cambios laterales o en profundidad del depósito, sugiere una relación entre la composición química de la esfalerita y las texturas presentes en ella. Esta relación es muy clara en las esfaleritas que han respondido a la deformación con un intenso maclado y las que lo han hecho con el desarrollo de una red de dislocaciones planares, y está marcada por una diferente

distribución de elementos mayores como el hierro y el zinc (Fig.6.7.21.A y B), y algunos traza, como es el caso del mercurio, que también presenta una buena correlación con el Zn (Fig.6.7.22.A y B).

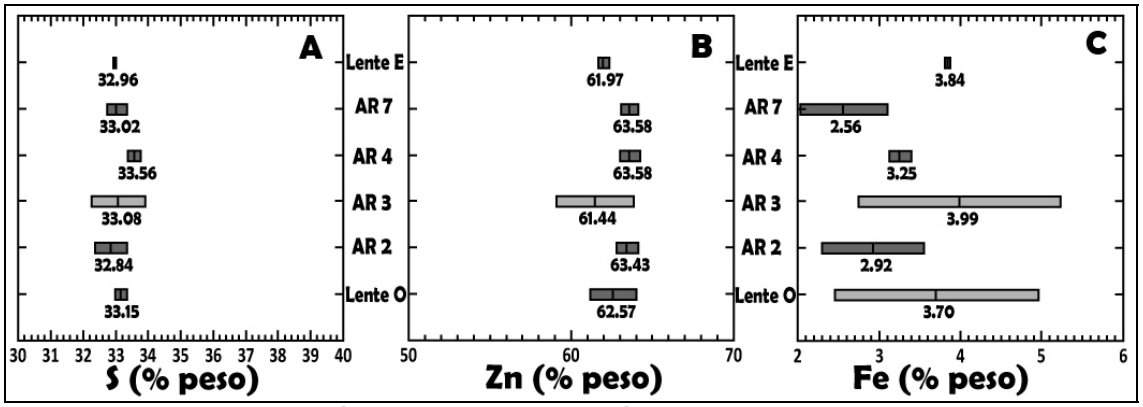


Fig.6.7.19. A. Distribución de la concentración media de S en la esfalerita en los diferentes sondeos y lentejones del depósito. B. Distribución del contenido medio en Zn de la esfalerita en los diferentes sondeos y lentes del depósito. C. Distribución del contenido medio en Fe en los distintos sondeos y lentes del depósito.

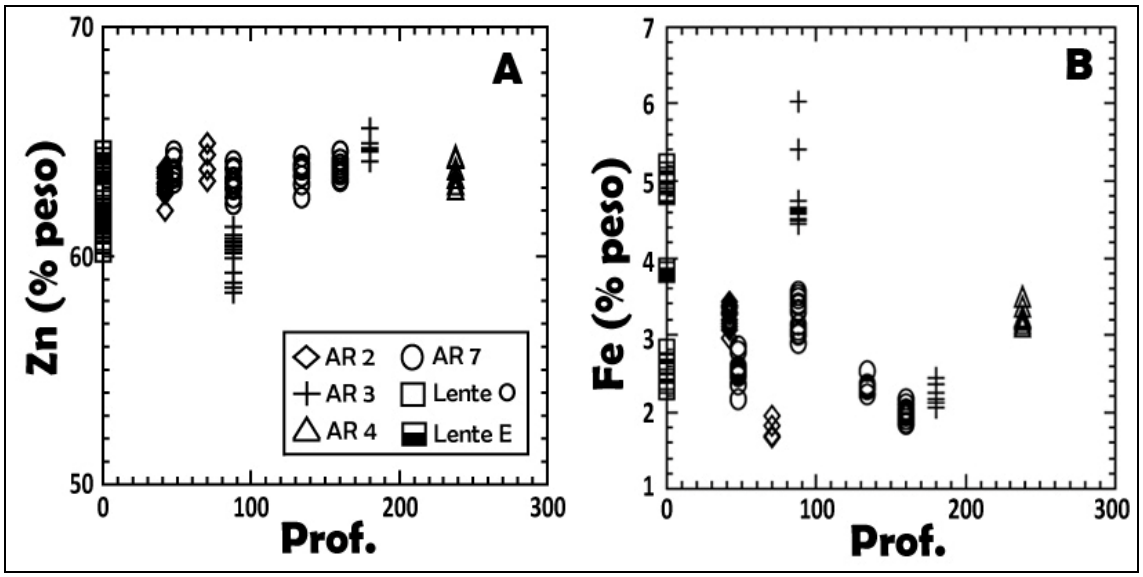


Fig.6.7.20. A. Distribución del contenido en Zn de la esfalerita en profundidad. B. Distribución del contenido en Fe de la esfalerita en profundidad.

El contenido medio en hierro de las esfaleritas macladas es casi el triple que el de las esfaleritas que han desarrollado dislocaciones planares, cuyo contenido medio en zinc es ligeramente superior (Fig.7.21.A y B). Este comportamiento podría estar influenciado por la tendencia textural al maclado de las esfaleritas con *chalcopyrite disease*, observada petrográficamente. Sin embargo la esfalerita con inclusiones de calcopirita presenta valores más bajos de hierro que la que carece de inclusiones (Fig.6.7.23.A), aunque si alcanza, como era esperable, mayores concentraciones medias en Cu, y también en Cd

(Fig.6.7.23.B y C). La distribución de los elementos mayores, tanto S como Zn, presenta una mayor variabilidad en la calcopirita sin inclusiones, aunque los valores medios más altos de ambos elementos los presenta la esfalerita con inclusiones (Fig.6.7.24.A y B).

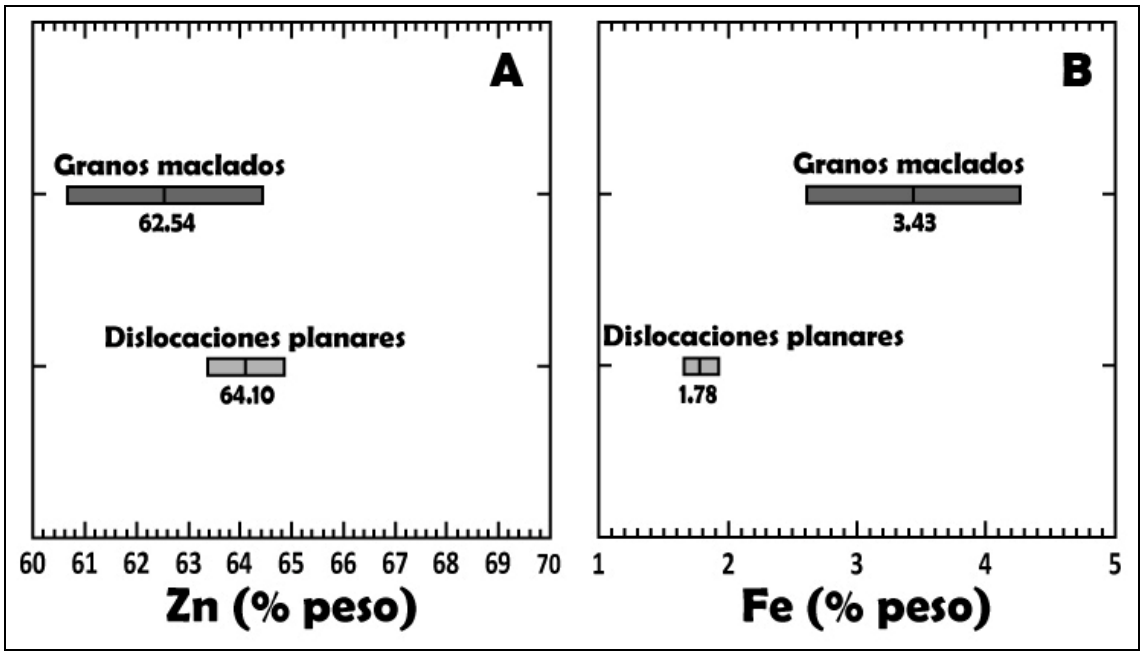


Fig.6.7.21. A. Distribución del contenido medio en Zn entre esfaleritas macladas y esfaleritas con dislocaciones planares. B. Distribución del contenido medio en Fe entre esfaleritas macladas y esfaleritas con dislocaciones planares.

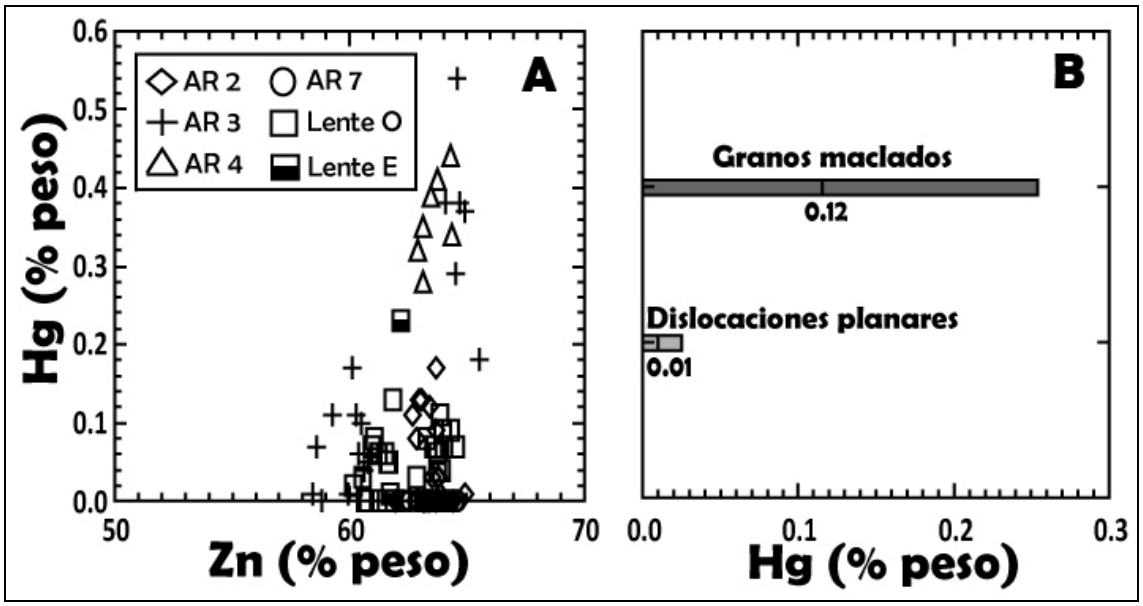


Fig.6.7.22. A. Hg frente a Zn en esfaleritas de los diferentes sondeos y lentes del depósito. B. Distribución del contenido medio en Hg entre esfaleritas macladas y esfaleritas con dislocaciones planares.

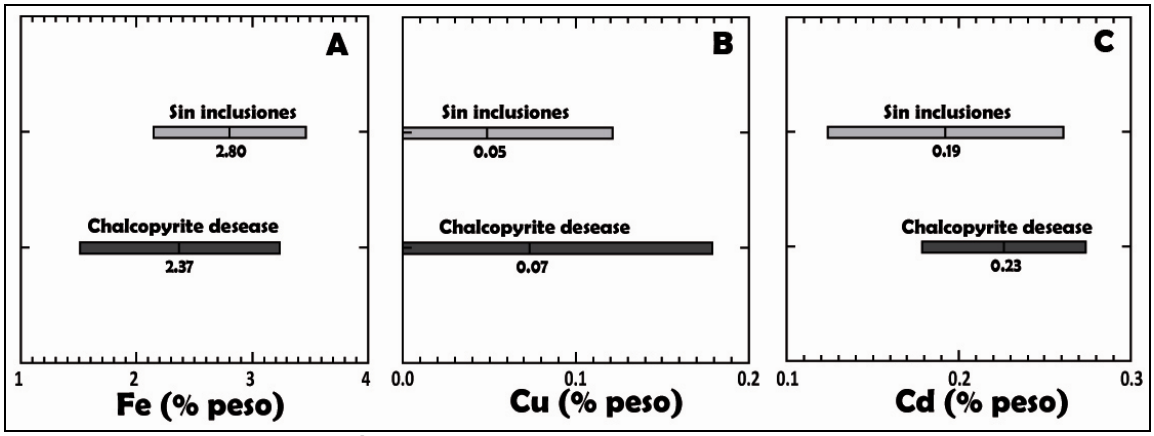


Fig.6.7.23. A. Distribución del contenido medio en Fe entre esfaleritas con chalcopyrite disease y sin inclusiones. B. Distribución del contenido medio en Cu entre esfaleritas con chalcopyrite disease y sin inclusiones. C. Distribución del contenido medio en Cd entre esfaleritas con chalcopyrite disease y sin inclusiones.

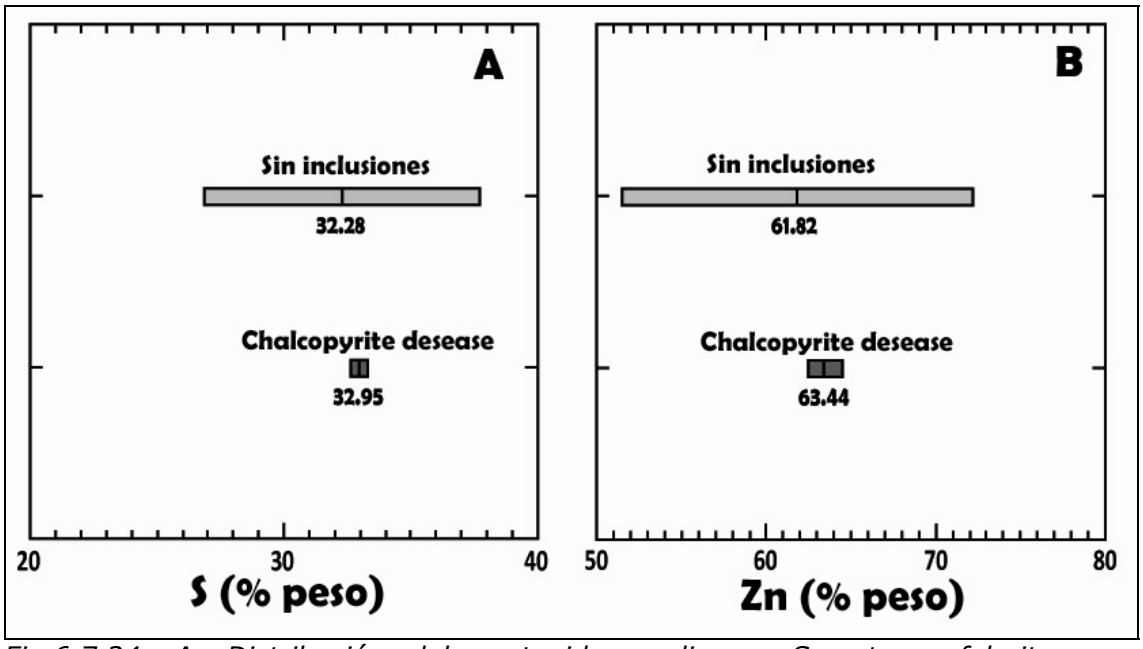


Fig.6.7.24. A. Distribución del contenido medio en S entre esfaleritas con chalcopyrite disease y sin inclusiones. B. Distribución del contenido medio en Zn entre esfaleritas con chalcopyrite disease y sin inclusiones.

Sin embargo, si comparamos el contenido medio de estos elementos entre los distintos tipos de esfalerita presente en el depósito encontramos unas diferencias muy acusadas, correspondiendo los valores más altos de Fe y Cu a la esfalerita incluida en calcopirita, y los valores más bajos de Fe a la esfalerita diseminada, que presenta los mayores valores de Zn (Fig.6.7.25.A, B y C). Esta tendencia es similar a la observada por Sánchez-España (2000) en los depósitos del sector nororiental de la FPI, en los que la esfalerita incluida en calcopirita alcanza los mayores valores de Fe, o a la del depósito de Tharsis también en la FPI, con concentraciones menores de Fe en el stockwork, y mayores en los sulfuros masivos (Kase et al., 1990).

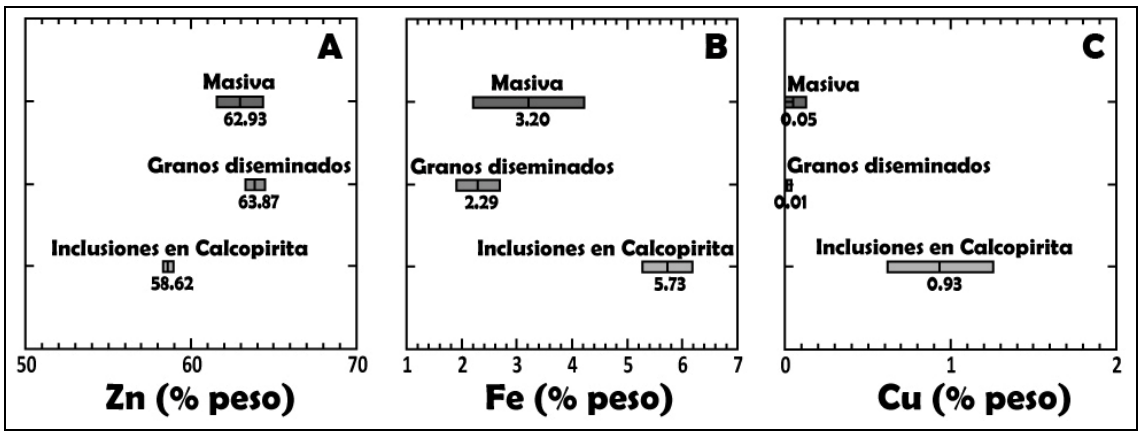


Fig.6.7.25. A. Distribución del contenido medio en Zn entre esfaleritas masivas, diseminadas e incluidas en calcopirita. B. Distribución del contenido en Fe entre esfaleritas masivas, diseminadas e incluidas en calcopirita. C. Distribución del contenido en Cu entre esfaleritas masivas, diseminadas e incluidas en calcopirita.

Dentro de los granos de esfalerita maclados se ha encontrado una ligera diferencia en la composición entre los individuos de macla de color oscuro y los de color claro. Ésta viene definida por elementos traza como son cobre y manganeso (Fig.6.7.26.A y B). En general los individuos oscuros muestran mayor variabilidad de concentraciones de estos elementos que los de color claro, estos últimos están marcados por concentraciones menores de manganeso, y mayores de cobre.

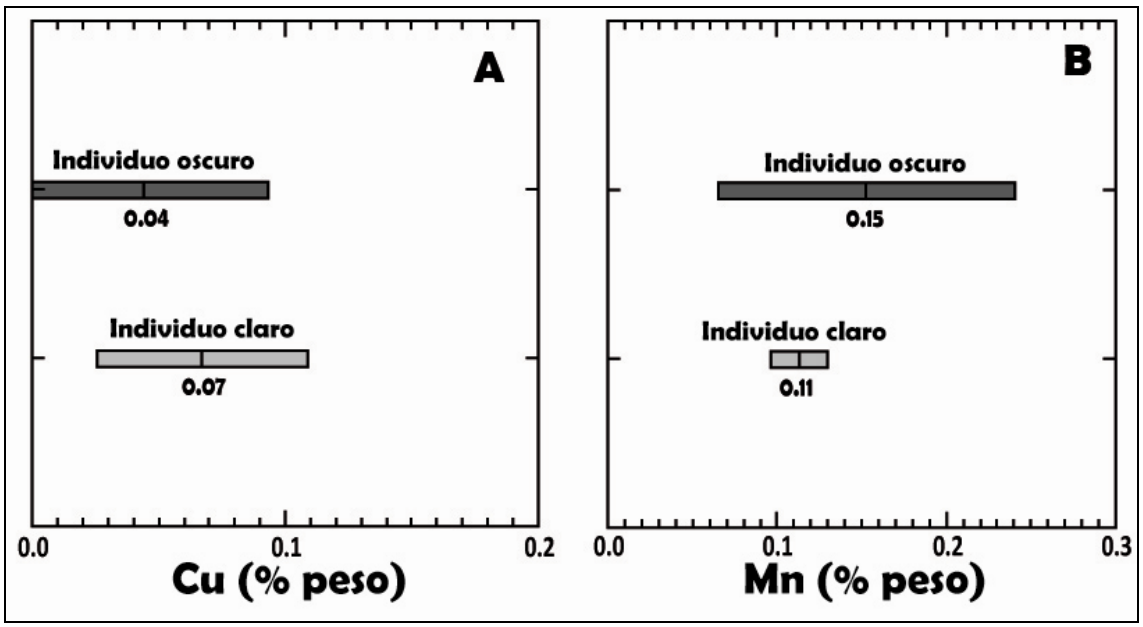


Fig.6.7.26. A. Distribución del contenido medio en cobre de los individuos maclados en esfaleritas. B. Distribución del contenido medio en manganeso de los individuos maclados en esfaleritas.

El contenido en FeS de la esfalerita es un reconocido geotermómetro y geobarómetro, sin embargo en el depósito de Arroyo Rojo no se ha observado esfalerita coexistente en equilibrio

con pirita y pirrotita hexagonal, por lo que estos métodos no pueden aplicarse (Barton y Toulmin, 1996; Scott y Barnes, 1971).

Galena

Se han realizado 47 análisis puntuales (EPMA) sobre diferentes muestras de galena, que nos han permitido establecer una fórmula estructural promedio igual a la teórica ($Pb_{0.99-1.01}$ $S_{0.99-1.01}$). Se han detectado concentraciones significativas de elementos traza como Bi, As, Ag y Cd (Tabla.6.7.27).

Galena	S	Pb	Bi	As	Ag	Cd	Sb	Cu
Mínimo	12.95	83.83	0	0	0	0	0	0
Máximo	13.59	87.92	0.65	0.29	0.28	0.25	0.21	0.18
Media	13.33	86.19	0.17	0.06	0.09	0.05	0.05	0.03
Desv. Est.	0.16	0.93	0.19	0.07	0.09	0.07	0.05	0.05

Tabla.6.7.27. Valores máximos, mínimos, medios y desviación estandar (% peso) de los elementos mayores y trazas determinados por microsonda en galena.

El contenido medio en Ag de este mineral es de 900 ppm., superior al de otros depósitos VMS como el de CSA (Australia) o Shuikousan (China) (Brill, 1989b; Xuexin, 1984). Por su parte el contenido medio en Cd (500 ppm), es muy superior al de los depósitos VMS de Shuikousan en China (Xuexin, 1984), y Kuroko en Japón (Takanashi, 1963 y 1966), pero similar al del depósito australiano de CSA (Brill, 1989b). La relación Sb/Ag varía entre 0 y 5, con un valor medio de 0.84, que es similar al calculado por Xuexin (1984) para los depósitos de sulfuros masivos de British Island (El Shazly et al., 1956 y 1957), aunque alejado del calculado por el mismo autor para los depósitos VMS de Shuikosan (China). El valor medio de la relación Sb/Bi es 0.73, más próximo al valor medio del depósito VMS de Shikousan, que al resto de depósitos estudiados por Xuein (op. cit), y correspondería según Malakhov (1968) a galena formada a temperaturas intermedias-bajas. Este autor propuso una clasificación de las temperaturas de formación de la galena en función del valor de esta relación; Sb/Bi<0.06 para galenas de alta temperatura y valores de Sb/Bi entre 6 y 13 para galenas formadas a bajas temperaturas.

La composición química de la galena se ve reflejada en una gráfica Pb/S (Fig.6.7.28.A), en la que se observa una dispersión de los datos mayor que la esperada, pero una muy buena correlación entre estos dos elementos. Pese a que la galena responde a una fórmula estructural prácticamente estequiométrica, la dispersión de sus datos en la gráfica anterior se debe a una diferente concentración de sus elementos menores como Ag, que exceptuando el sondeo AR7, presenta una muy buena correlación con el Pb (Fig.6.7.28.B).

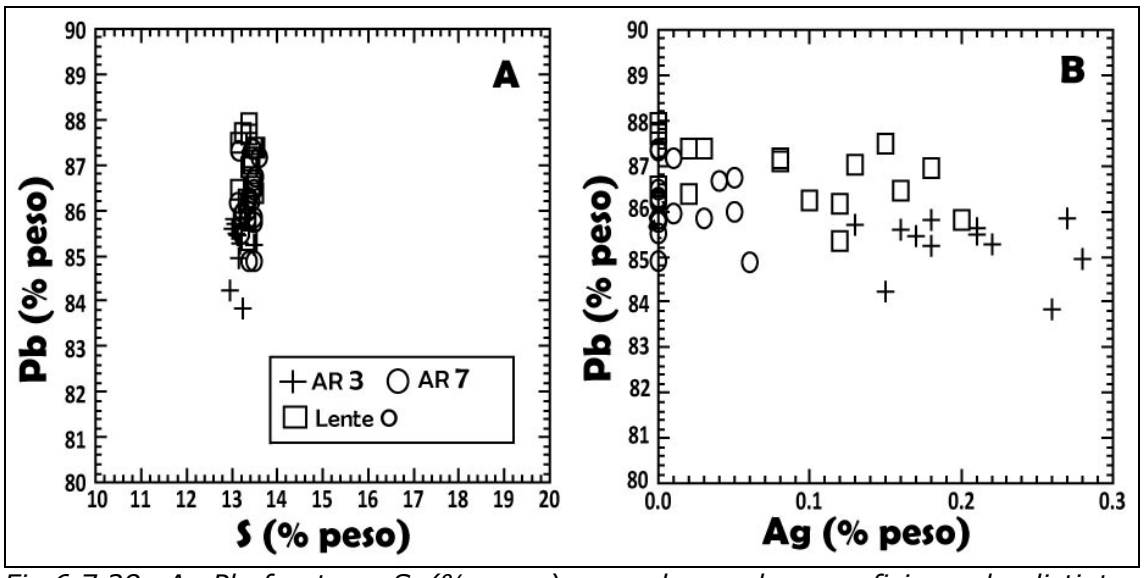


Fig.6.7.28. A. Pb frente a S (% peso) en galenas de superficie y de distintos sondeos. B. Pb frente a Ag (% peso) en galenas de superficie y de distintos sondeos.

En la gráfica de la Fig.6.7.29.A se aprecia de forma más detallada la diferente distribución del contenido medio en plomo de las muestras de los sondeos y el lentejón Oeste, mientras que la Fig.6.7.29.B muestra la distribución de la concentración en plata. El sondeo AR3 presenta un contenido medio en plomo inferior que se corresponde con una mayor concentración media en Ag. Este último sondeo puede alcanzar concentraciones en plata en torno a un 2.5% en peso, frente a los valores casi nulos de AR7.

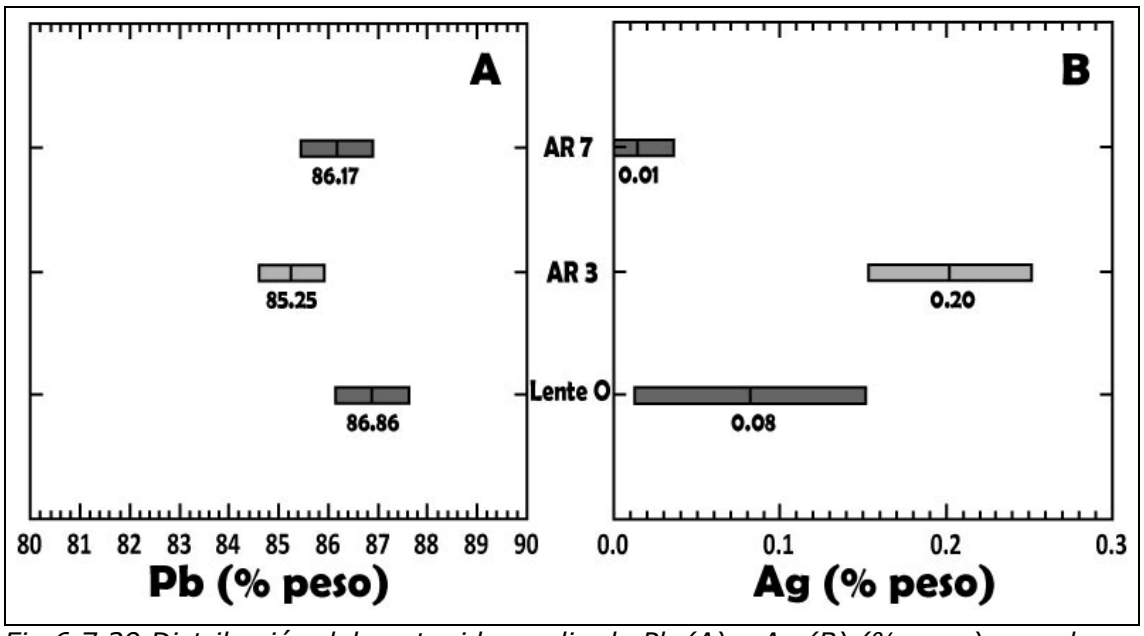


Fig.6.7.29 Distribución del contenido medio de Pb (A) y Ag (B) (% peso) en galenas de superficie y de sondeos.

La tendencia observada es la disminución del contenido en Pb hacia el centro del depósito, que coincide con mayores valores del

contenido en Ag. El contenido en azufre al contrario de lo observado en esfalerita y galena, permanece constante en las diferentes zonas del depósito.

La distribución de los elementos traza del depósito muestra un enriquecimiento de la galena en Sb en el lentejón Oeste, y en As y Cd en el sondeo AR7, aunque no definen una tendencia vertical ni lateral clara (Fig.6.7.30.A. B, y C).

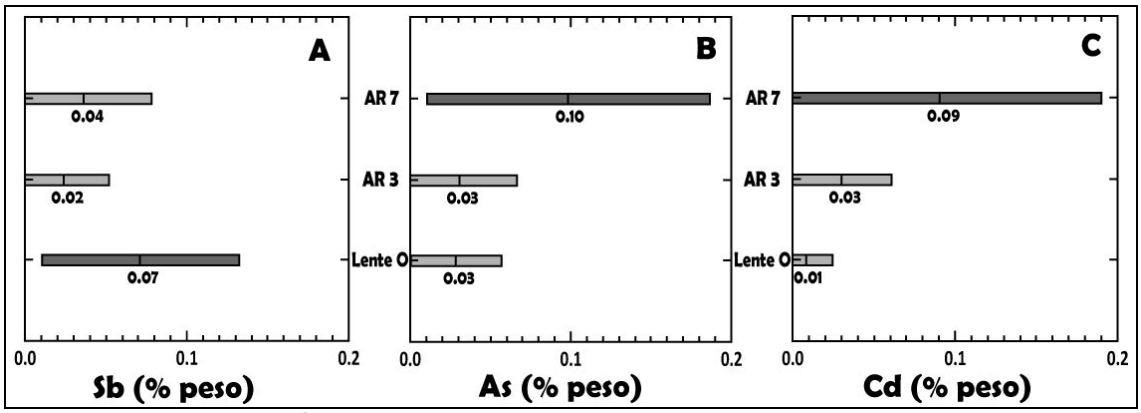


Fig.6.7.30. Distribución del contenido medio en Sb (A), As (B) y Cd (C) entre galenas de los diferentes sondeos y superficie.

Los diferentes estilos de mineralización presentes en el depósito si están definidos por concentraciones preferentes de unos elementos traza frente a otros. De este modo galenas de niveles masivos y semimasivos presentan mayores concentraciones medias de Ag (Fig.6.31.A), mientras que las galenas de zonas brechoides y de *stringer* están enriquecidas en Cd y Bi (Fig.6.31.B y C), lo que indicaría que durante la removilización de la galena y precipitación en vetas junto a cuarzo se produjo un enriquecimiento en estos dos últimos elementos. El diferente comportamiento de Ag y Bi, excluye la sustitución acoplada conjunta como mecanismo de entrada en la galena. El mecanismo más probable de entrada de estos elementos traza en la red de la galena, sería como inclusiones submicroscópicas (Sharp y Buseck, 1993), como ocurre en la esfalerita del depósito.

El coeficiente de distribución de CdS y MnS, entre esfalerita y galena puede ser utilizado como geotermómetro (Bethke y Barton, 1971; Geletii et al., 1979; Bortnikov et al., 1995), pero el carácter secundario de la galena de este depósito que se presenta siempre cortando a esfalerita, mostrando un estadio de formación posterior a este mineral, impide el uso de estas relaciones como geotermómetro.

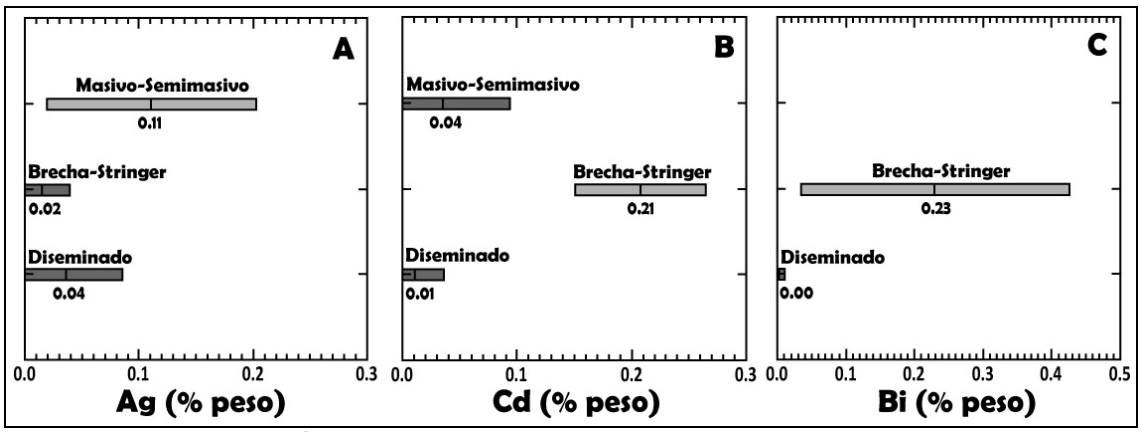


Fig.6.7.31. Distribución del contenido medio en Ag (A), Cd (B) y Bi (C) entre galenas diseminadas, de zonas brechoides y stringer, y masivas-semimasivas.

Calcopirita

Los análisis puntuales han revelado una composición prácticamente estequiométrica para este mineral, con una fórmula estructural: $Cu_{0.95\text{-}1.05}$ $Fe_{0.97\text{-}1.05}$ $S_{1.92\text{-}2.08}$. No obstante aparecen contenidos en Ni y Bi significativos como elementos traza. Los valores máximos, mínimos y medios de los 74 microanálisis realizados en calcopiritas, se recogen en la tabla 6.7.32.

Calcopirita	S	Cu	Fe	Bi	Ni	Co	Ag	As
Mínimo	32.38	32.65	28.64	0	0	0	0	0
Máximo	35.33	35.78	30.55	0.33	0.24	0.13	0.11	0.06
Media	34.47	34.38	29.86	0.06	0.04	0.04	0.03	0.01
Desv. Est.	0.75	0.54	0.4	0.07	0.05	0.03	0.03	0.02

Tabla.6.7.32. Valores máximos, mínimos, medios y desviación estandar (% peso) de los elementos mayores y trazas detectados por microsonda en calcopirita.

El contenido medio en Ag de Arroyo Rojo (300 ppm; Tabla.6.7.32) es similar al encontrado en el depósito VMS australiano de CSA (Brill, 1989b), aunque superior al de muchos de los depósitos equivalentes australianos (Big Cadia; Bajwah et al., 1987, Golden Grove; Frater, 1978) y canadienses (Noranda, Flin Flon y Chibougamau; Hawley y Nichol, 1961). Este valor es inferior al observado en la pirita y pirrotita de Arroyo Rojo, al contrario de lo observado por Hawley y Nichol (1961), Frater (1978) y Brill (1989b), entre otros, que describieron un enriquecimiento en Ag en la calcopirita con respecto a la pirita y pirrotita, en respuesta a la mayor facilidad de este elemento para entrar en la red de la calcopirita. Sin embargo, estos datos deben considerarse con cautela debido a que los valores de Ag de nuestro depósito están siempre próximos al límite de detección analítico.

La composición química de la calcopirita presenta una distribución claramente bimodal, puesta de manifiesto en el gráfico Cu/S

(Fig.6.7.33), donde se aprecian concentraciones más bajas en azufre y enriquecidas en cobre en el sondeo AR6. Por su parte el sondeo AR3 presenta dos poblaciones de datos diferenciadas correspondientes a individuos enriquecidos en cobre y empobrecidos.

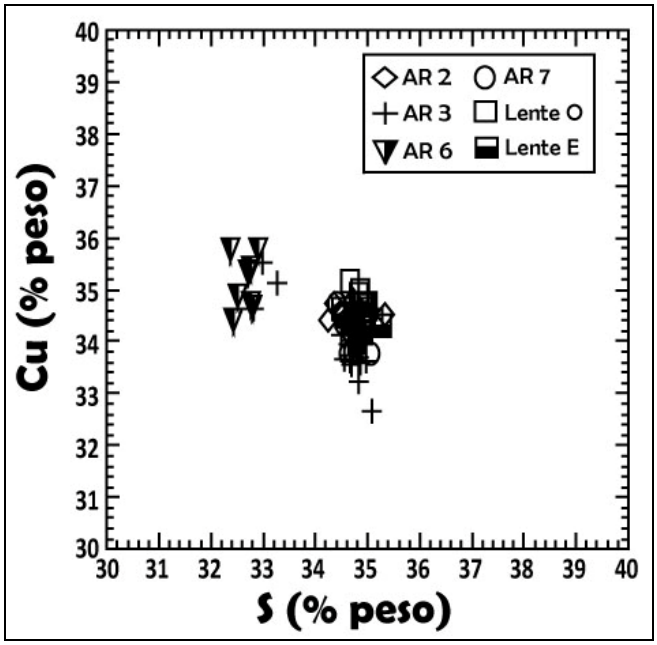


Fig.6.7.33. Cu frente a S en calcopirita de los diferentes sondeos y lentes del depósito.

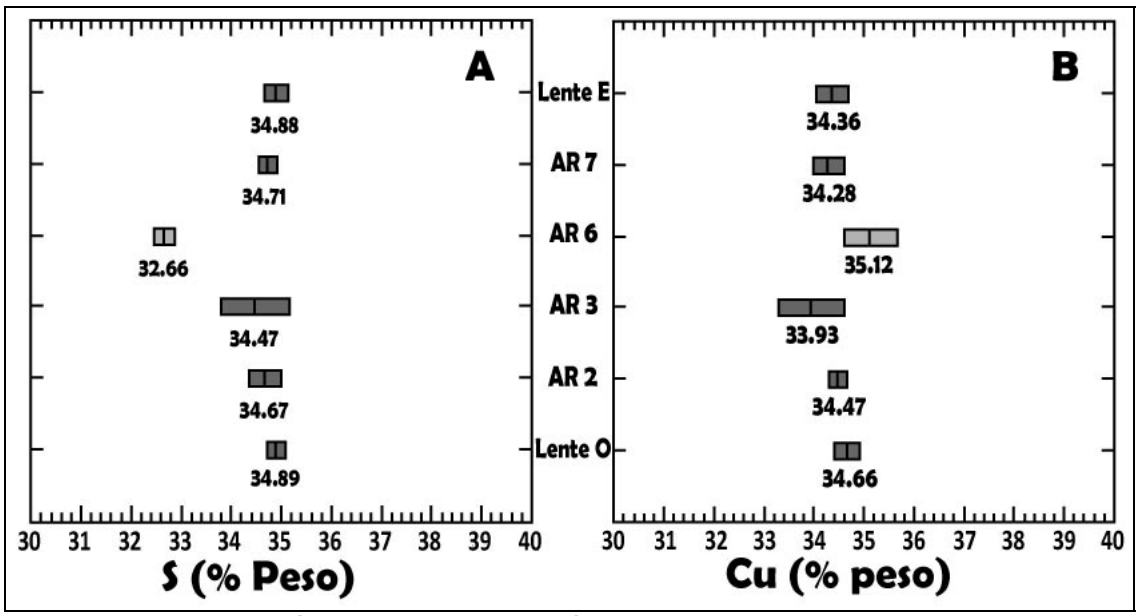


Fig.6.7.34. Distribución de la concentración media de S (A) y Cu (B) en calcopirita de los diferentes sondeos y lentejones del depósito.

La distribución del azufre lateralmente no muestra un patrón claro, únicamente el sondeo AR6 está empobrecido en S (Fig.6.7.34.A). La concentración media de cobre de los sondeos sería en torno al 34.5% en peso, estando el sondeo AR6 enriquecido en cobre con un valor próximo al 35% y el AR3 empobrecido con un

contenido en torno al 34% (Fig.6.7.34.B), pero sin mostrar un patrón de distribución lateral definido.

La distribución de los elementos mayores de la calcopirita en profundidad se caracteriza por un contenido en hierro constante, y un contenido en azufre, que disminuye con la profundidad (Fig.6.7.35.A) y en cobre que tiende al aumento (Fig.6.7.35.B).

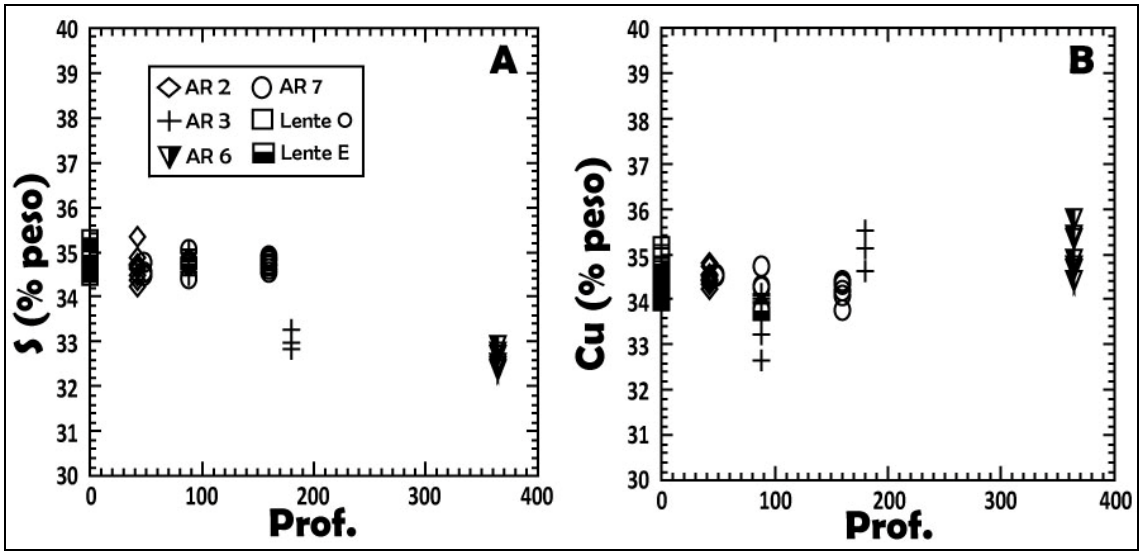


Fig.6.7.35. Distribución de la concentración de S (A) y Cu (B) de la calcopirita en profundidad.

Los diferentes estilos de mineralización presentes en el depósito presentan un comportamiento diferente para ciertos elementos mayores y traza, así el S se encuentra empobrecido en las muestras diseminadas (Fig.6.7.36.A), mientras que el hierro se encuentra enriquecido en los niveles masivos-semimasivos polimetálicos (Fig.6.7.36.B). Los contenidos medios en Cu más altos se observan en las zonas diseminadas (Fig.6.7.36.C), aunque son las zonas masivas-semimasivas las que presentan una mayor variabilidad en el contenido en Fe y Cu. Las distribución del Ni muestra una preferencia absoluta por las calcopiritas de zonas brechoides (Fig.6.7.36.D), lo que indica que durante la removilización de la calcopirita se produjo un enriquecimiento en este elemento.

Los rasgos texturales de la calcopirita muestran una correspondencia composicional con elementos mayores y menores, como es el caso del azufre, que presenta un contenido más bajo en los granos maclados, mientras que los granos recristalizados muestran un mayor contenido en este elemento. En la Fig. 6.7.37.A se puede ver esta diferencia, así como la tendencia a la homogeneidad composicional de los granos recristalizados, cuya variabilidad de concentraciones del azufre es mínima respecto al amplio rango que abarcan los cristales maclados.

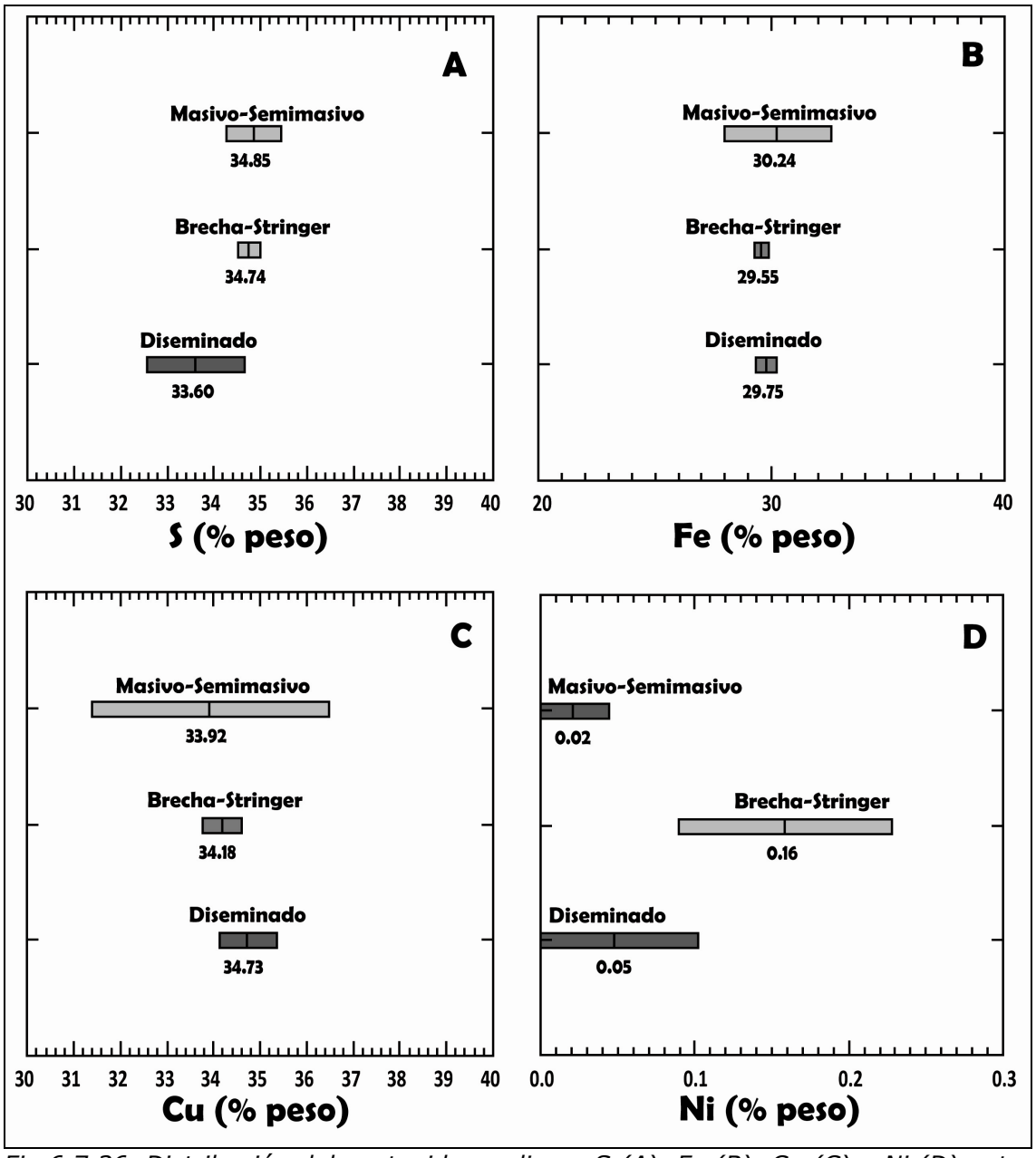


Fig.6.7.36. Distribución del contenido medio en S (A), Fe (B), Cu (C) y Ni (D) entre calcopiritas diseminadas, masivas-semimasivas, y de zonas brechoides y stringer.

Dentro de los elementos traza, el único que muestra una distribución concordante con los diferentes tipos texturales es el Bi. A pesar de que entre individuos maclados no se observan diferencias importantes, existe una concentración relativamente más alta de este elemento en los granos recristalizados de color oscuro frente a los de color más claro (Fig.6.7.37.B).

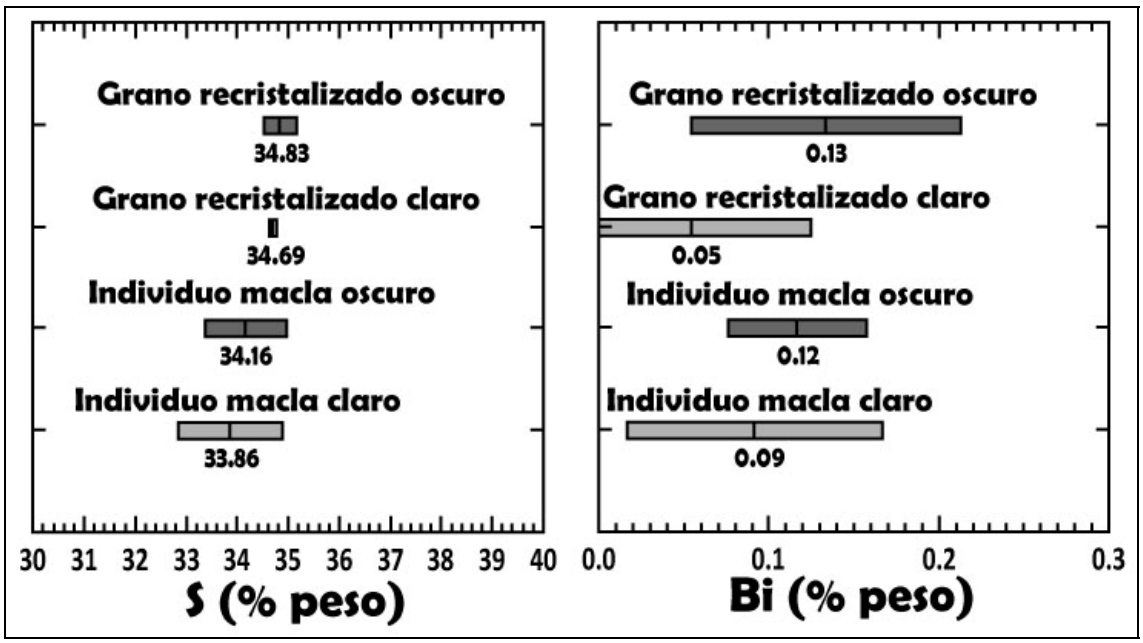


Fig.6.7.37. Distribución del contenido medio en S (A) y Bi (B) entre calcopiritas macladas y recristalizadas, diferenciando entre individuos y granos claros y oscuros.

Pirrotita

Se han obtenido 23 microanálisis de pirrotita, que han permitido inferir una composición química para este mineral con un déficit importante de azufre, en algunas muestras y de hierro en otras, de forma que la fórmula estructural se aleja bastante de los valores teóricos ($Fe_{0.91\text{-}0.97}$ $S_{1.03\text{-}1.09}$) con concentraciones importantes de elementos traza como el bismuto y el cobalto que pueden alcanzar el 0.30 y 0.22 %, respectivamente. Los datos analíticos se resumen en la Tabla.6.7.38.

Pirrotita	S	Fe	Bi	Co	Ni	Ag	Cu
Mínimo	37.00	57.12	0	0.01	0	0	0
Máximo	39.41	60.65	0.30	0.22	0.17	0.14	0.14
Media	37.88	59.56	0.10	0.10	0.07	0.04	0.02
Desv. Est.	0.69	0.83	0.09	0.05	0.04	0.03	0.04

Tabla.6.7.38. Valores máximos, mínimos, medios y desviación estándar (% peso) de los elementos mayores y traza detectados por microsonda electrónica en pirrotita.

El contenido medio en Ag de la pirrotita de Arroyo Rojo es alto (400 ppm) comparado con otros depósitos polimetálicos similares como los canadienses de Noranda, Flin Flon y Chibougamau con un contenido medio entre 8 y 80 ppm (Hawley y Nichol, 1961), pero con un contenido similar al depósito de CSA (Australia), con un contenido medio de 353 ppm (Brill, 1989b). Por su parte, el contenido medio en Co (1000 ppm) es superior al de los depósitos australianos de CSA (Brill, 1989b) y Golden Grove (Frater, 1978), y al depósito

canadiense de Noranda, y similar al contenido del depósito de Chibougamau, aunque inferior al valor del depósito de Flin flon que alcanza un contenido medio de 1500 ppm (Hawley y Nichol, 1961).

La relación Co/Ni de la pirrotita varía entre 0.14 y 2.50 con un valor medio de 1.37, inferior al valor medio correspondiente a la pirita del depósito (2.22). Si lo comparamos con la pirita framboidal coexistente con la pirrotita en el nivel masivo de ésta (Co/Ni=1.91), también es inferior. Estos datos son consistentes con las observaciones de Cambel y Jarkovsky (1968 y 1969) que describieron una concentración preferente del Co en pirita y del Ni en pirrotita coexistentes bajo condiciones metamórficas. En base a las observaciones de estos autores y Bralia et al. (1979), las condiciones metamórficas alcanzadas en el depósito, que dieron lugar a la rescristalización de la pirrotita descrita petrográficamente, sólo provocaron una redistribución menor de estos elementos, generando una relación Co/Ni menor en la pirrotita, pero sin que existan grandes diferencias entre ellas. Esta proximidad en las relaciones Co/Ni entre pirrotita y pirita framboidal asociada sería según Bralia et al. (1979) una prueba de la relación entre ambas y los procesos primarios.

La composición química de la mayoría de las pirrotitas analizadas en Arroyo Rojo es similar (Fig.6.7.39) y no se pueden establecer diferencias entre sondeos, ni en profundidad debido a que sólo se ha encontrado en un sondeo y a un solo nivel de profundidad.

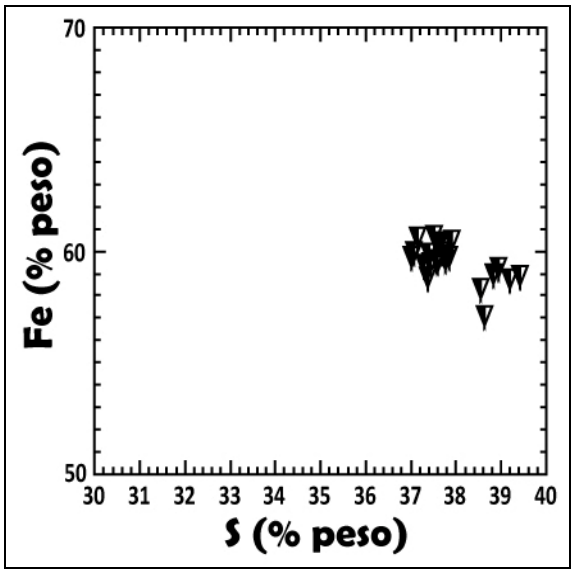


Fig.6.7.39. Hierro frente a azufre en porcentaje en peso en el nivel de pirrotita masiva del depósito.

Respecto a las variaciones composicionales de la pirrotita en función de la variabilidad textural se observa un incremento del contenido en S de pirrotita masiva a idiomorfa en detrimento del contenido en Fe (Fig.6.7.40.A y B). Al igual que lo observado en la

calcopirita, los granos recristalizados presentan un enriquecimiento en S, que en el caso de la pirrotita es máximo en los cristales idiomorfos (Fig.6.7.41.A). Dentro de los elementos traza el Cu presenta una concentración mínima o ni siquiera aparece en los granos de pirrotita recristalizados, mientras que en los cristales subidiomorfos diseminados en la ganga y en la pirrotita masiva alcanza mayores concentraciones medias (Fig.6.7.41.B). El Ni presenta un comportamiento similar al del Bi en la calcopirita con una concentración preferente en granos recristalizados oscuros que en claros, y en pirrotita masiva que en idiomorfa (Fig.6.7.41.C).

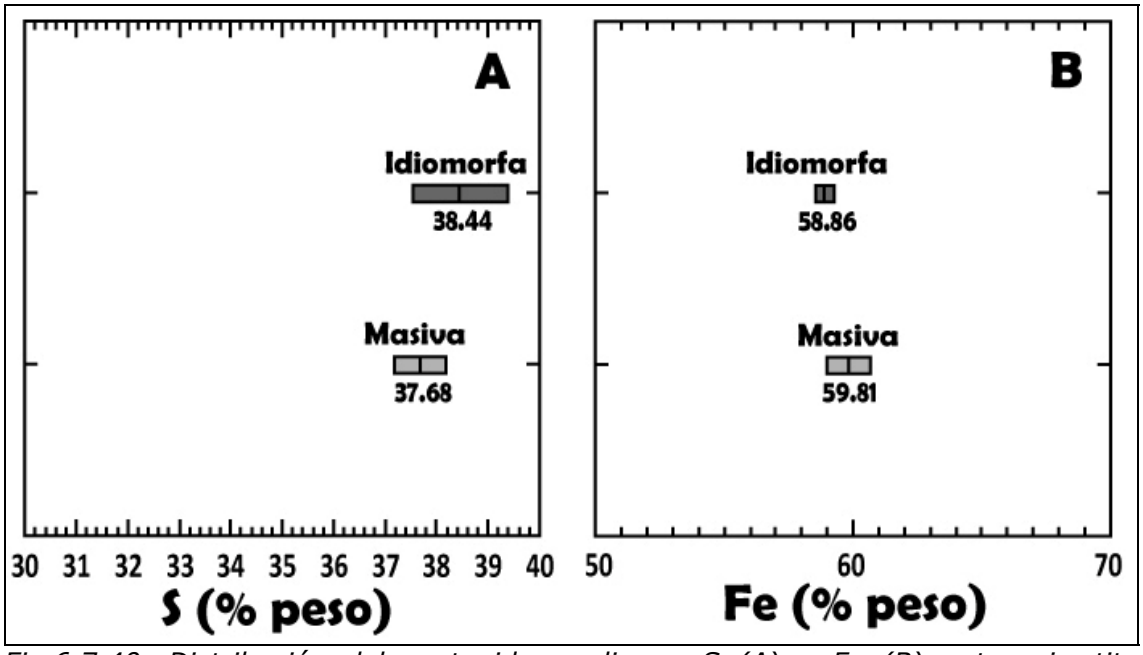


Fig.6.7.40. Distribución del contenido medio en S (A) y Fe (B) entre pirrotita masiva e idiomorfa.

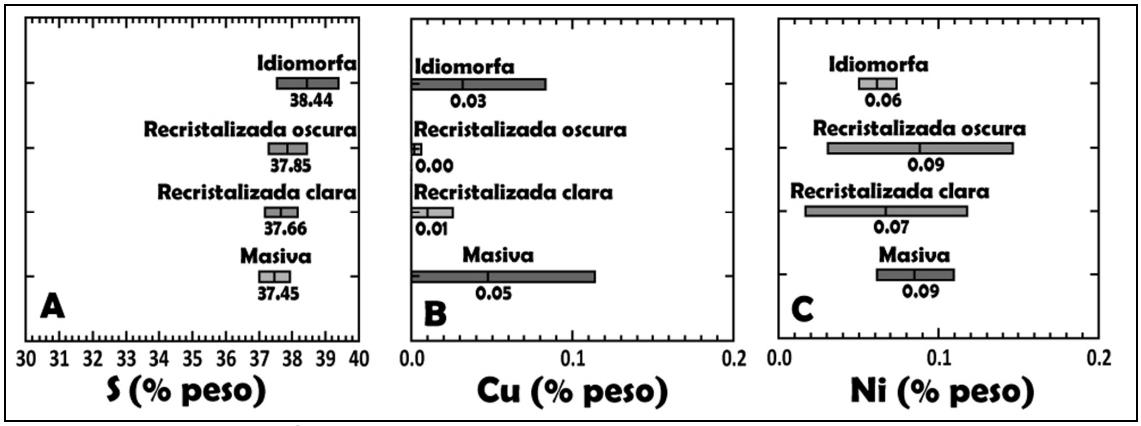


Fig.6.7.41. Distribución del contenido medio en S (A), Cu (B) y Ni (C) entre pirrotita masiva, recristalizada e idiomorfa.

Sulfosales

Se han realizado 9 análisis puntuales de tetraedrita (Tabla.6.7.42) que ponen de manifiesto una composición química alejada de la

fórmula teórica ($Cu_{8.73-9.49}$ $Fe_{1.54-2.06}$ $Ag_{0.5-1.05}$ $Zn_{0.51-0.52}$ $Sb_{4.09-4.19}$ $S_{12.36-12.75}$ $As_{0.17-0.34}$). Con un contenido en Ag y Zn entre 3.2 y 6.7 % y entre 1.8 y 1.9, respectivamente.

Tetraedrita	S	Sb	As	Cu	Fe	Zn	Ag	Cd	Bi
Mínimo	23.12	28.89	0.89	32.74	4.92	1.78	3.21	0.03	0
Máximo	23.85	29.80	1.14	35.97	6.91	1.91	6.72	0.11	0.12
Media	23.52	29.45	1.01	35.02	5.35	1.84	4.39	0.07	0.05
Desv. Est.	0.22	0.33	0.08	1.20	0.62	0.05	1.24	0.03	0.05

Tabla.6.7.42. Elementos mayores, menores y traza, detectados por microsonda electrónica en tetraedritas del depósito.

El microanálisis de bournonita (n=9; Tabla.6.7.43) ha revelado una fórmula estructural de proporciones estequiométricas ($Cu_{0.93-0.98}$ $Pb_{0.98-1.03}$ $Sb_{0.97-1.02}$ $S_{2.95-3}$ $As_{0-0.05}$) para este mineral.

Bournita	S	Sb	As	Pb	Cu	Fe	Zn	Cd
Mínimo	19.26	24.59	0.50	41.15	12.67	0.07	0	0
Máximo	19.94	25.17	0.61	43.62	13.33	0.41	0.14	0.06
Media	19.51	24.83	0.55	42.63	13.05	0.17	0.05	0.01
Desv. Est.	0.18	0.19	0.04	0.78	0.22	0.11	0.05	0.02

Tabla.6.7.43. Elementos mayores, menores y traza, detectados por microsonda electrónica en bournitas del depósito.

6.8 CONTENIDO METÁLICO DE LAS FACIES MINERALIZADAS

Se han realizado 16 análisis de roca total mineralizada, mediante Análisis de Activación Neutrónica Instrumental (INAA) e ICP-MS, incluyendo todos los tipos de facies mineralizadas: bandeada, masiva, semimasiva, brechoide, *stringer* y diseminada (Tabla.6.8.1).

La clasificación de estas muestras basada en su contenido metálico es coherente con las observaciones de campo, petrográficas y químicas, e incluye a Arroyo Rojo dentro de los depósitos polimetálicos de tipo Cu-Pb-Zn (Franklin et al., 1981) (Fig.6.8.2). Según este autor, los depósitos de este tipo son tabulares, concordantes, con cuerpos piríticos masivos, y zonas de *stringer* poco desarrolladas, y encajan en rocas volcánicas, características todas ellas comunes al depósito de Arroyo Rojo, y que comparte con otros depósitos VMS incluidos en esta clasificación como los de Canadá (Buttle Lake, British Columbia, Bathurst y New Brunswick, entre otros; Franklin, 1993; Lydon, 1988), Australia (Rosebery, Hercules, Que River, Hellyer y Thalanga entre otros; Large, 1992), Japón (Hokuroku District, Wagaomono District y Aizu District; Misra, 2000)

y la FPI (Río Tinto, Aznalcollar, Aljustrel, Salgadinho y Neves Corvo; Misra 2000).

	Bandeado				Masiva				Semimasiva		Brecha		Stringer		Diseminada	
	AR3-65C	AR3-97.3	AR4-82.1	AR6-171.5	AR7-48.1	CPAR1-2	CPAR1-4	AR2-140.6	AR6-339.9	AR7-134.7	AR2-114.5	AR2-143.1	AR3-177.5	AR7-50.3	AR2-13.5	AR4-228.6
SiO_2	18.12	48.35	41.72	34.02	19.51	11.02	26.75	31.24	53.70	26.32	56.70	47.71	40.44	26.10	31.45	25.46
TiO_2	0.22	0.03	1.12	1.28	0.03	0.08	0.08	0.30	0.52	0.05	0.58	0.05	0.42	0.08	0.50	0.88
Al_2O_3	4.02	2.85	17.42	11.38	3.80	0.36	1.02	12.23	14.53	5.95	9.49	3.80	9.86	8.99	8.90	13.09
Fe_2O_3	16.87	6.89	12.10	22.73	7.19	24.16	13.25	10.54	6.95	12.63	7.56	6.71	11.67	13.21	6.23	20.59
MgO	5.12	3.62	2.04	1.66	5.62	0.00	0.76	24.88	6.22	14.43	6.02	7.21	14.84	15.03	18.74	10.71
CaO	0.35	0.14	1.79	2.71	0.13	0.18	0.13	0.53	1.12	0.15	0.50	0.42	0.60	0.24	4.67	1.57
Na_2O	0.00	0.01	0.05	0.12	0.03	0.03	0.04	0.01	5.65	0.01	0.35	0.00	0.04	0.00	0.04	0.04
K_2O	0.00	0.00	6.75	3.25	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	3.85	0.12	0.48	0.12	0.12	3.37
P_2O_5	0.07	0.03	0.34	0.65	0.04	0.07	0.06	0.09	0.04	0.02	0.03	0.03	0.23	0.06	0.12	0.38
S	21.80	10.10	9.50	16.10	17.80	32.60	23.30	7.47	1.64	14.10	5.21	10.90	8.71	13.40	6.87	13.60
Zn	178000	112000	100	160	227000	70700	251000	6960	140	89600	490	120000	89900	90500	56800	150
Pb	91200	63800	16	175	122000	54600	47700	1560	63	59500	284	28200	53500	41200	30500	110
Cu	1020	17600	39	47	22900	2580	9410	25	33	3340	28	98	14100	7760	79	72
Mn	1180	808	153	145	1050	1100	458	1540	188	1410	509	924	609	1610	1360	984
As	64	31	623	7710	15	149	102	70	43	50	1040	17	230	41	43	1530
Co	15	4	36	18	8	1	2	11	21	1	16	4	3	7	22	29
Ni	< 10	30	20	20	30	< 10	< 10	< 10	30	< 10	10	< 10	20	40	20	20
Ag	44	< 5	< 5	< 5	< 5	82	43	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	19
Hg	48000	30700	1650	1060	96800	24700	39500	3420	96	33300	12200	> 100000	42700	37700	63500	2130
Au	57	< 2	429	110	48	422	378	62	44	17	132	18	53	< 2	< 2	326
Sn	26	5	< 0.5	< 0.5	3	< 0.5	2	< 0.5	1	1	< 0.5	7	3	5	3	< 0.5
Bi	33	3	< 2	< 2	5	< 2	59	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	2	6	< 2	< 2
Rb	< 0.4	< 0.4	294	112	< 0.4	< 0.4	< 0.4	2	< 0.4	1	85	< 0.4	< 0.4	6	< 0.4	94
Sr	8	6	25	72	6	6	4	63	120	13	60	26	< 3	16	108	37
Ba	5	6	3160	3660	3	< 3	18	8	47	< 3	3910	14	5	8	7	1250
Sb	422	55	68	176	185	177	1490	12	57	42	26	24	41	101	20	104
Sc	6	2	42	25	1	1	2	14	18	1	24	3	17	4	19	35
V	52	29	390	88	43	< 5	9	209	159	30	82	52	< 5	63	156	337
Cr	92	130	296	126	63	52	60	108	138	36	252	149	160	95	100	205
Li	33	18	30	22	30	29	8	79	28	35	33	24	15	68	55	93
Se	155	42	< 0.8	< 0.8	101	37	133	7	< 0.8	45	< 0.8	49	35	60	34	2
Ga	18	31	27	26	41	24	24	44	24	32	9	26	25	45	32	21
Ce	51	36	29	47	1	3	2	4	90	3	10	2	29	9	31	25
Tl	6	6	31	27	10	2	5	1	0	2	34	2	5	4	2	24

Tabla.6.8.1. Análisis químicos de muestras correspondientes a facies bandeada, masiva, semimasiva, brecha, stringer y diseminada. Análisis de óxidos y S expresados en % en peso, de elementos en ppm, excepto Au y Hg en ppb.

Según Franklin (1993), la mayor parte de las muestras analizadas corresponderían a depósitos de tipo Pb-Zn, y el resto a Cu-Pb-Zn (Fig.6.8.2). Sin embargo, no existe ninguna correspondencia entre las diferentes facies analizadas y los distintos tipos de depósitos. Las muestras con mayores concentraciones de Cu, corresponden a muestras piríticas, siendo las facies masivas, brechoides y de *stringer* preferentemente más pobres, lo que demuestra que la existencia de una zonación mineralizada desarrollada por *refining,* como la definida en los depósitos VMS de tipo Kuroko, está ausente.

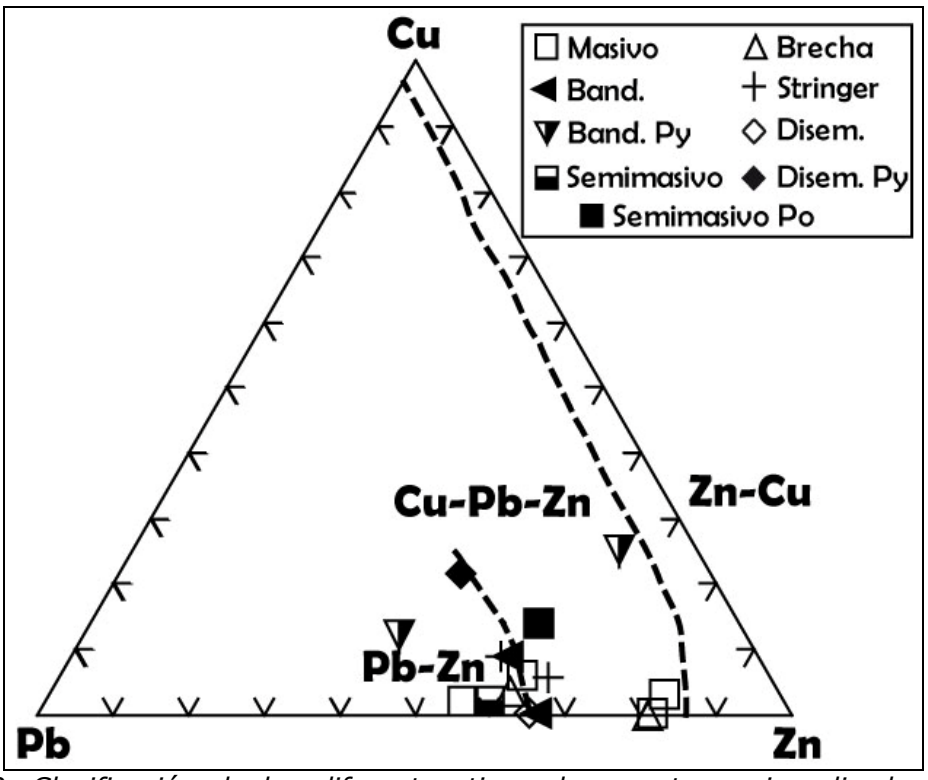


Fig.6.8.2. Clasificación de los diferentes tipos de muestras mineralizadas según Franklin (1993).

Si observamos la distribución de estos tres metales en profundidad, se observa que los contenidos en Cu siempre son inferiores a los de Pb y Zn, tal y como apuntan las leyes obtenidas por Yamana Resorces (1998), resumidas en Broilli (2000) ($\%Pb/Cu_{medio}=40$; $\%Zn/Cu_{medio}=22$). Aunque estos dos últimos elementos presentan mayores concentraciones en las zonas superiores del depósito, coincidiendo con facies masivas, semimasivas y bandeadas, el Cu presenta una distribución irregular en el depósito (Fig.6.8.3), confirmando la ausencia de una clara zonación y existencia de *refining*.

Pb y Zn presentan una correlación positiva muy alta, y presentan valores bajos en muestras semimasivas de pirrotita, muestras de bandeados piríticos y muestras de mineralización pirítica diseminada, así como en una muestra de brecha que corresponde a una brecha de

roca tobácea, cementada por cuarzo y pirita fundamentalmente, y valores altos en muestras con carácter polimetálico y mayores contenidos en esfalerita y galena (Fig.6.8.4).

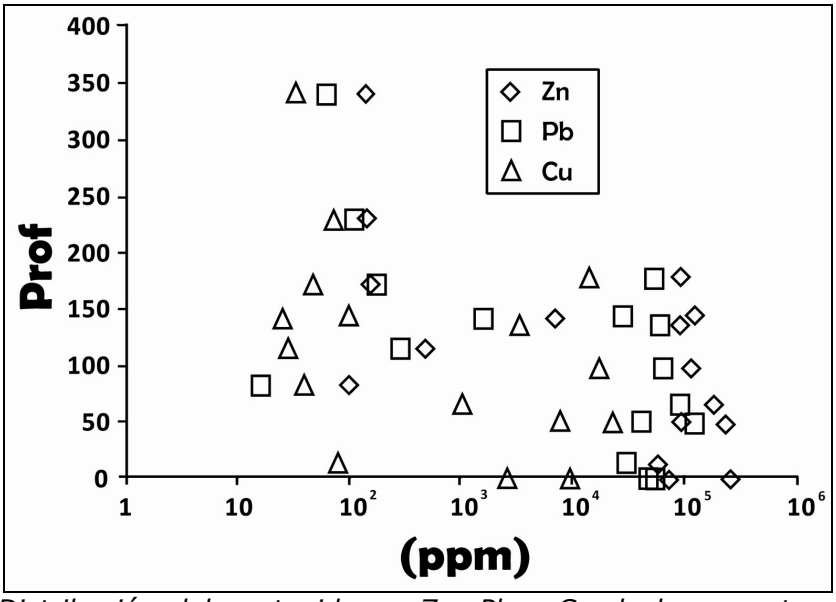


Fig.6.8.3. Distribución del contenido en Zn, Pb y Cu de las muestras analizadas según su profundidad.

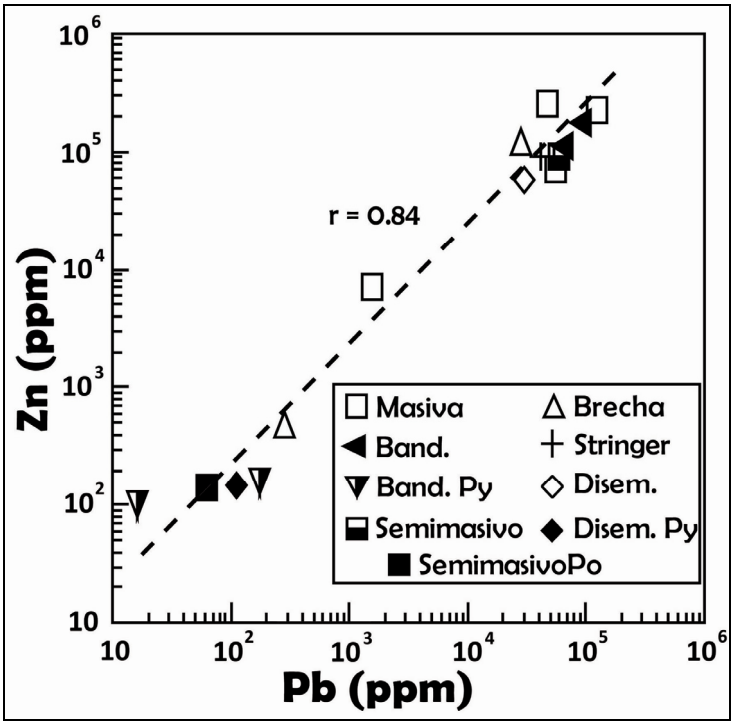


Fig.6.8.4. Relación entre Pb y Zn de las diferentes facies mineralizadas.

La ausencia de barita en el depósito queda demostrada por la buena correlación negativa entre el Ba y Pb+Zn, inversa a la observada en otros depósitos de sulfuros masivos como la FPI (Sánchez-España, 2000) (Fig.6.8.5.A). La correlación del Ba, con el potasio, es muy alta lo que indica que el Ba presente en las rocas proviene del componente celsiano del feldespato (Fig.6.8.5.B). Se

observa, además, la correspondencia entre los contenidos más altos en Ba, y las rocas distales a la mineralización polimetálica, donde se encuentran feldespatos potásicos primarios más frescos, y ricos en Ba, como se describió en el capítulo anterior (Apartado.5.4.3).

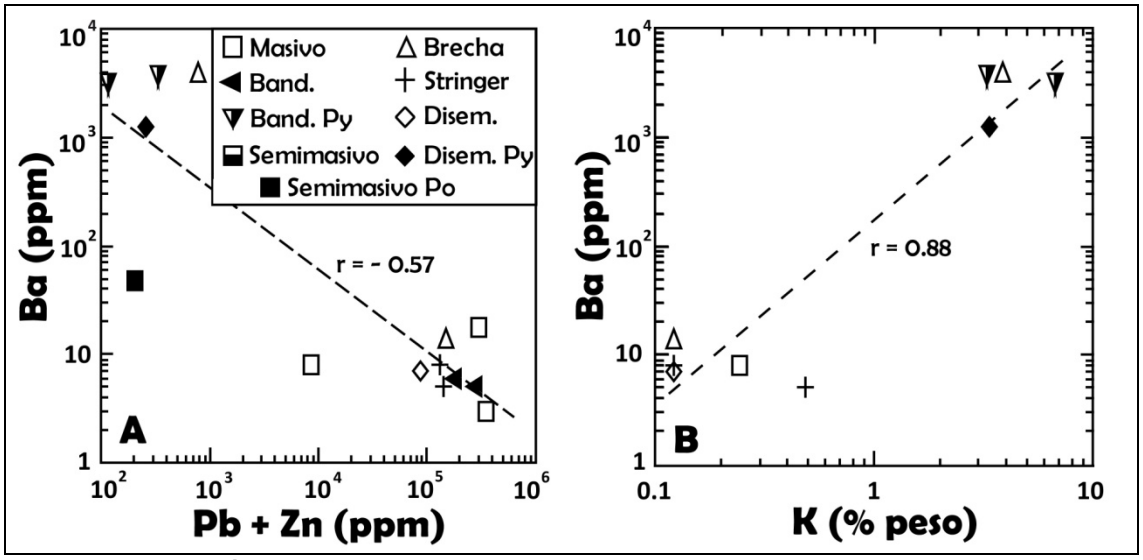


Fig.6.8.5. Relación entre Ba y Pb+Zn (A) y entre Ba y K (B) en los distintos tipos de facies mineralizadas.

El contenido en Na_2O de las muestras analizadas es en general bajo y presenta también una aceptable correlación negativa con la mena de carácter polimetálico (Pb+Zn) (r= -0.41) si se exceptúa la muestra de pirrotita semimasiva, que como se explicó anteriormente encaja en una dacita relativamente inalterada (Fig.6.8.6.A). Esta tendencia indicaría que la albitización que tiene lugar en el depósito no está directamente relacionada con la mineralización polimetálica, o si lo está es en las zonas más distales, donde la mineralización es fundamentalmente pirítica y diseminada.

El contenido en TiO_2 de las rocas mineralizadas es alto, siguiendo la tendencia general de las rocas de caja, como se describió en el capítulo anterior (Tabla.6.8.1). Sin embargo, la relación entre TiO_2 y Pb+Zn muestra que el contenido en titanio aumenta al disminuir el carácter polimetálico de las rocas, y por lo tanto, sugiere que la presencia de titanita secundaria tenga un origen diferente al de la mineralización, y en consecuencia no esté directamente relacionada con la alteración hidrotermal que dio lugar al depósito de la mineralización principal (Fig.6.8.6.B). La presencia de titanita secundaria debido a la alteración regional ha sido descrita en otros distritos VMS, como el de la subprovincia de Abititi oeste (Canadá) (Hannington et al., 2003).

El contenido en Ag del depósito es inferior al esperado teniendo en cuenta los valores de plata invisible, encontrados en los análisis

puntuales de microsonda electrónica de pirita, galena y calcopirita, y se sitúa en la gran mayoría de las muestras por debajo del límite de detección (Tabla.6.8.1). El contenido en Au, a pesar de la presencia de piritas arsenicales, no es demasiado alto y no presenta una correlación clara con Pb, Zn o Cu, ni con un tipo de mineralización determinado.

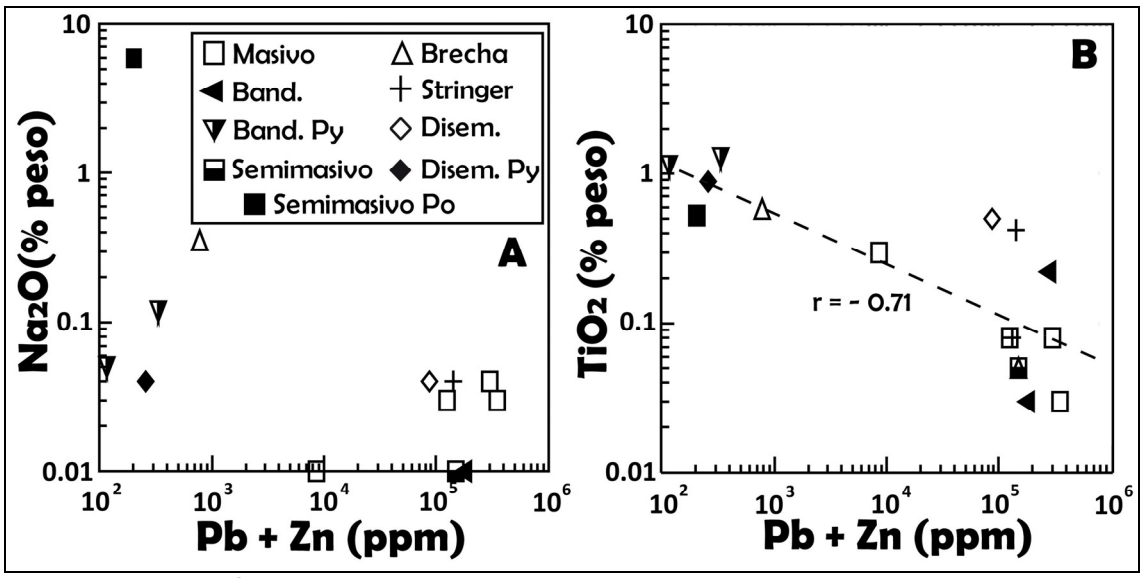


Fig.6.8.6. Relación entre Na_2O y Pb+Zn (A) y entre TiO_2 y K (B) en los distintos tipos de facies mineralizadas.

Hg y Se presentan unas buenas correlaciones positivas con el carácter polimetálico de la mena, 0.73 y 0.88 respectivamente (Fig.6.8.7.A y B). El aumento del contenido en estos elementos está directamente relacionado con el aumento del contenido en esfalerita en las muestras polimetálicas, mineral portador de estos dos elementos. La esfalerita contiene cantidades importantes de Hg, como confirman los datos de microsonda electrónica (Tabla.6.7.15). La correlación del Se con la esfalerita de Arroyo Rojo es muy alta (r=0.9) (Fig.6.8.8.A). Altas concentraciones de Se en esfalerita han sido observadas en otros VMS como el de Sauda (Noruega), (Andersson, 2004; Cook et al., 2009), Kidd Creek (Canadá) (Cabri et al., 1985) y Rosebery (Australia) (Huston et al., 1995). Sin embargo, esta tendencia encontrada en Arroyo Rojo difiere de las observaciones hechas sobre otros depósitos VMS como el de Yukon (Canadá), con estructuras de *mound* y típica zonación de *refining*, que presenta unas altas correlaciones entre el selenio y la calcopirita de las zonas basales del depósito proximal, cuya concentración disminuye hacia techo, y unas correlaciones menores y bajos contenidos en Se, con una distribución más irregular, en los diferentes sulfuros de zonas distales (Layton-Matthews et al., 2008).

En el depósito de Arroyo Rojo el comportamiento del selenio no se rige por ninguno de estos dos modelos y presenta una clara

correlación negativa con la profundidad, donde se encuentran los valores más bajos de Se, mientras que los valores más altos coinciden con las zonas superiores de la mena polimetálica más ricas en esfalerita (Fig.6.8.8.B). De acuerdo con las observaciones de Tischendorf (1969) y Layton-Matthews et al. (2008), la distribución del selenio en Arroyo Rojo es independiente del factor temperatura. Está distribución podría deberse a la existencia de galena paragenéticamente posterior a esfalerita y calcopirita, como se describió en el apartado de petrografía, que contrastaría con la baja temperatura de saturación de la galena inferida por algunos autores como Eldridge et al. (1983), Pisutha-Arnond y Ohmoto, (1983) y Ohmoto (1996), y que sugiere que la distribución de los sulfuros en el depósito de Arroyo Rojo no es consistente con la dependencia de la temperatura de la solubilidad de los minerales (Layton-Matthews et al., 2008). Según este último autor la distribución del selenio en las fases minerales del depósito de Arroyo Rojo podría estar influenciada también por el ambiente del fondo marino durante el depósito, o la tectónica que actúo sobre el mismo.

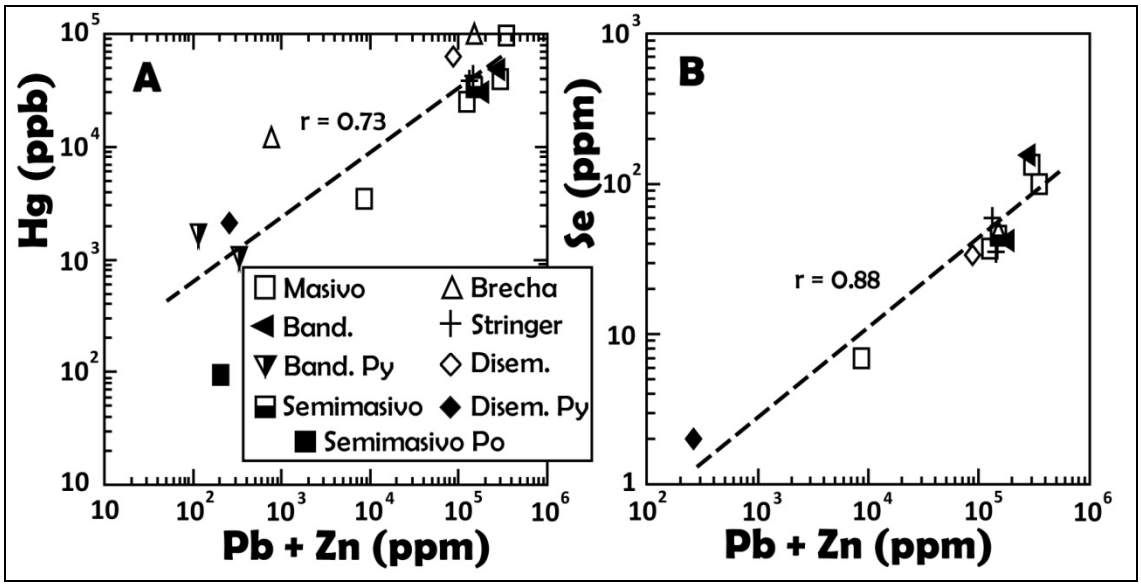


Fig.6.8.7. Relación entre Hg y Pb+Zn (A) y entre Se y Pb+Zn (B) en los distintos tipos de facies mineralizadas.

El As y el Co presentan ambos una correlación negativa con el contenido polimetálico de la mena, aunque no es muy significativa (Fig.6.8.9.A. y B.) Este comportamiento podría deberse a la inclusión preferente de estos dos elementos en la pirita, el primero relacionado con un origen diagenético o hidrotermal de este mineral, y el segundo, con un origen primario, como se ha descrito en el apartado de química mineral. El comportamiento del Co en la pirrotita descrito en el apartado anterior, es similar al de la pirita, no así el del As, que presenta concentraciones muy bajas, y por eso la muestra semimasiva de pirrotita presenta un bajo contenido en As

desviándose de la tendencia general de la mayoría de los análisis (Fig.6.8.9.A).

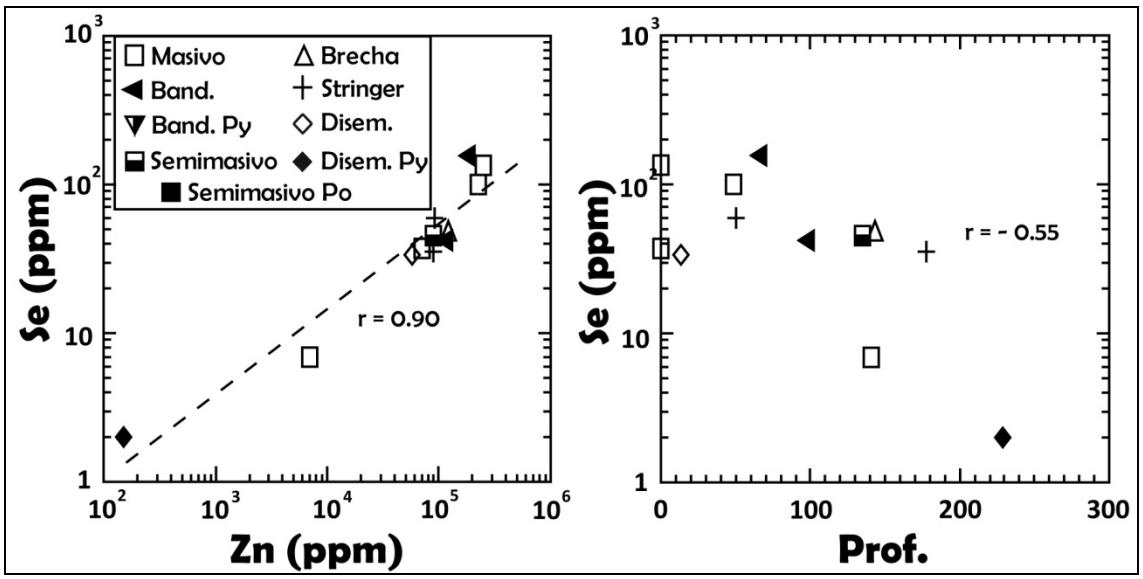


Fig.6.8.8. A. Relación entre Se y Zn en los distintos tipos de facies mineralizadas. B. Distribución del Se en profundidad dentro los distintos tipos de facies mineralizadas.

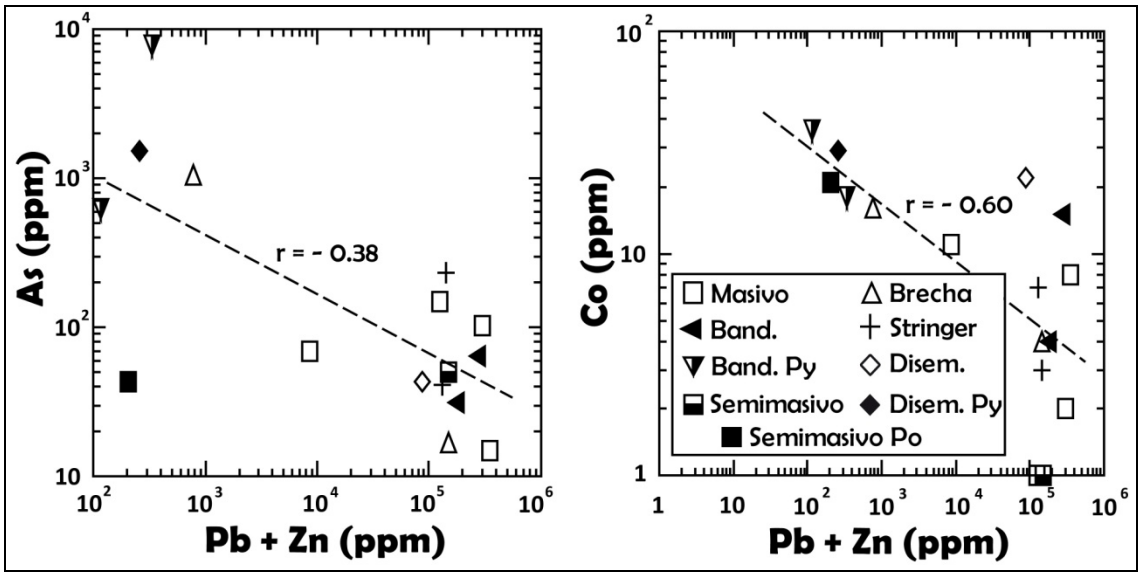


Fig.6.8.9. A. Relación entre As y Pb+Zn (A) y entre Co y Pb+Zn (B) en los distintos tipos de facies mineralizadas.

6.9 SECUENCIA PARAGENÉTICA

La distribución de las principales fases minerales, sus relaciones texturales, la variación lateral y vertical del quimismo de elementos mayores y traza de cada mineral, así como de los diferentes estilos de mineralización nos permite elaborar una hipótesis de la secuencia de formación de los diferentes minerales mena en el depósito de Arroyo Rojo. A continuación se describen en orden cronológico las

diferentes fases de mineralización que han tenido lugar en el depósito, dejando para discusiones posteriores el modelo genético del depósito. La Fig.6.9.1 muestra un cuadro resumen de las distintas fases minerales que precipitan en las diferentes etapas.

6.9.1. Etapa primaria o sinsedimentaria.

Durante los primeros estadios de formación del sistema hidrotermal de fondo marino, coetáneamente con el depósito de la secuencia volcano-sedimentaria, tuvo lugar la precipitación química de pirita framboidal y coloforme, rica en Co y Ni (Py I). Este tipo de pirita pudo formarse por precipitación coloidal (Papunen, 1966; Ramdohr, 1980), o por cristalización a partir de soluciones sobresaturadas en FeS (mackinawita) (Roedder, 1968; Wilkin y Barnes, 1997). Como ya apuntaron Butler y Rickard (2000) y Solomon y Gaspar (2001), en depósitos semejantes clasificados como *brine pool*, este último mecanismo es el que actuó con más probabilidad.

La coexistencia de abundante pirita framboidal con pirrotita (Po I), existente a profundidades superiores a 300 m en el sondeo AR6, indica la existencia de fluidos mineralizadores reductores, con bajo potencial de oxidación, que está relacionado según Solomon et al. (2004) con bajas fugacidades de O y altos ratios Fe/Cu, para pH constante. Estas características han sido también observadas en otros depósitos VMS como Río Tinto o Aznalcollar (Carvalho et al., 1999; Sánchez-España et al., 2000). Sin embargo, algunas características observadas al microscopio (Fig.6.6.6), sugieren la posibilidad de que al menos parte de la pirita framboidal se haya formado a partir de la pirrotita, que precipitó a temperaturas inferiores, como demostraron de manera experimental Sweeney y Kaplan (1973), y Schoonen y Barnes (1991). La transformación parcial de pirrotita hexagonal a pirita ha sido observada en algunos depósitos actuales de acumulación de sulfuros en el fondo marino (Marchig et al., 1988; Peter y Scott, 1988). Otra posibilidad es la formación de pirrotita a partir de la pirita framboidal por un descenso local de la fugacidad de oxígeno que pudo tener lugar a gran profundidad.

6.9.2. Etapa diagenética o hidrotermal incipiente.

La evolución diagenética de la pirita primaria formada en la etapa anterior, da lugar a estructuras intermedias como texturas *atoll* y recrecimientos coloformes intermedios, y externos. La progresiva evolución del sistema hidrotermal y aumento de la temperatura da lugar al desarrollo de pirita idiomorfa, que acumula preferentemente As y Cu, y a la formación de zonaciones oscilatorias de As en los

sucesivos recrecimientos coloformes de la pirita, fruto de recargas periódicas de fluidos hidrotermales de composición constante (Fleet et al., 1989) (Py II). La formación de estas zonaciones y precipitación se produce según este autor a partir soluciones sobresaturadas. Parte de este arsénico da lugar a la formación de escasos cristales aislados de arsenopirita (Apy), que aparecen asociados a las piritas arsenicales.

Durante esta etapa que genera los sulfuros diseminados del depósito, se produjo la precipitación de cantidades menores de esfalerita, pobre en Fe (Sph I) y más raramente de calcopirita (Cp I). El paso de estos fluidos hidrotermales todavía no muy calientes, con baja fugacidad de oxígeno y una alta relación Fe/Cu, se realizó a través de materiales más susceptibles, como son las tobas, que por su alta porosidad sirvieron de canales naturales en el avance de los fluidos hacia la superficie, dando lugar a la precipitación de pirita de grano fino diseminada en fracturas perlíticas y paredes de vesículas. La presencia de fluidos con estas características hace que la precipitación de pirita en esta etapa sea también dominante, por lo que el Fe de los fluidos supersaturados pasa a formar parte de la pirita preferentemente, y eso podría explicar los bajos contenidos en Fe de la esfalerita diseminada.

6.9.3. Etapa hidrotermal o principal.

En esta etapa la evolución del sistema hidrotermal alcanza su máximo desarrollo, y se produce un cambio paulatino en el quimismo de los fluidos hidrotermales que se tornan más ácidos, aumentando la fugacidad del oxígeno y disminuyendo la relación Fe/Cu y Zn/Cu. Durante esta etapa se produce la precipitación directa de esfalerita rica en Fe (Sph II) y cantidades menores de calcopirita (Cp II) asociada, a partir de estas soluciones sobresaturadas en Zn, y en menor medida Cu, a veces ocupando espacios intersticiales entre piritas, aunque también se produce el reemplazamiento parcial de la roca volcánica encajante como mecanismo de depósito. La calcopirita se muestra, en base a las observaciones petrográficas, en unas ocasiones coetánea a la esfalerita, formando un bandeado entre cristales de pirita previos, y en otras, paragenéticamente posterior, como demuestra la presencia de inclusiones de calcopirita en esfalerita (Ramsden et al., 1990; McArthur, 1986). El desarrollo de este fenómeno se ha podido realizar por difusión en estado sólido, ya que se preservan las estructuras primarias (maclas de crecimiento) de la esfalerita (Genkin, 1958). Localmente se han observado inclusiones de pirrotita (Po II) en lugar de calcopirita.

El Fe excedente de la formación de pirita, presente ahora en menor cantidad en disolución en los fluidos supersaturados, pasa a

formar parte de la esfalerita, más rica en Fe, que la de la etapa anterior.

La galena (Gn I) precipita posteriormente a los minerales anteriores, reemplazando parcialmente esfalerita, calcopirita y ganga, lo cual no es común en los depósitos VMS, donde aparece íntimamente ligada a esfalerita. En depósitos hidrotermales modernos asociados a límites de placas convergentes, considerados en la actualidad buenos análogos de los depósito VMS antiguos, sí ha sido descrita galena paragenéticamente posterior a esfalerita (De Ronde, 2003). Esta precipitación tardía podría deberse a un cambio de la concentración del Pb en el tiempo, de forma que durante la precipitación de esfalerita y calcopirita los fluidos estuvieran excepcionalmente empobrecidos en plomo, y hubiera aumentado con posterioridad su concentración, que unido a una descenso en la fugacidad del oxígeno hubiera provocado la precipitación de galena postdatando a esfalerita y calcopirita. Otra posibilidad es que la galena precipitara junto con esfalerita, y fuera puesta en disolución posteriormente, o removilizada por procesos metamórficos para precipitar reemplazando a esfalerita y calcopirita. Esta hipótesis es más improbable puesto que la esfalerita en las mismas condiciones de T, pH y fugacidad de O es incluso más soluble que la galena, y bajo condiciones metamórficas tanto esfalerita como calcopirita y galena se comportan muy plásticamente.

La disminución progresiva de la relación Fe/Cu de los fluidos, favorece la formación de sulfosales asociadas, tetraedrita y bournonita (Tt-Bn), que suelen precipitar coetáneamente, a expensas de galena y calcopirita.

6.9.4. Etapa final.

En esta etapa tienen lugar las últimas manifestaciones hidrotermales del sistema que dan lugar a la precipitación de nuevas generaciones de sulfuros y de cuarzo hidrotermal. Conforme avanzan los fluidos hidrotermales tardíos se produce el descenso progresivo de la temperatura y la apertura de huecos, en los que precipita galena rica en Cd y Bi (Gn II), esfalerita (Sf III), y finalmente pirita (Py III), estas dos últimas las más abundantes, y que posteriormente son rellenados por cuarzo. Este fenómeno ha sido observado en gran parte de los depósitos VMS a nivel mundial independientemente de su tipo (Large, 1992; Sánchez-España, 2000).

6.9.5. Etapa Metamórfica.

El desarrollo de un metamorfismo de bajo grado y una banda de milonitización asociada a la etapa de deformación andina, dio lugar a

la deformación de los minerales depositados en las etapas anteriores. El mineral más refractario, la pirita, sufrió una intensa brechificación, y cataclasis, que en algunas zonas dio lugar al desarrollo de flujo cataclástico (Fig.6.6.9). Los minerales más dúctiles esfalerita (Sf IV), calcopirita (Cp III) y galena (Gn III) fueron removilizados y precipitaron como cemento de granos cataclastizados de pirita y rellenando fracturas (Fig.6.6.9). Además los minerales fueron deformados en distintos grados, en función de sus propiedades dando lugar a maclas, dislocaciones planares, y recristalización y *annealing*, como se observó en el apartado de petrografía.

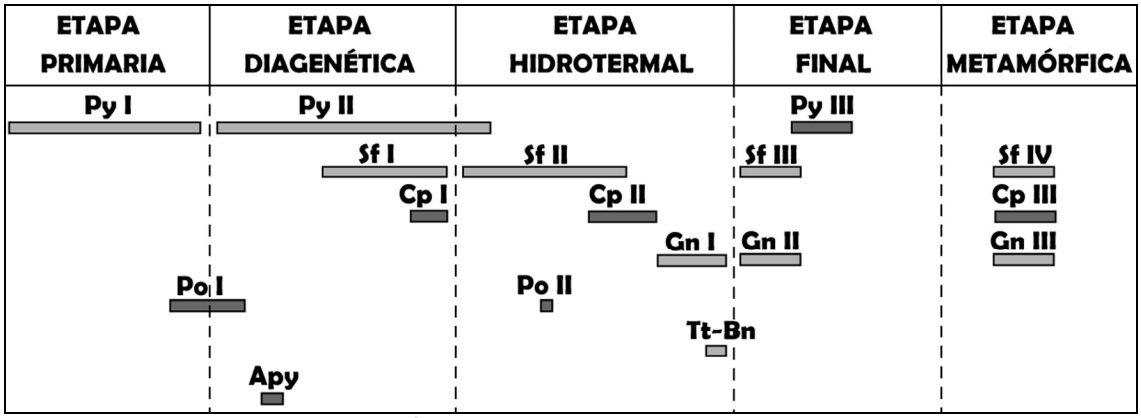


Fig.6.9.1. Secuencia paragenética de las principales fases cristalinas presentes en el depósito de Arroyo Rojo.

6.10 CONCLUSIONES

Los sulfuros masivos volcanogénicos de Arroyo Rojo, localizados dentro del cinturón mineralizado Río Encajonado-Río Hambre, encajan dentro de tobas cristalinas, en el contacto de éstas con tobas vítreas o en tobas vítreas, y localmente están relacionados con cuerpos brechoides.

El depósito en superficie presenta morfología lenticular, está dividido en dos lentes por deformación, y tiene carácter masivo-semimasivo, con desarrollo de *stringer* en la base y mineralización diseminada a muro. Las dimensiones de las lentes masivas varían de 1.5 a 4 m de espesor con una traza lateral de al menos 250 m. Destaca la ausencia de estructuras de *mounds* características de los depósitos VMS de tipo Kuroko.

En profundidad, el depósito muestra un mayor desarrollo y una morfología también lenticular. El cuerpo mineralizado presenta una alta relación de aspecto, con un espesor variable entre 2 y 70 m., y una traza lateral de al menos 400 m. Se dispone en capas masivas-semimasivas y bandeados, con zonas de *stringer*, brechas y alguna zona de mineralización diseminada aislada, intercaladas. Esta

disposición coincide con el modelo de lentes apiladas, *stacked lenses-style* o *stacked* (Large, 1992; Gifkins et al., 2005).

La mineralogía del depósito es fundamentalmente pirita y esfalerita, con cantidades menores de galena y calcopirita, y trazas de pirrotita, arsenopirita, tetraedrita y bournonita, y se distribuye en facies diseminadas, masivas-semimasivas y bandeadas, y brechoides y de *stringer*.

Las facies diseminadas están constituidas por pirita y esfalerita en las proximidades del cuerpo masivo, y por pirita en zonas distales de muro, techo y laterales.

Las facies de *stringer* están constituidas por redes poco desarrolladas de venillas de cuarzo (mm-cm) con sulfuros asociados, paralelas a la foliación regional, que en superficie coalescen formando una cubierta métrica lateral silicificada en la base. La mineralización es pirita en los bordes del depósito, pirita y esfalerita en zonas intermedias, y pirita, esfalerita, y cantidades menores de calcopirita y galena en las zonas centrales.

Las brechas pueden estar constituidas por clastos de sulfuros, esfalerita y calcopirita, cementados por cuarzo, pirita y galena, que son muy escasas, y por clastos volcánicos, cementados por cuarzo con sulfuros, pirita mayoritariamente y algo de esfalerita, aunque en la zona central de la lente también se ha observado galena.

Las capas masivas corresponden a pirita y esfalerita de grano fino, con cantidades menores de calcopirita y galena, y las capas semimasivas a pirita de grano fino diseminada que se agrupa en bandas, en las terminaciones laterales de la lente. Los bandeados semimasivos, corresponden a bandas de esfalerita y pirita de grano fino, y los masivos están constituidos por granos de pirita de gran tamaño y en general morfología irregular sobre un bandeado de esfalerita con calcopirita y galena asociadas.

El depósito presenta una débil zonación lateral y vertical similar a la definida en los sulfuros VMS de tipo Kuroko, con contenidos en calcopirita en general mayores en las zonas centrales y basales de la lente y hacia techo mayor abundancia de galena, aunque se han observado en las zonas basales algunos niveles de galena masiva. En superficie, por el contrario, se observa esfalerita masiva en la base y por encima aumenta el contenido en calcopirita, alejándose mucho del modelo teórico de zonación.

Localmente en profundidad (300 m) se observa una paragénesis mineral distinta con pirrotita masiva a semimasiva, pirita framboidal, y escasa calcopirita en una matriz dacítica.

La pirita framboidal, poliframboidal, coloforme y con estructuras de *atoll* predomina en las facies diseminadas, mientras que la pirita idiomorfa-alotriomorfa es más abundante en facies masivas. La deformación genera brechificación en grandes cristales de pirita y la elongación de finos cristales diseminados aunque también se han descrito texturas de recristalización.

La esfalerita es más abundante en facies masivas-semimasivas y bandeadas, y brechoides y de *stringer*. En las facies diseminadas y de *stringer*-brechoides aparece como granos aislados de gran tamaño, mientras que en las facies más masivas se presenta formando bandeados con calcopirita y galena. En este último tipo es frecuente la presencia de *chalcopyrite disease* y de maclas de crecimiento. Los granos diseminados deformados generan dislocaciones planares, mientras que la esfalerita masiva desarrolla maclas de deformación y *annealing*, y recristalización. El flujo plástico de la esfalerita rellena fracturas en pirita brechificada.

La galena predomina en las zonas masivas y brechoides, y se dispone de forma masiva posdatando esfalerita, y calcopirita. La deformación provoca el flujo plástico de este mineral que se dispone rellenando fracturas en pirita y cementando granos de la misma. Ocasionalmente desarrolla dislocaciones planares.

La calcopirita se dispone de forma masiva en facies masivas-semimasivas-bandeadas, en las que se observan algunas maclas de crecimiento. La deformación de la calcopirita provoca maclas de deformación, recristalizaciones y ductilidad que permite encuentrarla rellenando fracturas en pirita cataclastizada.

La pirrotita se presenta de forma masiva o en cristales subidiomorfos diseminados, y muy raramente como inclusiones en calcopirita. El efecto de la deformación sobre este mineral da lugar al desarrollo de texturas de recristalización.

La arsenopirita es muy escasa y se presenta en forma de cristales euhedrales asociada a piritas arsenicales en facies diseminadas. Tetraedrita y bournonita se disponen asociadas a calcopirita y galena, y son los minerales más tardíos de la asociación.

Las condiciones climatológicas del depósito inhiben la formación de minerales de alteración supergénica aunque se ha detectado la presencia en algunas muestras de fantasmas de pirita constituidos por goethita.

Las piritas pueden alcanzar un 7% de As en peso (piritas arsenicales) y 1600 ppm de Ag. La relación Co/Ni de las piritas indica un origen hidrotermal para la mayoría de ellas (Bralia et al., 1979),

coincidiendo con los valores calculados por Xuexin (1984) para piritas volcanogénicas metamorfizadas. Ni y Co se acumulan de forma preferente en pirita framboidal, y As y Cu en pirita idiomorfa, haciendo que su abundancia sea mayor en facies masivas y semimasivas. Esta tendencia está presente en las recristalizaciones idio-subidiomorfas donde el As alcanza casi un 2% en peso, frente a recristalizaciones alotriomorfas o coloformes. Se ha observado también un patrón oscilatorio de distribución del contenido en As en las piritas con zonación coloforme (Fleet et al. 1989). El S en piritas y esfaleritas aumenta del centro a los bordes del depósito, mientras que en la calcopirita disminuye con la profundidad.

La relación Zn/Cd de la esfalerita (314) podría estar relacionada con el metamorfismo (Xuexin, 1984), con una fuente de roca ácidas o con la existencia de una esfalerita primaria, con mayores valores de Zn/Cd, y otra hidrotermal o de removilización, con valores inferiores (Gottesman y Kampe, 2007). El Zn en la esfalerita presenta una buena correlación inversa con el Fe y el Hg. La entrada de estos dos elementos en la esfalerita es preferente en granos maclados, frente a granos que han sufrido dislocaciones planares. Fe y Cu se acumulan preferentemente en esfalerita incluida en calcopirita, mientras que los valores más bajos en Fe se presentan en esfalerita diseminada.

El contenido medio en Ag de la galena (900 ppm) es superior al de otros depósitos VMS, y se distribuye preferentemente en niveles masivos y semimasivos. La relación Sb/Bi de la galena corresponde a temperaturas de formación intermedias-bajas (Malakhov, 1968). El contenido en Pb de la galena disminuye del centro a los bordes del depósito, mientras que las galenas de zonas brechoides y de *stringer* están enriquecidas en Cd y Bi.

El contenido en S de la calcopirita disminuye con la profundidad y el Cu tiende al aumento. El S está empobrecido en las muestras diseminadas, y el hierro se encuentra enriquecido en los niveles masivos-semimasivos polimetálicos. La distribución del Ni muestra una preferencia absoluta por las calcopiritas de zonas brechoides. Los granos maclados presentan contenidos de S más altos que los granos recristalizados, los cuales presentan una tendencia a la homogeneidad composicional.

El contenido medio en Ag de la pirrotita es alto (400 ppm) comparado con otros depósitos polimetálicos similares. Su relación Co/Ni es inferior a la de la pirita framboidal coexistente, debido a una concentración preferente del Co en pirita y del Ni en pirrotita bajo condiciones metamórficas (Cambel y Jarkovsky, 1969), aunque muy próxima, prueba de la relación entre ambas y los procesos primarios (Bralia et al., 1979).

El depósito de Arroyo Rojo se incluye dentro de los depósitos polimetálicos tipo Cu-Pb-Zn (Franklin et al., 1981) y la disposición de estos tres metales en profundidad confirma la ausencia de una clara zonación y existencia de *refining*, con una distribución irregular del contenido en Cu, que siempre es inferior al de Zn, Pb ($\%Zn/Cu_{medio}=22$; $\%Pb/Cu_{medio}=40$; Broilli, 2000) y Fe, y mayores concentraciones de estos últimos en las zonas superiores del depósito.

La correlación de Na_2O y TiO_2 con la mena polimetálica (Pb+Zn) es negativa sugiriendo que la presencia de albita y titanita secundaria no está directamente relacionada con la alteración hidrotermal que generó el depósito de la mineralización, y si lo está, es con las zonas más distales del mismo.

Los contenidos en Au y Ag de la roca total son bajos y no muestran una distribución preferente en el depósito. La relación del contenido en Ba con la mena polimetálica (Pb+Zn) confirma la ausencia de barita en el depósito, y el origen del Ba en el feldespato potásico fresco con un importante componente celsiano.

La correlación de los elementos Co y As, y Hg y Se muestra una concentración preferente en los bandeados y diseminaciones piríticas para los primeros, y en las zonas polimetálicas para los segundos debido a su concentración preferente en la esfalerita, confirmando las tendencias de los mismos observadas en microsonda electrónica.

La etapa primaria (sinsedimentaria) de la secuencia paragenética comienza con el depósito de pirita framboidal y coloforme, rica en Co y Ni, junto con pirrotita. En una etapa posterior (diagenética o hidrotermal incipiente) la evolución de la pirita da lugar al desarrollo progresivo de texturas *atoll*, recrecimientos coloformes con zonaciones oscilatorias de As, y finalmente pirita idiomorfa rica en As y Cu, con escasa arsenopirita asociada, produciéndose la precipitación de cantidades menores de sulfuros diseminados (esfalerita pobre en Fe, y más raramente calcopirita). En la etapa hidrotermal principal se produce la precipitación directa de esfalerita rica en Fe y en menor medida calcopirita asociada, en parte ocupando los espacios intersticiales entre piritas, o reemplazando parcialmente la roca volcánica encajante. La galena precipita posteriormente reemplazando parcialmente esfalerita y calcopirita, y ganga, y asociada a ella y a calcopirita precipitan sulfosales de Cu, y Pb y Cu. En la etapa final se suceden las últimas manifestaciones hidrotermales del sistema precipitando nuevas generaciones de sulfuros (galena, esfalerita, pirita) y cuarzo hidrotermal.

7. Alteración Hidrotermal

7. Alteración Hidrotermal

7.1 INTRODUCCIÓN

La alteración hidrotermal se define como la modificación de rocas o minerales debido a la reacción de un fluido hidrotermal con las fases sólidas preexistentes (Henley y Ellis, 1983).

Los depósitos VMS se forman por la acción de fluidos hidrotermales en el fondo marino (Oftedahl, 1958). La acción de estos fluidos, de origen marino, aunque con cierto componente magmático y/o meteórico (Ohmoto y Rye, 1974; Heaton y Sheppard, 1977; Beaty y Taylor, 1982; Pisutha-Arnond y Ohmoto, 1983), se considera responsable de la formación de la mineralización, así como de la importante alteración hidrotermal de las rocas encajantes. El enriquecimiento en metales y sulfuros del fluido proviene del lavado de éstas (Lydon, 1988; Honma y Shuto, 1979; Farrel y Holland, 1983; Doe y Zartman, 1979, Thorpe et al., 1981) aunque puede tener cierta importancia el aporte de S de las aguas marinas (Sangster, 1976) y de metales por parte de la fase volátil del sistema de magmas subvolcánicos (Urabe y Sato, 1978; Henley y Thornley, 1979, Stanton, 1986, Urabe y Marumo, 1991).

La descarga de un fluido hidrotermal en el fondo marino se puede realizar de tres formas diferentes en función de las condiciones iniciales de densidad y temperatura del fluido (Sato, 1972): tipo I con salinidad y, por consiguiente, densidad, superior al agua del mar, de forma que los fluidos permanecen sobre el sustrato marino y se desplazan a favor de las pendientes acumulándose como *brine pool* en depresiones topográficas del fondo y generando depósitos tabulares o laminares; tipo II con una densidad inicial menor que el agua del mar, que en algún momento alcanzan una densidad máxima, superándola y que generan depósitos masivos proximales al foco de descarga con morfología cónica (*mound)*; y tipo III de densidad inferior al agua del mar y que permanecen flotando sobre el fondo como una pluma que genera por caída una débil mineralización en amplias zonas (Fig.7.1.1).

La alteración hidrotermal asociada a estos depósitos puede ser de dos tipos: (1) halos de alteración hidrotermal local alrededor de los depósitos VMS y (2) zonas de alteración hidrotermal regional generalmente relacionadas espacial y genéticamente con grandes intrusiones (Gifkins et al., 2005).

Las series volcánicas submarinas una vez depositadas están expuestas a una gran variedad de procesos de alteración como describe Gifkins et al. (2005), algunos de ellos (alteración hidrotermal, diagénesis o metamorfismo) desarrollan asociaciones minerales similares y, en ocasiones, es difícil discernir unos de otros.

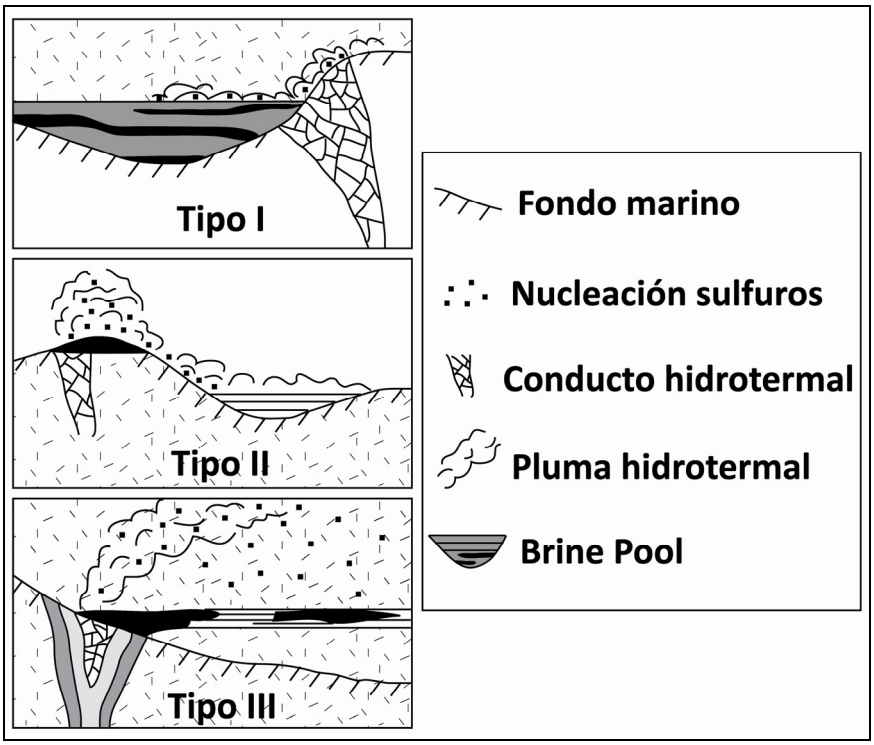
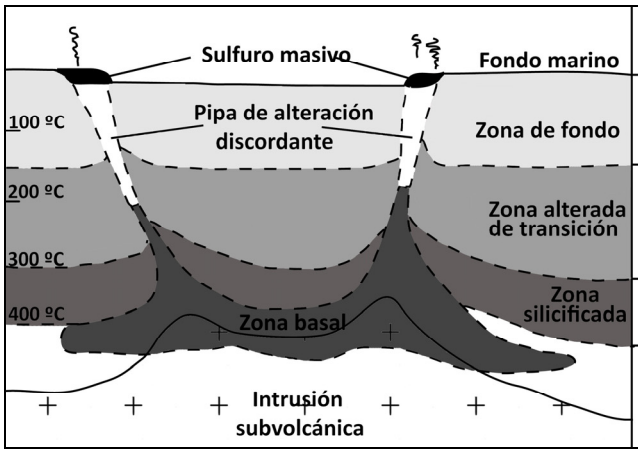


Fig.7.1.1. Modelos de descarga hidrotermal en el fondo marino (Sato, 1972; Misra, 2000; Robb, 2005).

La alteración hidrotermal regional se interpreta como el producto de la acción a escala regional de sistemas de convección de agua marina a través de series volcánicas permeables con elevados gradientes geotérmicos (Spooner y Fyfe, 1973; Munha y Kerrich, 1980; Baker, 1985). Según Galley (1993) esta alteración queda registrada por la presencia de zonas de carga y descarga perpendiculares a amplias zonas de alteración semi-concordantes o zonas de reacción. Las zonas de descarga están representadas por las pipas de alteración hidrotermal bajo los depósitos VMS y son los conductos por los que se produce la descarga de fluidos, mientras que las zonas de recarga son raramente reconocibles. Las zonas de reacción presentan una zonación subhorizontal que consiste en una zona superior de fondo de metasomatismo K-Mg, una zona de transición de metasomatismo Na-Mg, una zona central silicificada, una zona basal de metasomatismo Ca-Fe y una zona de lavado de metales base (Galley, 1993; Skirrow y Franklin, 1994; Gifkins et al., 2005) (Fig.7.1.2). Según el primer autor, las asociaciones minerales resultantes dependen de la composición primaria de la roca y son el

resultado de la reacción del vidrio y los minerales primarios y secundarios con el agua del mar por encima de los 400ºC.

Según Skirrow y Franklin (1994), Gibson et al. (2000), Galley (1993) y Hannington et al. (2003), las zonas de fondo menos alteradas o de alteración diagenética, presentan asociaciones minerales de bajas temperaturas, y están caracterizadas por esmectita-Mg con adularia en rocas félsicas, y zeolitas en rocas máficas. En la zona de transición es característica la presencia de albita con clorita, sericita, epidota y cuarzo en rocas máficas, y con cuarzo y sericita, y en menor medida clorita y carbonato, en rocas félsicas. La zona silicificada se caracteriza por la presencia de cuarzo y plagioclasa o albita en rocas félsicas y algunas máficas, y sericita, cuarzo y algo de clorita en rocas máficas. La zona basal presenta una zona clorita (cloritoide+clorita-Fe±carbonato-Fe) o sericítica (sericita+cuarzo±clorita-Mg) en rocas félsicas, y una zona clinozoisita o epidota y cuarzo (epidota+cuarzo+calcita+actinolita+clorita) en rocas máficas (Fig.7.1.2).



	ROCAS MÁFICAS	ROCAS FÉLSICAS
Zona de fondo	Arcillas-Mg+clorita+ zeolitas+oxidos de Fe ±feldespato-K	Arcillas-Mg+zeolitas ±cristobalita±adularia ±analcima±feldespato-K
Zona alterada de transición	albita+cuarzo+sericita +clorita-Mg±calcita	albita+cuarzo+sericita +clorita-Mg
Zona silicificada	cuarzo+albita	cuarzo±albita±sericita
Zona basal	clinozoisita/epidota ±cuarzo+actinolita ±carbonato	sericita+cuarzo ±clorita-Mg o cloritoide +clorita-Fe

Fig.7.1.2. Modelo de alteración hidrotermal regional (Gifkins et al., 2005, basado en Gibson et al., 1983; Skirrow y Franklin, 1994; Brauhart et al., 1998).

Las zonas de alteración hidrotermal local, debido a su potencial como vectores de exploración de la mineralización han sido objeto de numerosos estudios en los últimos años por parte de diferentes autores (Franklin et al., 1981; Barriga y Relvas, 1993; Urabe et al., 1983; Lydon, 1984 y 1988; Large, 1992; Madeisky y Stanley, 1994; Barret y MacLean, 1994; Galley, 1995; Carvalho et al., 1999; Sánchez-España et al., 2000 y 2003, Gemmell y Herrmann, 2001, Large et al., 2001a, Gifkins et al., 2005, entre otros), e incluyen pipas de alteración de muro, zonas de alteración estratoligadas de muro y zonas alteradas de techo (Gifkins et al., 2005).

Las pipas de alteración hidrotermal son el modelo más estudiado y extendido dentro de los depósitos VMS (Franklin et al., 1983; Lydon, 1988; Sangster, 1972; Urabe et al., 1983) y ejemplos de ellas

han sido descritos en los principales depósitos mundiales; australianos (Hellyer, Mount Morgan y Balcooma Cu; McArthur, 1986 y 1989; Gemmell y Large, 1992; Large, 1992), canadienses (Myra Falls en British Columbia; Jones et al., 2005; Millenbach, Mattagami y Corbet en el distrito Noranda; Lydon, 1988; Misra, 2000), japonenes (Fukazawa y Kosaka en el distrito Hokuroko; Date et al., 1983; Urabe y Sato 1978; Urabe et al., 1983) y de la FPI (Concepción, San Miguel, Cueva de la Mora, Aguas Teñidas Este y San Telmo; Sánchez-España, 2000; Sánchez-España et al., 2000).

La morfología típica de esta alteración es de chimenea ubicada inmediatamente por debajo de la lente de sulfuro masivo, comúnmente de forma paralela a una falla sinvolcánica. Presenta morfología oval en planta y desarrollo de zonas de alteración concéntricas, que según Gifkins et al. (2005) gradan de centro a bordes de la pipa: núcleo silíceo, zona clorítica, zona sericítica y zona albítica (Fig.7.1.3)

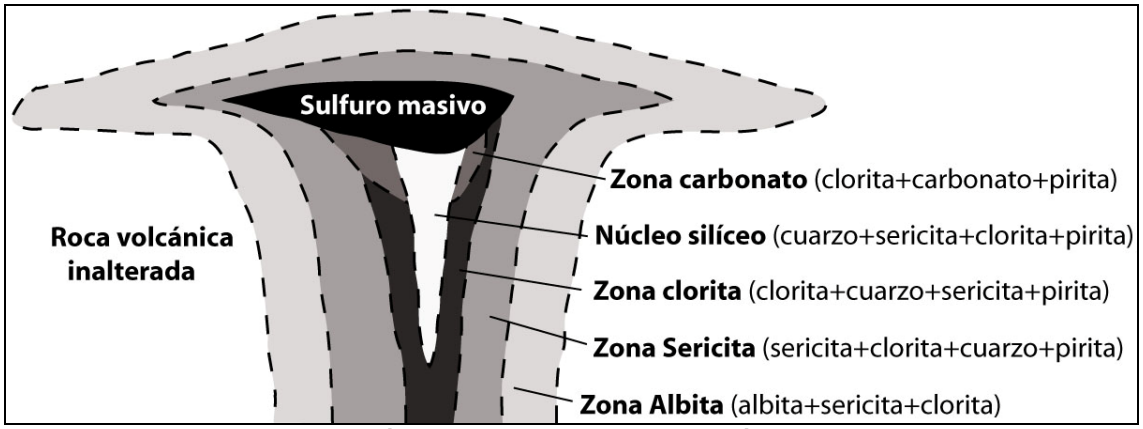


Fig.7.1.3. Modelo de zonación de una pipa de alteración hidrotermal (Gifkins et al., 2005).

El modelo propuesto por este autor consta de un núcleo silíceo que sólo ha sido descrito en algunos depósitos en los que todas las texturas primarias de las rocas dentro de esta zona han sido obliteradas. En la zona clorítica las rocas están compuestas por más de un 50% (en muchos casos supera el 80%) de clorita masiva y de grano fino, relacionada con enriquecimiento en Cu, y pueden conservar algunas estructuras primarias. En depósitos canadienses, australianos y japoneses esta zona clorítica interna está dominada por clorita magnésica, cuyo contenido en Fe aumenta al alejarnos del núcleo del depósito (Riverin y Hodgson, 1980; Hendry, 1981; Urabe et al., 1983; Paulick et al., 2001). Sin embargo, otros autores como Jack (1989), Eastoe et al. (1987) y Lentz et al. (1997) han descrito la tendencia contraria. La zona sericítica presenta una alteración intensa y alcanza más del 70% de la roca, conservando también algunas texturas primarias, y está dominada por zonas más ricas en Zn. La

zona más externa albítica no está ampliamente aceptada en el modelo de pipa de alteración, aunque algunos autores han descrito una zona de débil alteración caracterizada por la presencia de albita (Iijima, 1974; Green et al., 1981; Goodfellow y McCutcheon, 2003), es difícil distinguirla de la alteración regional fruto de la diagénesis.

Las zonas de alteración hidrotermal estratoligada, estudiadas en profundidad en los últimos años, han hecho que depósitos considerados inicialmente como pipas de alteración pasen ahora a formar parte de este grupo que cuenta con representantes en muchos de los depósitos VMS a nivel mundial, siendo los japoneses la excepción, ya que en el distrito HoKuroko se desarrollan preferentemente pipas de alteración. Dentro de la FPI destacan los yacimientos de Tharsis (Tornos et al., 1998), Aljustrel (Dawson y Caessa, 2003), Neves Corvo (Relvas, 2000) y Río Tinto (Solomon et al., 1980), entre los depósitos australianos de este tipo están Mount Chalmers (Large y Both, 1980), Rosebery (Green et al., 1981; Eastoe et al., 1987), Que River (Large, 1992), y Thalanga (Gregory et al., 1990), y Bathurst Mining Camp (Gifkins et al., 2005) dentro de los depósitos canadienses.

La alteración estratoligada o subconcordante se extiende lateralmente varios kilómetros, y alcanza profundidades de cientos de metros por debajo de las capas mineralizadas (Hodgson y Lydon, 1977). Se desarrolla preferentemente en depósitos con morfología laminar o tabular, generalmente ricos en Pb-Zn (Gifkins, et al., 2005). Según este autor la zonación de este tipo de alteración es similar a la descrita para las pipas, pero las zonas se extienden paralelamente a la estratigrafía y no presentan contactos con altos ángulos entre ellas (Fig.7.1.4). La zona sericítica es la más extendida lateral y verticalmente en el depósito, mientras que las zonas silícea y clorítica quedan confinadas al techo del depósito en su parte más gruesa. Presenta un mayor desarrollo de la zona de carbonatos justo bajo la capa de sulfuros paralelamente a su dirección. En la Fig.7.1.4 se resumen los modelos de alteración estratoligados propuestos para diferentes depósitos VMS australianos (Gifkins et al., 2005).

Las zonas de alteración de techo son, en general, las menos desarrolladas: su composición es principalmente sericítica y está restringida a unos pocos metros por encima del depósito de sulfuros masivos. Dado el escaso desarrollo de las mismas, pocos son los estudios de detalle que versan sobre ellas: Large et al. (2001a), Knuckey et al. (1982) y Gemell y Fulton (2001).

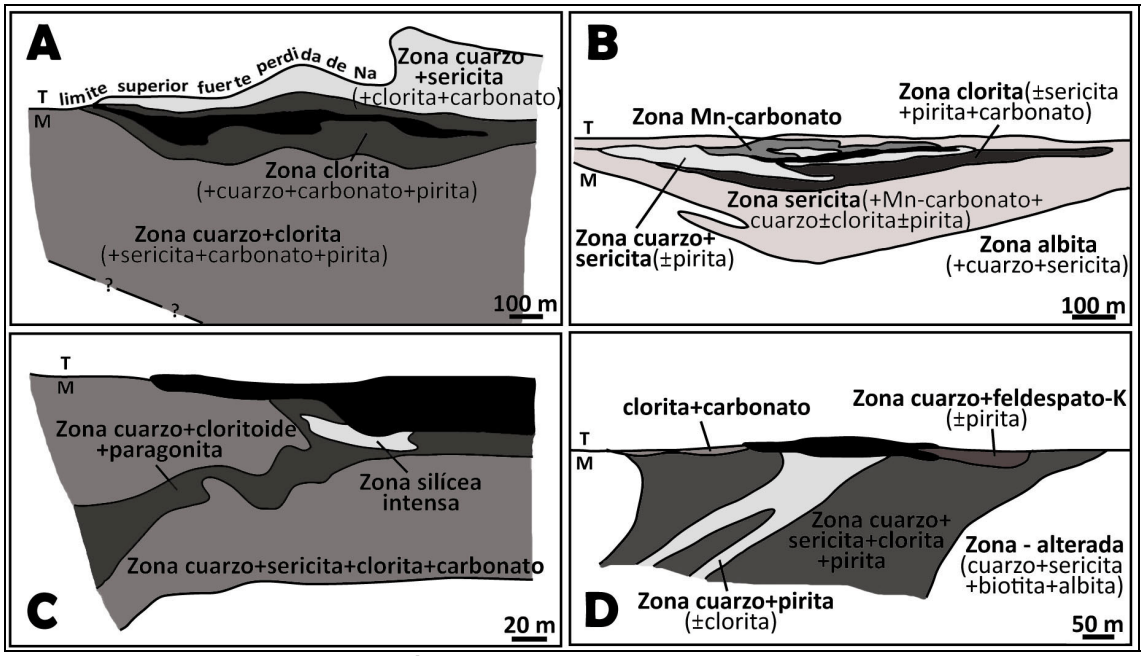


Fig.7.1.4. Modelos de alteración concordantes o estratoligados (M: muro; T: techo) A. Vista en planta del depósito de Scuddles, Australia. B. Sección de las lentes K del depósito de Rosebery, Tasmania, Australia. C. Sección del depósito de Teutonic Bore, Australia Oeste. D. Sección del depósito de Thalanga, Queensland, Australia (Gifkins et al., 2005).

7.2 ESTILOS DE ALTERACIÓN

Los estilos de alteración hidrotermal identificados en el depósito de Arroyo Rojo son similares a los encontrados en otros depósitos VMS (Large et al., 2001a; Gifkins et al., 2005) e incluyen cloritización, sericitización, silicificación, albitización y carbonatización.

A continuación se describen las características principales de cada tipo alteración, su intensidad, grado de desarrollo y extensión, así como sus formas más habituales de presentación. Los tamaños, morfologías, texturas y relaciones texturales de los minerales de alteración han sido descritos de forma más detallada en el apartado 5.3 y 5.4 del capítulo 5 del presente trabajo, en él se incluyen también microfotografías que hacen referencia a estas alteraciones, y que se indican en la descripción siguiente cuando es necesario.

(1) La silicificación es el tipo de alteración hidrotermal más extendido en la serie encajante. La intensidad de la silicificación es muy variable y, en general, decrece dentro de las zonas de sulfuros masivos, tendiendo a desaparecer. La alteración silícea está caracterizada por el desarrollo generalizado de cuarzo de grano fino que reemplaza vidrio o matriz microcristalina de riolitas y tobas, y

corroe fenocristales y cristaloclastos de cuarzo y feldespatos, ocupando, en ocasiones, espacios intracristalinos (Fig.5.3.5). Es frecuente su asociación con sericita. Otra forma de alteración silícea muy común en el depósito es el relleno de vacuolas de fragmentos pumíticos y clastos vítreos de tobas por cuarzo policristalino o monocristalino, que en ocasiones llega a reemplazar parcial o totalmente clastos vítreos (Fig.5.4.1). Dentro de los niveles de sulfuros masivos el cuarzo se dispone preferentemente como sombras de presión en granos de pirita y esfalerita (Fig.5.4.2) o como mosaicos de cristales idio-subidiomorfos de grano grueso, en ocasiones zonados, entre sulfuros (Fig.5.4.3 y 5.4.4). La silicificación es el tipo de alteración presente en las rocas volcánicas y volcanoclásticas regionales junto con una débil sericitización.

(2) La cloritización es la alteración más intensa que afecta al depósito y se observa tanto en zonas mineralizadas como en la roca encajante de alrededor. En algunos casos puede alcanzar el 90 % de la composición modal de la roca, formando una cloritita por debajo del cuerpo principal de sulfuros masivos (Fig.5.4.7 y 5.4.8). La alteración clorítica en sulfuros masivos, semimasivos y bandeados, y en rocas de caja muy próximas a la mineralización se presenta en forma de clorita gris a gris-azulada masiva de grano fino a grueso, o fibrosa, como desarrollo de sombras de presión en pirita y esfalerita (Fig.5.4.9), y ocasionalmente rellenando fracturas. El desarrollo de la alteración en la serie encajante tiene lugar a través del reemplazamiento parcial o total de la matriz de tobas y clastos vítreos (Fig.5.3.17). Las vesículas de fragmentos pumíticos están rellenas por clorita de grano medio fino y clorita fibrosa en crecimiento radial, con frecuencia los clastos pumíticos son parcialmente reemplazados por clorita comúnmente acompañados por sericita. Los fenocristales de rocas volcánicas porfídicas pueden presentar bordes corroídos reemplazados por clorita y fracturas con desarrollo de clorita fibrosa y micas.

(3) La sericitización presenta una intensidad inferior a los dos estilos de alteración anteriores y un mayor desarrollo en las rocas de caja, donde se extiende más allá de la alteración clorítica. La intensidad de la alteración sericítica se incrementa gradualmente desde las lentes de sulfuros masivos hasta zonas más externas en detrimento de la alteración clorítica. Dos son las formas de alteración sericítica; la primera, y más extendida, está caracterizada por un desarrollo de moderado a intenso de una matriz de sericita generalmente acompañada de cuarzo de grano fino que reemplaza la matriz volcánica y volcanoclástica y en parte los bordes de fenocristales y cristaloclastos de cuarzo y feldespatos, formando microcanales y golfos de corrosión (Fig.5.3.25), y la segunda se concentra en las lentes de sulfuros y se presenta en forma de

cristales de tamaño medio a grueso y un habito alargado a fibroso bordeando granos de pirita como sombras de presión (Fig.5.4.9). En contra de lo apuntado por Biel et al. (2010) la alteración sericítica es más común en el techo de la serie encajante, justo por encima de la mineralización masiva (*hanging-wall*), y está menos desarrollada en el muro de la roca de caja. Las rocas regionales muy distales a la mineralización muestran una débil sericitización.

Clorita y sericita se presentan reemplazando la matriz original de la roca confiriéndole una fábrica altamente foliada que, combinada con el metamorfismo regional y la milonitización local, dificultan la definición de los tipos de alteración y su orden cronológico. En consecuencia, en algunas zonas es difícil discernir la alteración hidrotermal sericítica, de la desarrollada en rocas félsicas en respuesta al metamorfismo regional y deformación, particularmente cuando la primera está débilmente desarrollada.

(4) Albitización. El origen de esta alteración no está claro, y aunque su génesis se discutirá en sucesivos apartados, puede ser interpretado como resultado de la alteración hidrotermal distal, de la alteración regional de fondo marino o del metamorfismo. Ignimbritas y tobas vítreas presentan dominios de albitización en parches reemplazando bordes y núcleos de cristales de feldespato potásico, tal y como se observa en el capitulo anterior (Fig.5.4.17). De acuerdo con Sánchez-España et al. (2000) esta evidencia textural sugiere un estadio de alteración hidrotermal temprano. En zonas distales a la mineralización se encuentran rocas totalmente albitizadas formadas por una matriz de cuarzo y albita y venas rellenas de cristales tabulares de albita pura, (Fig.5.4.5. y 5.4.6) que podrían sugerir un origen metamórfico, de acuerdo con la albitización del vidrio, o de alteración regional de fondo marino.

(5) La carbonatización es rara, excepto en el sondeo AR6 donde se presenta intercrecida dentro de la matriz sericítica en forma de micrita y con cantidades menores de clorita. En el resto de sondeos está reducida a un pequeño nivel dentro del sulfuro masivo o muy próximo a él y se dispone en forma de grandes cristales de calcita, frecuentemente rellenando vetas o vesículas pumíticas (Fig.5.4.11 y 5.4.12), o como inclusiones de micrita en cristales de cuarzo hidrotermal idiomorfo, definiendo una zonación concéntrica en el mismo, tal y como se describió en el capítulo 5 (Fig.5.4.4), indicando un estadio de alteración hidrotermal tardío para la carbonatización.

7.3 DISTRIBUCIÓN DEL HALO DE ALTERACIÓN HIDROTERMAL ASOCIADO A LA MINERALIZACIÓN.

El estudio de los minerales de alteración ha permitido definir un patrón de distribución de la alteración hidrotermal en profundidad en el depósito de Arroyo Rojo caracterizado de base a techo por las siguientes asociaciones (Fig.7.3.1 y 7.3.2):

1- Cuarzo-Clorita±Sericita. Es la asociación mineral de alteración hidrotermal principal de la roca encajante a muro del depósito. Se presenta en forma de matriz de grano muy fino de cuarzo, clorita y, en menor medida, sericita, que reemplaza la matriz volcánica y parcialmente algunos fenocristales. Esta alteración se presenta en zonas distales no mineralizadas o con mineralización diseminada pirítica, aunque puede alojar alguna banda de pirita y esfalerita, excepto en el sondeo AR6 que aloja a pirrotita semimasiva con pirita diseminada y rara calcopirita.

2- Cuarzo-Clorita. La pirita diseminada con cantidades menores de esfalerita es una constante en las zonas proximales de muro, junto con el desarrollo de venas de cuarzo con pirita y esfalerita asociada y escasa galena identificadas como *stringer*. La alteración hidrotermal a este nivel está definida por una intensa cloritización que reemplaza parcial a totalmente la matriz volcánica y volcanoclástica y algunos clastos vítreos, y granos de cuarzo de tamaño medio grueso que reemplazan fragmentos vítreos y pumíticos, rellenan venas o forman parte de la matriz junto a clorita.

3- Clorita±Cuarzo-Sericita-Calcita. En este nivel de alteración se alojan los sulfuros masivos y semimasivos que incluyen pirita, esfalerita y cantidades menores de galena y calcopirita con trazas de tetraedrita y bournonita. Los minerales de alteración se presentan generalmente en forma de granos de tamaño medio a grueso dentro de los sulfuros o como sombras de presión.

4- Cuarzo-Clorita±Calcita. La deformación es más intensa en las zonas proximales de techo, dando lugar al desarrollo de milonitas y metariolitas con una matriz de grano medio-fino de cuarzo-clorita muy común y localmente mineralización de sulfuros brechificada junto con una extensa mineralización diseminada de pirita y rara esfalerita.

5- Sericita-Cuarzo±Clorita±Calcita. Una extensa alteración sericítica que se superpone a la zona de alteración cuarzo-clorita infrayacente se dispone a techo del depósito. Escasa mineralización pirítica diseminada o ausencia de mineralización caracterizan este nivel de alteración. Los minerales de alteración se presentan en una matriz de

grano fino que reemplaza la matriz original de lavas, rocas volcánicas y volcanoclásticas y corroe los bordes de los fenocristales de cuarzo y feldespato.

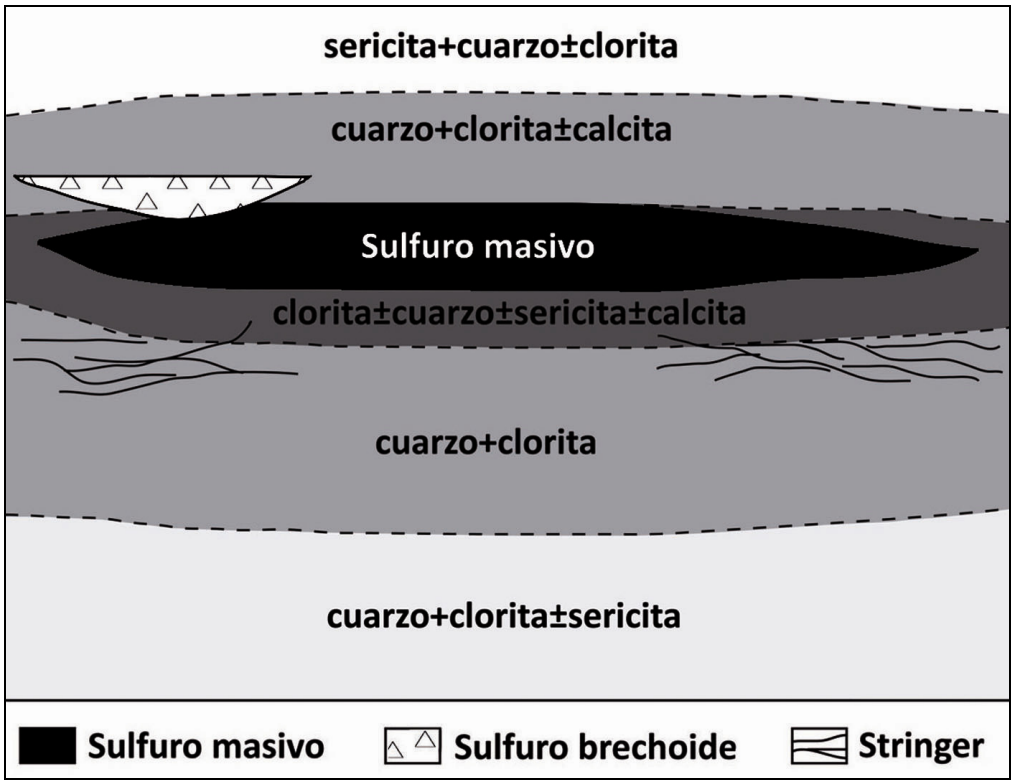


Fig.7.3.1. Modelo de alteración hidrotermal concordante del depósito de Arroyo Rojo.

Esta distribución responde a un modelo de alteración hidrotermal de tipo estratoligado o concordante, característico de depósitos tabulares como el de Arroyo Rojo, con un desarrollo similar al del depósito australiano de Scuddles (Ashley et al., 1988; Gifkins et al., 2005) (Fig.7.1.3.A), en el que la sericita no es el mineral hidrotermal más extendido, como ocurre en la mayoría de depósitos de este tipo. El desarrollo de este tipo de alteración es también el más extendido en los depósitos VMS clasificados como *Brine pool* (Tornos, 2006), con un origen similar al sugerido para Arroyo Rojo en el capitulo anterior.

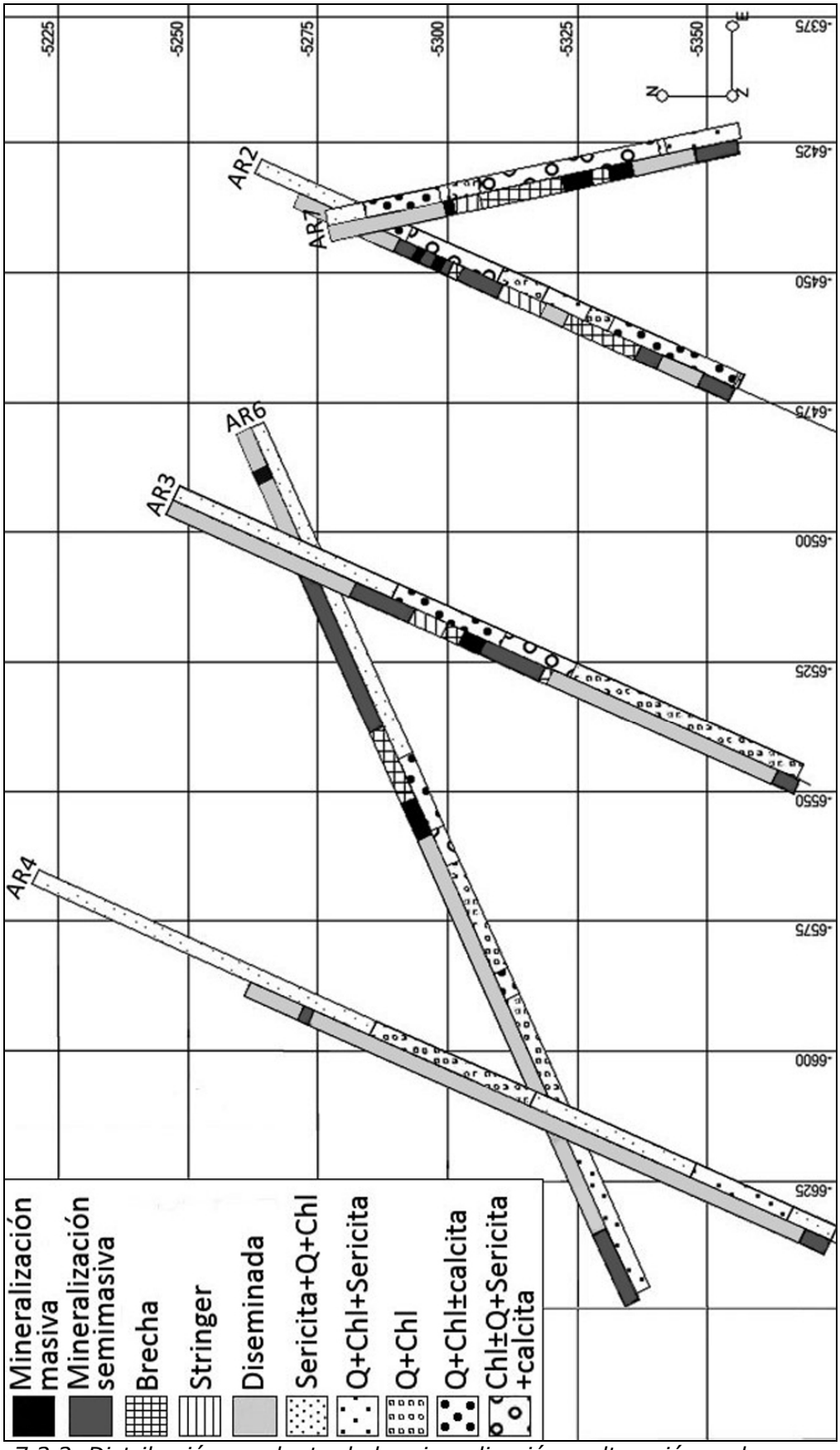


Fig.7.3.2. Distribución en planta de la mineralización y alteración en los sondeos.

7.4 UTILIZACIÓN DEL PIMA EN EL ESTUDIO DE LA ALTERACIÓN HIDROTERMAL.

La extensión de la silicificación, la ausencia de zonas de alteración monominerálicas y el desarrollo de una intensa foliación y milonitización impiden una buena definición en el campo y la cartografía de las zonas de alteración hidrotermal. El uso del PIMA permite una mejor delimitación de las zonas de alteración hidrotermal, una buena correlación con los datos geoquímicos, de química mineral e índices de alteración y la definición de vectores lito-geoquímicos y de espectros PIMA, que pueden ser útiles en la exploración mineralógica de los depósitos de sulfuros masivos del cinturón Río Encajonado-Río Hambre.

7.4.1 Definición de vectores lito-geoquímicos y espectrales

El PIMA, que trabaja con el espectro infrarrojo de onda corta (SWIR), se ha mostrado en los últimos años como una herramienta útil en el estudio de la alteración hidrotermal asociada a los depósitos VMS (Pontual et al., 1997b; Thompson et al., 1999; Herrmann et al., 2001; Jones et al., 2005; Gifkins et al., 2005).

La mica blanca presenta un espectro SWIR con una banda de absorción Al-OH característica a aproximadamente 2200 nm, que varía desde longitudes de onda <2195 nm para paragonitas (ricas en Na y Al), a longitudes en torno a 2190 nm para moscovitas (ricas en K y Al) y longitudes > 2210 nm para fengitas (pobres en Al y ricas en Mg o Fe^{2+}) (Scott y Yang, 1997; Post y Noble, 1993; Herrmann et al., 2001).

Las características de absorción del Al-OH en la mica blanca del depósito de Arroyo Rojo varían entre las longitudes de onda 2189 y 2228 nm, sugiriendo un amplio rango composicional. Estadísticamente los datos muestran dos poblaciones de micas blancas diferenciadas: una, mayoritaria, con una longitud de onda entre 2215 y 2225 nm, y otra, a 2190 nm, aproximadamente. De acuerdo con Scott y Yang (1997) estas poblaciones corresponden a una composición fengítica para las primeras y paragonítica para las segundas.

La relación entre las longitudes de onda de absorción Al-OH de la mica blanca del depósito y la litología de la roca encajante se puede observar en la Fig.7.4.1. Las rocas más máficas, dacitas e ignimbritas, carecen de micas blancas, y en tobas vítreas y vesiculares son muy escasas. Dentro de las facies volcanoclásticas, las más extendidas en el depósito, tobas cristalinas y vítreas tienen unas longitudes de onda de absorción Al-OH entre 2185 y 2230 nm,

estando la mayoría de ellas entre 2210 y 2225 nm (composición fengítica). Las tobas vítreas muestran un contenido en Fe+Mg, inferido mediante microsonda, entre 0.37 y 0.60, mientras que las tobas cristalinas alcanzan valores ligeramente superiores (0.34-0.67), correspondiendo los valores entre 0.34 y 0.54 a zonas proximales a los sulfuros y los valores más altos a zonas muy proximales (0.60-0.67). La longitud de onda de absorción del Al-OH de la mica blanca presente en la metariolita varía entre 2190 y 2230 nm, con la mayoría de los valores entre 2195 y 2200 nm, sugiriendo una composición moscovítica, y un contenido en Fe+Mg entre 0.19 y 0.42. Las lavas riolíticas presentan longitudes de onda entre 2185 y 2190 nm, correspondientes a una composición paragonítica y un contenido de Fe+Mg entre 0.03 y 0.24, mientras que las riolitas tienen una composición fengítica con un rango de longitudes de onda entre 2210 y 2230 nm. La banda de absorción del Al-OH de la mica blanca presente en la milonita se sitúa entre 2190 y 2230 nm, aunque la mayoría de las muestras se encuentran en el rango de 2215 a 2225 nm, que corresponde a una composición fengítica. Los análisis de microsonda electrónica muestran un contenido en Fe+Mg entre 0.33 y 0.64, situándose las muestras más fengíticas en las proximidades del sulfuro masivo (0.47-0.64), y aquellas con un menor contenido fengítico en las zonas inmediatamente exteriores (0.33-0.45). Las brechas que pueden tener un origen hidrotermal como se describió en el capítulo 5 (apartado 5.5) presentan mica blanca de composiciones fengíticas con longitudes de onda Al-OH >2215 nm.

Estos datos muestran que no existe una clara correlación entre la composición química y las características espectrales de la mica blanca excepto por la ausencia de micas blancas en las rocas más máficas (dacitas e ignimbritas). Aunque las lavas muestran composiciones paragoníticas, su posición en la secuencia, próxima a la superficie y lejos de la mineralización sugiere que estas variaciones no reflejan la composición química de la roca total, sino la proximidad a la mena. Esta tendencia puede ser observada en los datos estadísticos de las longitudes de onda Al-OH en función de la mineralización (Fig.7.4.2); las muestras mineralizadas se sitúan en el rango entre 2188 y 2229 nm, estando la mayoría de ellas entre 2205 y 2225 nm (moscovita-fengita), y las muestras no mineralizadas presentan valores situados entre 2188 y 2226 nm con la mayoría de las muestras en el rango de 2190 a 2200 nm (paragonita).

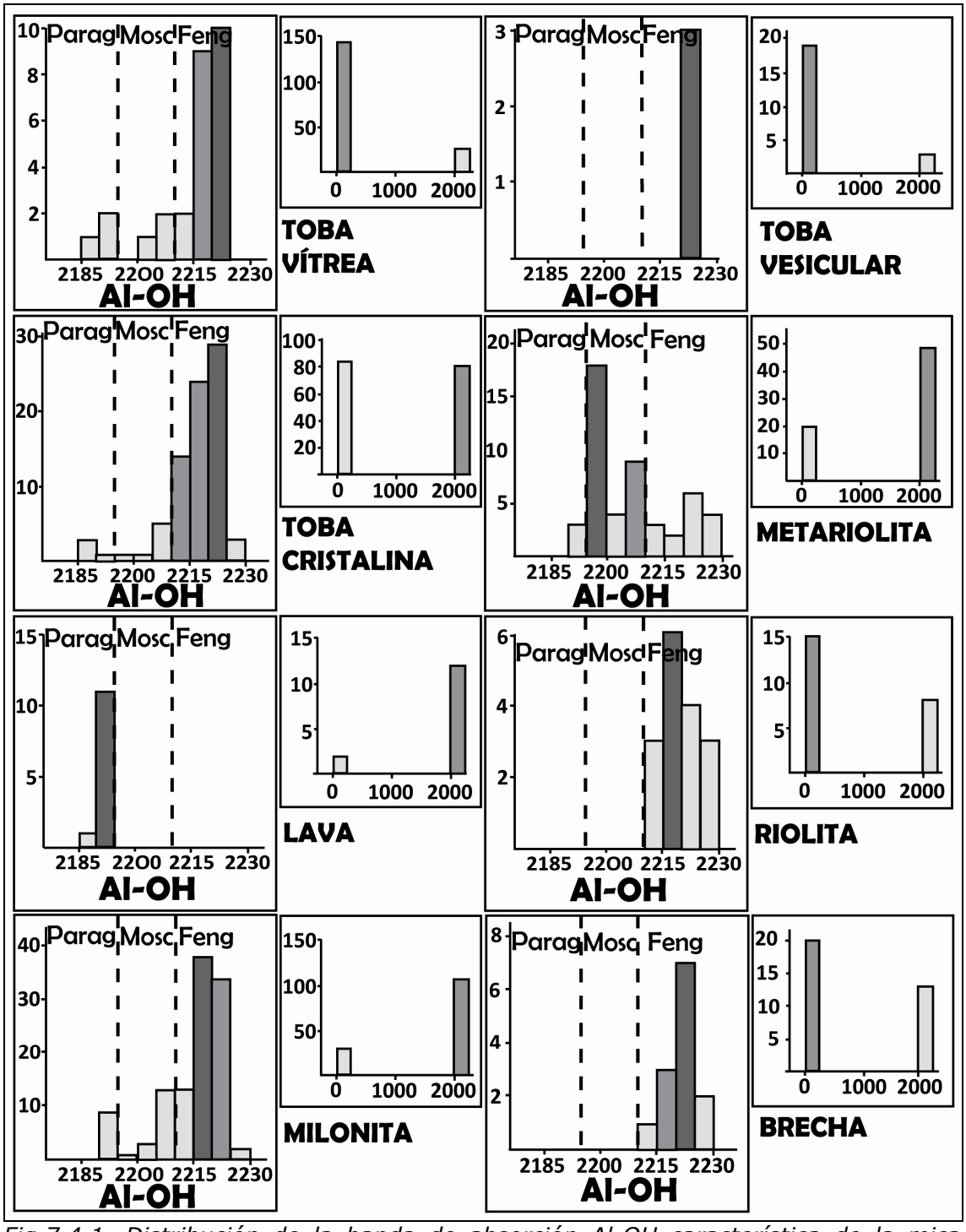


Fig.7.4.1. Distribución de la banda de absorción Al-OH característica de la mica blanca en las diferentes litologías encontradas en el depósito de Arroyo Rojo.

Esta relación entre las longitudes de onda de la banda de absorción de Al-OH de la mica blanca y la distancia a la mineralización puede observarse de forma muy clara en el sondeo AR4 (Fig.7.4.3) en el cual los primeros 40 m no mineralizados muestran valores de la longitud de onda Al-OH <2195 nm, que van incrementándose progresivamente en las proximidades de las lentes

mineralizadas alcanzando valores >2215, valores entre 2195 y 2215 nm corresponden a rocas con mineralización diseminada. En el resto de sondeos hay muchos menos datos, pero la mayoría de la muestras se encuentran en el rango de 2215 a 2225 en las proximidades de la mineralización, excepto en el caso del sondeo AR6 en el que esta relación no está clara.

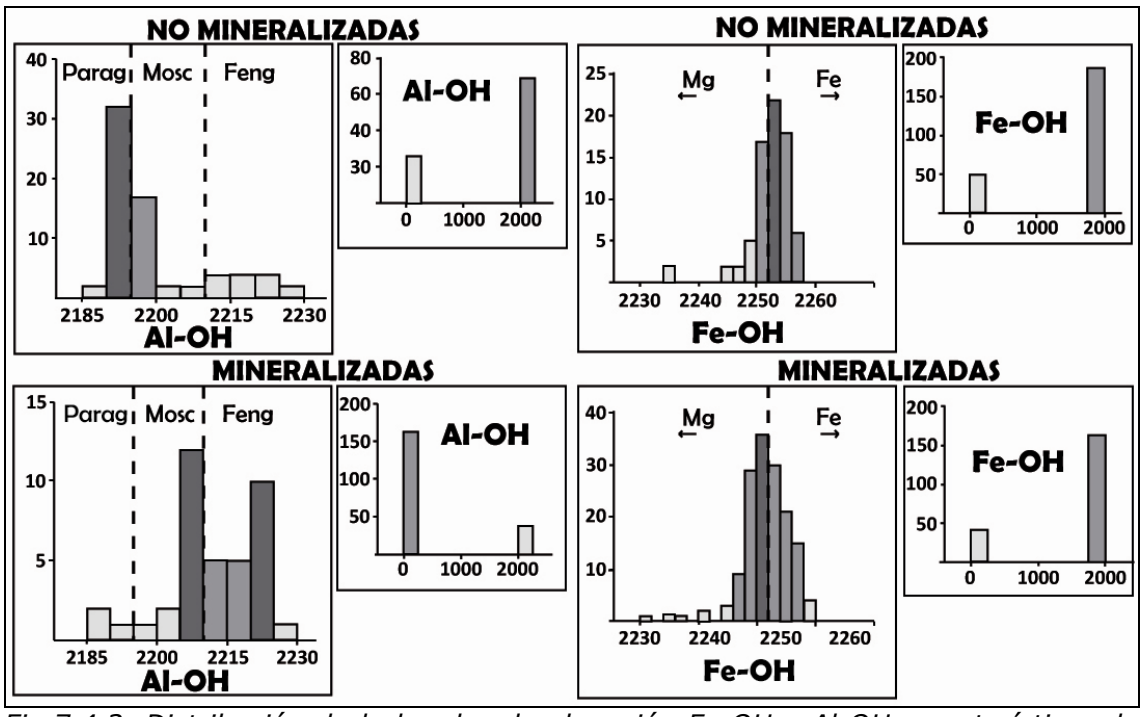


Fig.7.4.2. Distribución de la bandas de absorción Fe-OH y Al-OH características de mica blanca (izquierda) y clorita (derecha) en muestras mineralizadas y no mineralizadas.

En la figura 7.4.3 se observa la presencia de mica blanca en muy bajas proporciones en relación con la clorita. La abundancia de la clorita es alta en las proximidades de las lentes mineralizadas de forma consistente con el estudio petrográfico y de campo. La mayoría de las muestras con longitudes de onda de Al-OH entre 2215 y 2225 nm (longitudes de ondas más abundantes y características de composiciones moscovíticas-fengíticas) no presentan la banda de absorción Fe-OH característica de la clorita.

El mapa de distribución de las longitudes de onda de absorción Al-OH en superficie muestra un aumento de las mismas en las proximidades de las lentes mineralizadas alcanzando valores superiores a 2220 nm (Fig.7.4.4), que se corresponden con la segunda población más importante de longitudes de Al-OH en el histograma de muestras mineralizadas (Fig.7.4.2). Las longitudes de onda de absorción del Al-OH decrecen progresivamente hacia el norte lejos de la mineralización, como se observa en la parte NO del mapa (Fig.7.4.4). Esta distribución es inversa a la cartografiada en otros

depósitos VMS como el de Myra Falls en Canadá (Jones et al., 2005) o el australiano de Tharsis oeste en Tasmania (Huston y Kamprad, 2000; Herrmann et al., 2001; Gifkins et al., 2005), en los que las longitudes de onda Al-OH <2198 están en las zonas mineralizadas, y aumentan progresivamente hasta valores >2204 en zonas distales.

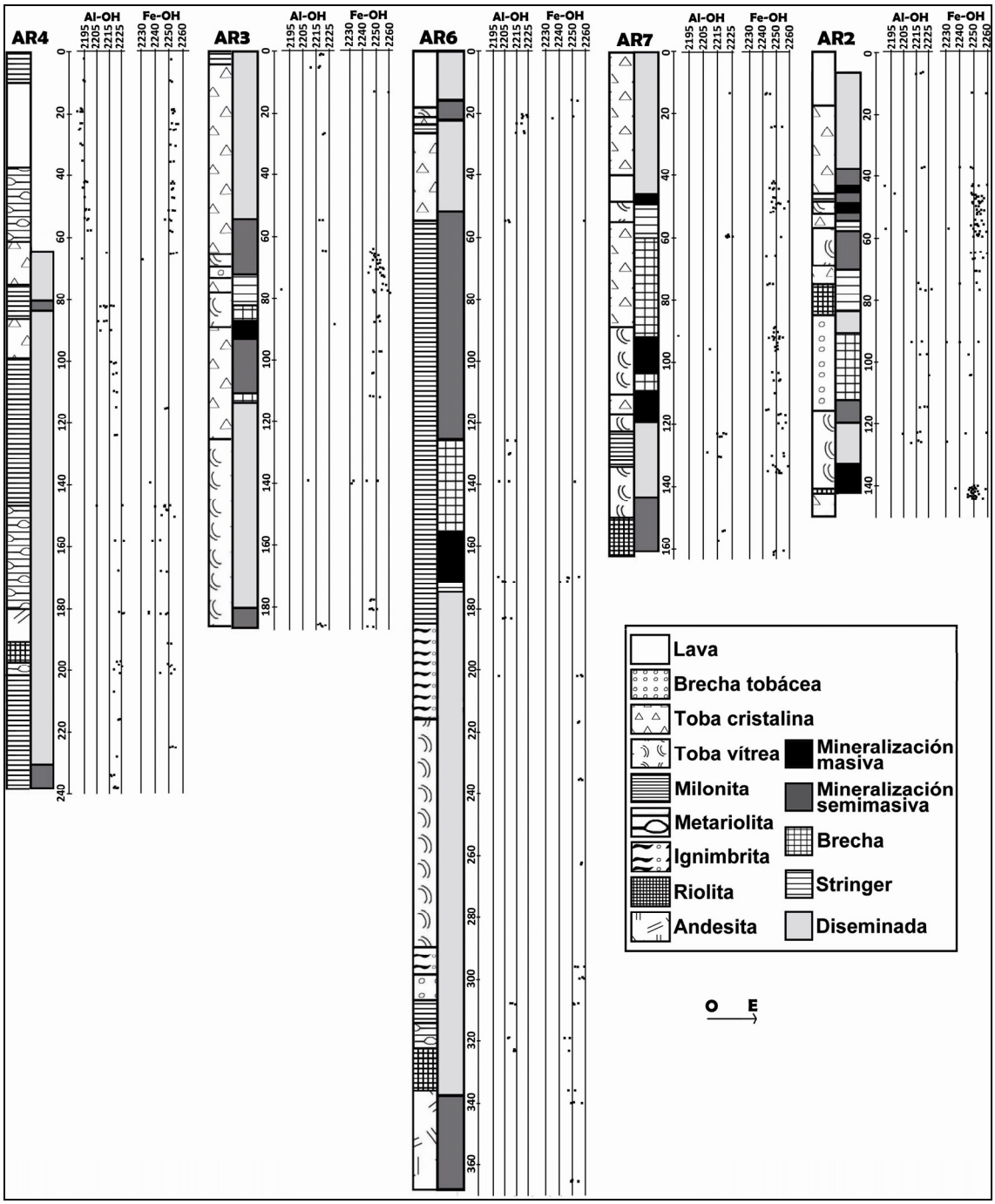


Fig.7.4.3. Distribución de las bandas de absorción Al-OH de las micas blancas y Fe-OH de las cloritas en los diferentes sondeos del depósito de Arroyo Rojo.

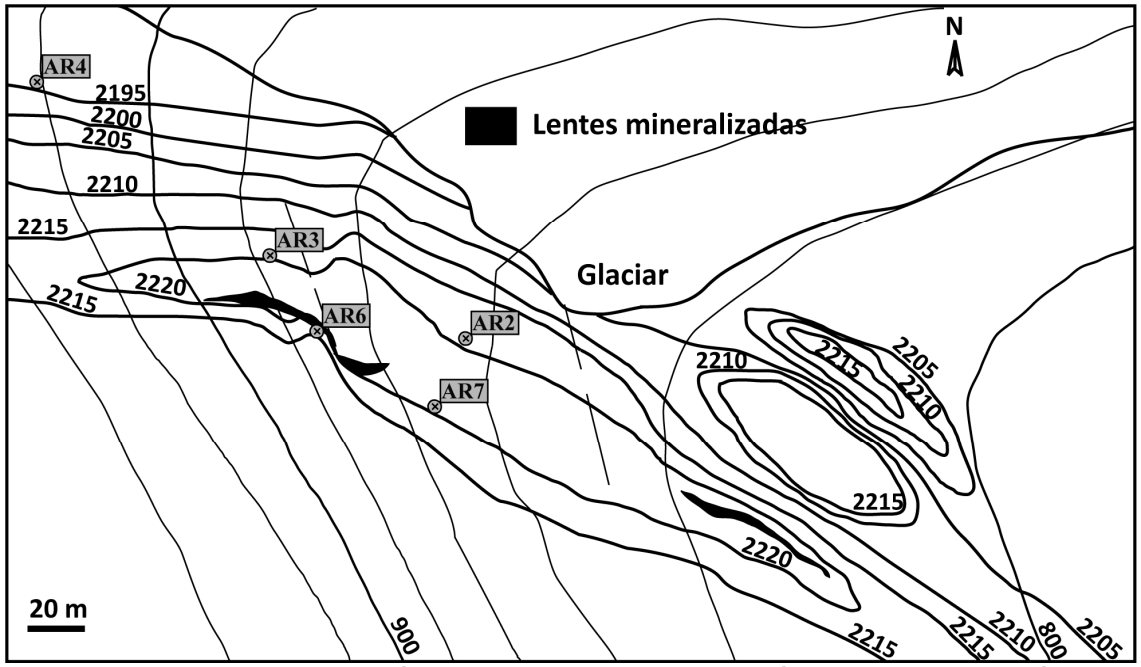


Fig.7.4.4. Mapa de distribución de las bandas de absorción Al-OH en el depósito de Arroyo Rojo.

La distribución de las longitudes de onda del Al-OH en el depósito de Arroyo Rojo indica la presencia de un halo de alteración sericítica, alrededor de los cuerpos minerales principales, de composición fengítica. La presencia de fengita en las zonas proximales a los cuerpos mineralizados ha sido descrita también en otros depósitos VMS como los australianos de Prince Lyell (Hendry, 1981) y Hellyer (Yang, 1998), el de Salgandinho en la FPI (Plimer y Carvalho, 1982) o el marroquí de Hercynian Draa Sfar (Belkabir et al., 2008).

La alteración clorítica está presente en todo el muro de la serie y en casi la totalidad del techo de la secuencia encajante. El espectro SWIR de la clorita, mineral de alteración más abundante en el depósito de Arroyo Rojo, presenta una banda de absorción Fe-OH característica a 2250 nm, cuyos límites varían desde 2235 para las cloritas magnésicas hasta 2265 para las ferrosas (Pontual et al., 1997a; Yang et al., 2005).

La composición de la clorita de Arroyo Rojo ha sido interpretada como magnésica a ferrosa-intermedia, en base a las longitudes de onda de absorción Fe-OH situadas en el rango entre 2231 y 2260 nm con una relación Fe/(Fe+Mg) que varía de 0.04 a 0.52. Muchas de las cloritas presentan unas longitudes de onda entre 2245 y 2255 nm que corresponden a una composición de cloritas ricas en Mg a intermedias de acuerdo con Pontual et al. (op. cit.) y Scott et al. (1998).

Los histogramas de la Fig.7.4.5 muestran la relación de las longitudes de onda de absorción del grupo Fe-OH en la clorita con la litología. No hay variaciones importantes dentro de las litologías: casi todos los datos de sitúan entre 2245 y 2255 nm. Sin embargo, dacitas, ignimbritas, tobas vesiculares y lavas, todas ellas distales respecto a la mineralización, muestran composiciones más ferrosas con una variación de la banda de absorción Fe-OH entre 2245 y 2260 nm. Los microanálisis de dacitas e ignimbritas confirman el carácter ferroso de la clorita, con valores de la relación Fe/Fe+Mg entre 0.22 y 0.28 y entre 0.31 y 0.52, respectivamente. No hay muestras de tobas vesiculares y sólo una muestra de lava con análisis de microsonda electrónica que muestra un contenido en Fe/(Fe+Mg) entre 0.05 y 0.013, correspondiente a una lava proximal a la mineralización. Las tobas vítreas, cristalinas y brechas tobáceas muestran un amplio espectro de longitudes de onda de absorción Fe-OH con valores entre 2230 y 2260 nm y un contenido en Fe/(Fe+Mg) en el rango entre 0.04 y 0.26 para muestras proximales a la mineralización y entre 0.26 y 0.36 para muestras distales. Las longitudes de absorción de Fe-OH en metariolitas son más altas (2235-2260 nm) con un valor Fe/(Fe+Mg) de 0.22. Las riolitas tienen espectros ligeramente más magnésicos entre 2235 y 2255 nm con un contenido en Fe/(Fe+Mg) entre 0.04 y 0.07, sin diferencias entre muestras proximales y distales. La milonita muestra longitudes de absorción Fe-OH en el rango entre 2240 y 2260 nm, correspondientes a un contenido Fe/(Fe+Mg) entre 0.04 (próximo a las lentes de sulfuros) y 0.34 (distal a las lentes de sulfuros).

Los datos anteriores sugieren una tendencia general al incremento en las longitudes de onda de absorción de Fe-OH desde las lentes de sulfuros (2230 nm) a las zonas más distales (2260 nm). Esta tendencia también se observa en los datos estadísticos de la Fig.7.4.2 en la que los histogramas presentan una mayor frecuencia por debajo de 2252 nm para muestras mineralizadas y por encima de 2252 nm para muestras no mineralizadas.

De acuerdo con McLeod et al. (1987) esta distribución indica un patrón en la alteración clorítica caracterizado por un núcleo de clorita magnésica, una zona de clorita intermedia y una zona ferrosa externa, que ha sido también observado en otros depósitos VMS a nivel mundial como el depósito australiano de Thalanga (Paulick et al., 2001), los canadienses de Noranda en Quebec y Myra Falls en la Columbia Británica (Riverin y Hodgson, 1980, Jones et al., 2005) y los depósitos japoneses tipo Kuroko (Urabe et al., 1983).

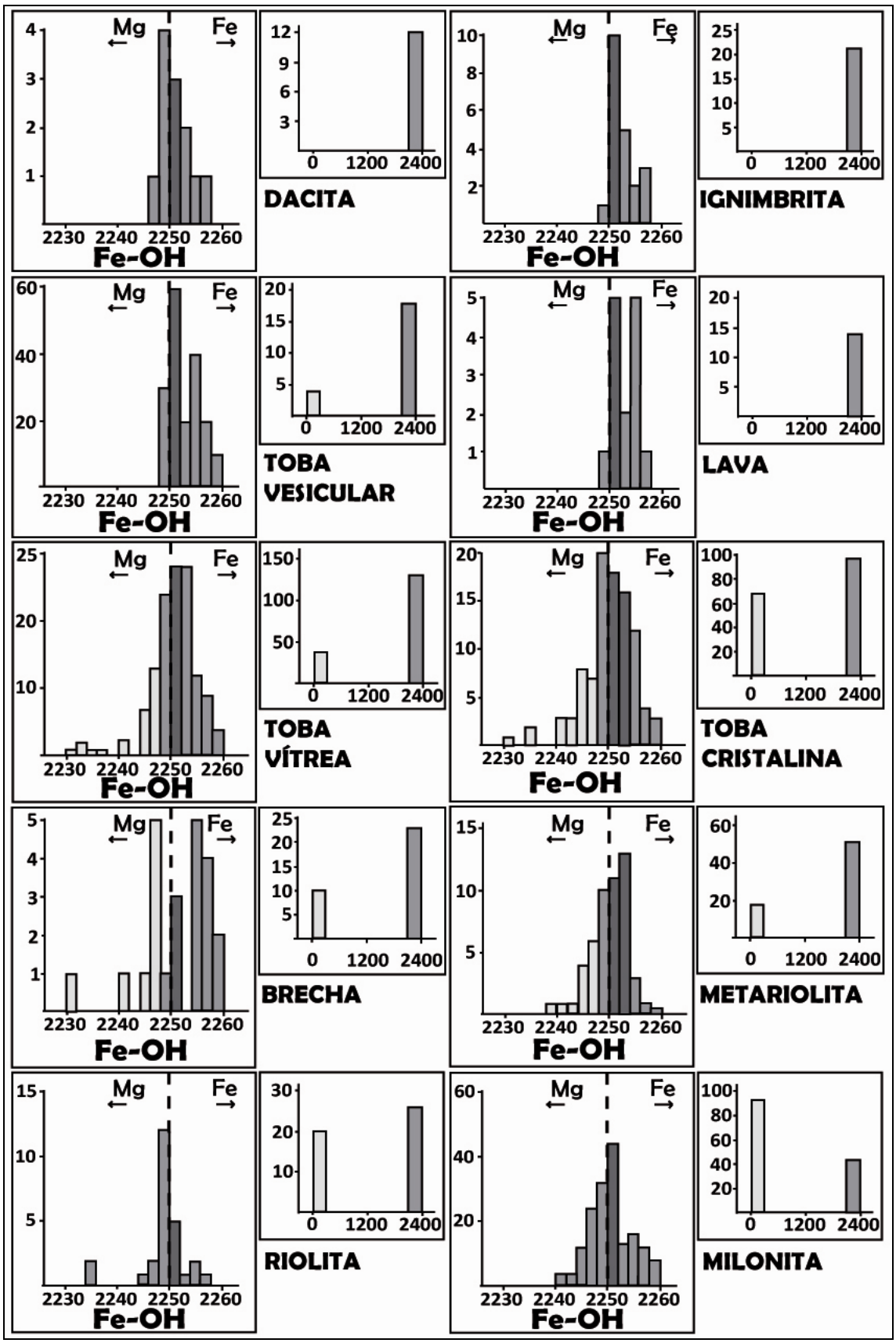


Fig.7.4.5. Distribución de la banda de absorción Fe-OH característica de la clorita en las diferentes litologías encontradas en el depósito de Arroyo Rojo.

Esta tendencia se puede observar en el mapa de distribución superficial de las longitudes de onda de absorción Fe-OH, a pesar de que los datos espectrales de cloritas de superficie son escasos (Fig.7.4.6). En las proximidades de la mineralización la longitud onda Fe-OH es ≤ 2245 nm, aumentando a valores > 2250 nm en zonas distales. Este aumento es más abrupto en el techo del depósito como se observa en la parte SO del mapa. Esta tendencia es muy similar a la observada por Jones et al. (2005) en el depósito de Myra Falls, en el que las longitudes de onda Fe-OH de la clorita descienden progresivamente hacia las zonas mineralizadas desde valores > 2250 nm a valores < 2240 nm.

El esquema en profundidad de los sondeos de Arroyo Rojo no muestra de forma clara esta relación entre las longitudes de onda de absorción Fe-OH y la mineralización (Fig.7.4.3). El sondeo AR4 es de nuevo el que mejor refleja esta tendencia general; con mayores longitudes de onda Fe-OH lejos de la mineralización, que disminuyen muy abruptamente en las zonas mineralizadas. Los sondeos AR6 y AR7 son los más mineralizados y muestran en general valores por encima de 2252 nm en zonas de mineralización diseminada y por debajo de 2252 nm en zonas masivas y semimasivas. En los sondeos AR2 y AR3 esta relación no está clara.

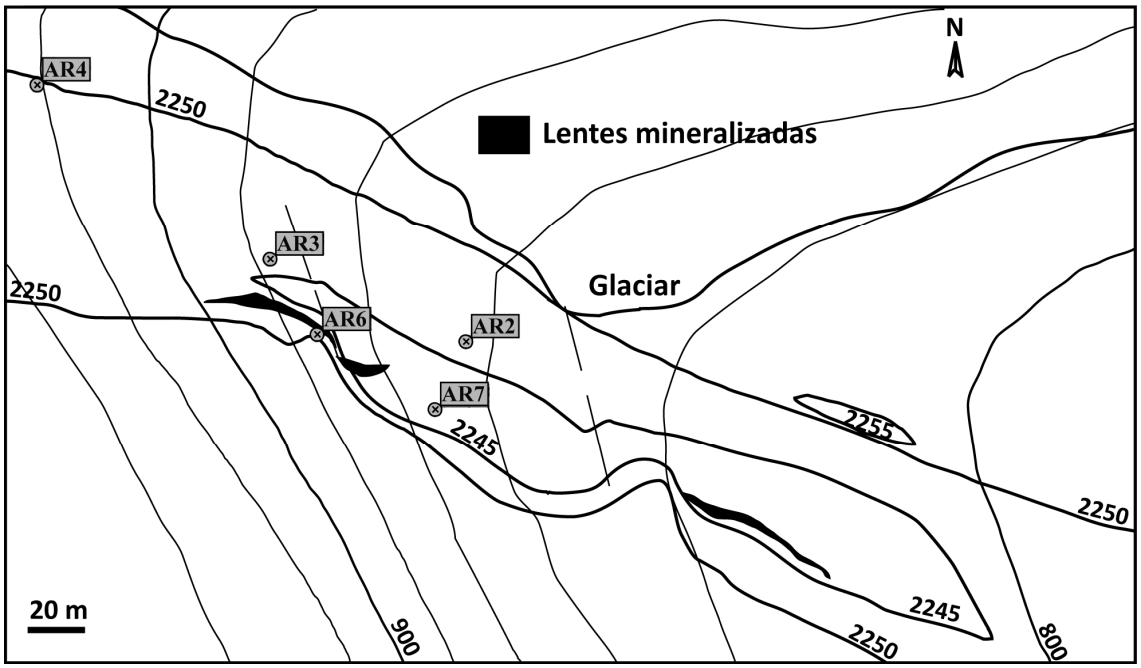


Fig.7.4.6. Mapa de distribución de las bandas de absorción Fe-OH en el depósito de Arroyo Rojo.

7.4.2. Relación entre PIMA y química mineral

La correlación de los datos espectrales con la composición media de cloritas y micas obtenida mediante microsonda electrónica es muy buena si se compara con otros estudios previos en depósitos VMS (Herrmann et al., 2001; Jones et al., 2005) en los que la longitud de onda Fe-OH de la clorita presenta ninguna o muy mala correlación con la composición química de la misma. Se han realizado 304 análisis de clorita y 104 de mica blanca correspondientes a 27 y 16 muestras, respectivamente (Tablas 7.4.7 y 7.4.10 y Fig.7.4.8).

	Distal (n=100)				Proximal (n=106)				Sulfuro Masivo (n=98)			
	Min	Max	Med	S.D	Min	Max	Med	S.D	Min	Max	Med	S.D
wt %												
SiO_2	24.01	32.76	27.55	1.99	27.30	33.21	31.10	1.65	27.74	34.87	31.00	1.44
TiO_2	0.00	0.08	0.02	0.02	0.00	0.07	0.02	0.02	0.00	1.93	0.04	0.19
Al_2O_3	14.15	22.63	19.66	1.43	16.06	21.43	19.14	1.22	15.77	20.40	18.60	0.93
FeO	11.30	27.08	20.50	4.83	2.36	18.98	6.49	5.54	2.35	14.46	6.57	3.22
MnO	0.00	0.58	0.20	0.19	0.17	0.65	0.37	0.13	0.14	0.64	0.41	0.09
MgO	11.04	25.96	18.54	3.73	17.36	33.05	28.95	4.44	22.03	32.73	28.77	2.28
CaO	0.00	0.75	0.07	0.10	0.00	0.18	0.06	0.05	0.00	1.48	0.06	0.15
Na_2O	0.00	0.10	0.02	0.02	0.00	0.27	0.01	0.04	0.00	0.23	0.01	0.02
K_2O	0.00	1.87	0.15	0.36	0.00	2.26	0.10	0.35	0.00	1.16	0.09	0.19
Total	95.86	102.2	98.27	1.31	96.03	102.0	98.68	1.76	95.45	100.8	97.88	1.24
a.p.f.u.												
Si	2.62	3.23	2.85	0.14	2.79	3.16	3.00	0.10	2.82	3.28	3.02	0.10
Ti	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.01
Al IV	0.77	1.38	1.15	0.14	0.84	1.21	1.00	0.10	0.72	1.18	0.98	0.10
Al VI	0.89	1.84	1.26	0.14	0.90	1.63	1.18	0.10	1.03	1.49	1.15	0.07
Fe	0.91	2.45	1.79	0.46	0.18	1.58	0.53	0.47	0.18	1.24	0.54	0.27
Mn	1.70	3.87	2.85	0.52	2.54	4.59	4.15	0.56	3.33	4.64	4.17	0.28
Mg	0.00	0.05	0.02	0.02	0.01	0.06	0.03	0.01	0.01	0.05	0.03	0.01
Ca	0.00	0.08	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.16	0.01	0.02
Na	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00
K	0.00	0.24	0.02	0.05	0.00	0.28	0.01	0.04	0.00	0.14	0.01	0.02
Total	9.57	10.07	9.95	0.08	9.75	10.04	9.92	0.05	9.68	9.99	9.92	0.05
Oct	5.36	6.06	5.90	0.12	5.44	6.00	5.86	0.08	5.48	5.94	5.86	0.07
Int	0.00	0.26	0.03	0.05	0.00	0.29	0.02	0.04	0.00	0.20	0.02	0.03
Mg/(Fe+Mg)	0.48	0.78	0.61	0.10	0.66	0.96	0.88	0.10	0.74	0.96	0.89	0.06
Fe/(Fe+Mg)	0.22	0.52	0.39	0.10	0.04	0.34	0.12	0.10	0.04	0.26	0.11	0.06
Fe+Mg	3.52	5.09	4.64	0.24	3.81	5.10	4.69	0.16	3.99	4.88	4.71	0.12

Tabla.7.4.7. Composición química de las cloritas de Arroyo Rojo correspondientes a zonas distales, proximales y dentro de sulfuros masivos. Datos normalizados a $O_{10}(OH)_8$.

Hay una buena correlación linear (r=-0.74) entre los números de clorita Mg# (Mg/(Mg+Fe)x100) y la longitud de onda Fe-OH correspondiente (Fig.7.4.9.A). La composición química de las micas blancas de Arroyo Rojo presenta una alta correlación linear con las longitudes de onda de absorción Al-OH. El contenido en paragonita (Na/(Na+K) disminuye con el incremento de la longitud de onda de

absorción del Al-OH (r=-0.86), como observaron los autores anteriormente mencionados (Fig.7.4.9.B), mientras que el contenido en fengita aumenta con el incremento de la longitud de onda de absorción del Al-OH, mostrando un contenido de Si/Al y Fe-Mg creciente con la longitud de onda de Al-OH con unas muy buenas correlaciones, r=0.81 y r=0.96, respectivamente.

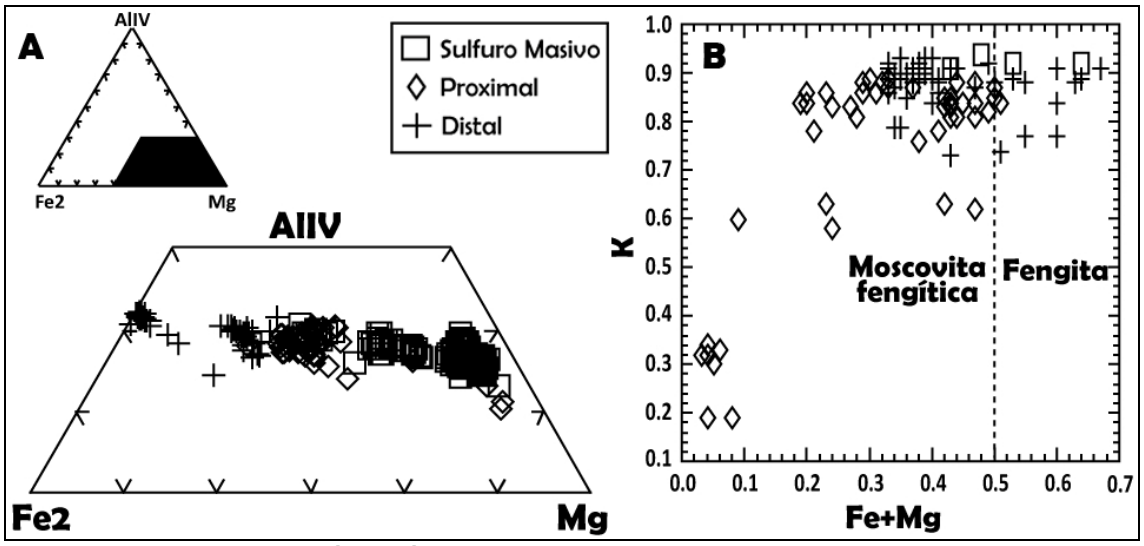


Fig.7.4.8. A. Composición química de las cloritas de zonas distales, proximales y dentro de sulfuros masivos. B. K frente a Fe+Mg en micas blancas de zonas distales, proximales y dentro de sulfuros masivos.

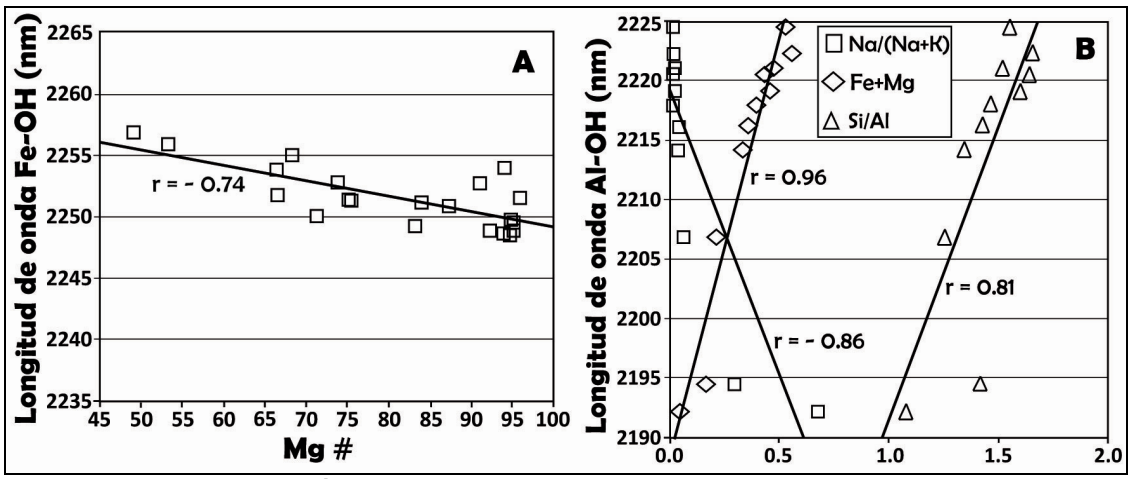


Fig.7.4.9. A. Correlación de la longitud de onda de Fe-OH de la clorita con la relación Mg#. B. Correlación de la longitud de onda de Al-OH de la mica blanca con las relaciones Na/(Na+K), Fe+Mg y Si/Al.

Estas buenas correlaciones coinciden con las observaciones geoquímicas relacionadas para la mineralización. La alteración hidrotermal clorítica presente en sulfuros masivos, semimasivos y bandeados tiene las mayores relaciones Mg/(Mg+Fe) a.p.f.u. (0.74-0.96), y el contenido en K a.p.f.u. puede alcanzar 0.14 (Tabla.7.4.7 y Fig.7.4.8.A). La clorita de rocas proximales a muy proximales a la mineralización tiene un contenido Mg/(Mg+Fe) a.p.f.u. entre 0.66 y

0.96 y un contenido en K de hasta 0.28 a.p.f.u. La clorita distal a la mineralización y relacionada muy posiblemente con un origen regional presenta los valores Mg/(Mg+Fe) más bajos (0.48-0.78) y el contenido en K puede alcanzar 0.24 a.p.f.u.

	Distal (n=50)				Proximal (n=50)				Sulfuro Masivo (n=4)			
	Min	Max	Med	S.D	Min	Max	Med	S.D	Min	Max	Med	S.D
wt %												
SiO_2	46.06	59.16	50.31	2.70	47.19	58.95	50.46	2.07	48.50	51.20	50.04	1.14
TiO_2	0.00	2.50	0.14	0.40	0.00	0.19	0.06	0.04	0.02	0.04	0.03	0.01
Al_2O_3	20.96	39.25	30.57	3.89	22.72	30.94	28.80	1.66	27.03	28.14	27.53	0.49
FeO	0.08	2.66	0.49	0.41	0.19	2.00	0.63	0.35	0.22	0.53	0.32	0.14
MnO	0.00	0.08	0.02	0.03	0.00	0.09	0.02	0.02	0.00	0.05	0.02	0.02
MgO	0.26	5.02	2.91	1.45	2.87	6.02	3.91	0.97	3.99	6.07	5.01	0.88
CaO	0.00	1.83	0.16	0.35	0.00	0.12	0.03	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01
Na_2O	0.00	5.34	0.88	1.56	0.00	0.35	0.12	0.07	0.06	0.09	0.07	0.02
K_2O	2.28	10.60	8.63	2.44	8.72	10.96	10.34	0.51	10.23	11.05	10.75	0.36
BaO	0.00	1.10	0.40	0.30	0.00	0.77	0.36	0.20	0.00	0.63	0.36	0.26
H_2O	4.14	4.83	4.44	0.15	4.30	4.72	4.49	0.07	4.31	4.54	4.46	0.10
Total	95.29	103.1	99.09	1.66	95.18	102.4	99.22	1.40	95.12	100.4	98.61	2.37
a.pf.u.												
Si	3.01	3.97	3.33	0.17	3.26	3.75	3.36	0.09	3.34	3.38	3.36	0.02
Ti	0.00	0.13	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al IV	0.03	0.99	0.67	0.17	0.25	0.74	0.64	0.09	0.62	0.66	0.64	0.02
Al VI	1.41	1.99	1.71	0.14	1.45	1.70	1.62	0.07	1.47	1.61	1.55	0.06
Fe	0.00	0.15	0.03	0.02	0.01	0.11	0.04	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.03	0.49	0.29	0.14	0.29	0.61	0.39	0.10	0.41	0.61	0.50	0.08
Ca	0.00	0.13	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.00	0.67	0.11	0.19	0.00	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
K	0.19	0.89	0.73	0.21	0.73	0.93	0.88	0.05	0.91	0.94	0.92	0.01
Ba	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01
OH	1.84	2.00	1.96	0.05	1.93	2.00	2.00	0.02	2.00	2.00	2.00	0.00
Total (cat)	8.54	8.98	8.90	0.09	8.77	9.04	8.95	0.06	8.97	9.06	9.01	0.04
Oct	1.85	2.20	2.03	0.06	1.96	2.15	2.05	0.03	2.04	2.11	2.07	0.03
Int	0.64	0.94	0.86	0.07	0.75	0.98	0.91	0.05	0.93	0.95	0.94	0.01
Fe+Mg	0.03	0.51	0.31	0.15	0.33	0.67	0.42	0.09	0.43	0.64	0.52	0.09
K+Fe+Mg	0.22	1.37	1.04	0.33	1.13	1.57	1.30	0.10	1.33	1.56	1.44	0.09
Na/(Na+K)	0.00	0.78	0.13	0.23	0.00	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Si/Al	1.01	2.39	1.43	0.25	1.36	2.20	1.49	0.15	1.51	1.57	1.54	0.03

Fig.7.4.10. Composición química de las micas blancas de Arroyo Rojo correspondientes a zonas distales, proximales y dentro de sulfuros masivos. Datos normalizados a $O_{10}(OH)_2$.

La química mineral de las micas blancas distales a la mineralización muestra una composición con un contenido fengítico bajo (Fe+Mg~0.31), que varía entre 0.03-0.51 y una relación Si/Al y Na/(Na+K) que pueden alcanzar 2.39 y 0.78 a.p.f.u., respectivamente (Tabla.7.4.10. y Fig.7.4.8.B). El contenido en Fe+Mg a.p.f.u. varía entre 0.33 y 0.67 (Fe+Mg~0.42) para muestras proximales a la mineralización y entre 0.43 y 0.64 (Fe+Mg~0.52) para muestras de sulfuros masivos y semimasivos. Estos dos últimos tipos tienen un contenido medio de Si/Al muy próximo a 1.5 a.f.p.u. y

un contenido en (Na/(Na+K) < 0.05 a.p.f.u. para los primeros y de 0.01 a.p.f.u. para los segundos. El contenido en Ba es importante en muchas muestras y puede alcanzar 1% en peso y 0.02-0.03 a.p.f.u.

7.4.3 Estudio infrarrojo de la roca regional

Se han analizado mediante PIMA rocas regionales pertenecientes a la Formación Lemaire de zonas sin ninguna evidencia de procesos de mineralización y/o alteración hidrotermal con el fin de contrastar las tendencias observadas en el depósito. En algunos casos, el espectro de infrarrojo de estas muestras regionales presenta mucho ruido de fondo, por lo que no es posible reconocer ninguna banda de absorción característica de ningún mineral. Esta situación afecta especialmente a las rocas sedimentarias de la Formación Lemaire ya que son rocas oscuras con presencia de materia orgánica y rocas silíceas con bajos contenidos en filosilicatos.

Los espectros de riolitas, tobas y turbiditas regionales obtenidos mediante PIMA siguen la tendencia general de la longitud de onda Fe-OH observada en el depósito de Arroyo Rojo, mostrando altas longitudes de onda de absorción Fe-OH, y presentando una menor abundancia que la sericita, al igual que ocurre en las zonas externas del depósito de Arroyo Rojo donde está ausente la alteración hidrotermal clorítica. La banda de absorción Fe-OH de la clorita de las muestras regionales se sitúa entre las longitudes de onda de 2240 y 2259 nm (Fig.7.4.11). Sin embargo, la mayoría de las muestras se sitúan en el rango de 2250 a 2258 nm.

La longitud de onda de absorción Al-OH de las micas blancas varía entre 2216 y 2229 pero la mayoría de ellas presentan valores entre 2220 y 2225 nm (Fig.7.4.11). Estas longitudes de ondas son mayores de las esperadas, teniendo en cuenta la tendencia hacia composiciones paragoníticas (2190-2200 nm) en zonas distales del depósito de Arroyo Rojo, lo que indica que el origen de la paragonita en el depósito no es regional sino que está relacionado con la alteración hidrotermal asociada al depósito de los sulfuros.

La presencia de una zona paragonítica por debajo y encima de la zona sericítica principal ha sido descrita en los depósitos VMS con un modelo de alteración hidrotermal estratoligado de Aljustrel y Neves Corvo en la FPI (Relvas et al., 1997).

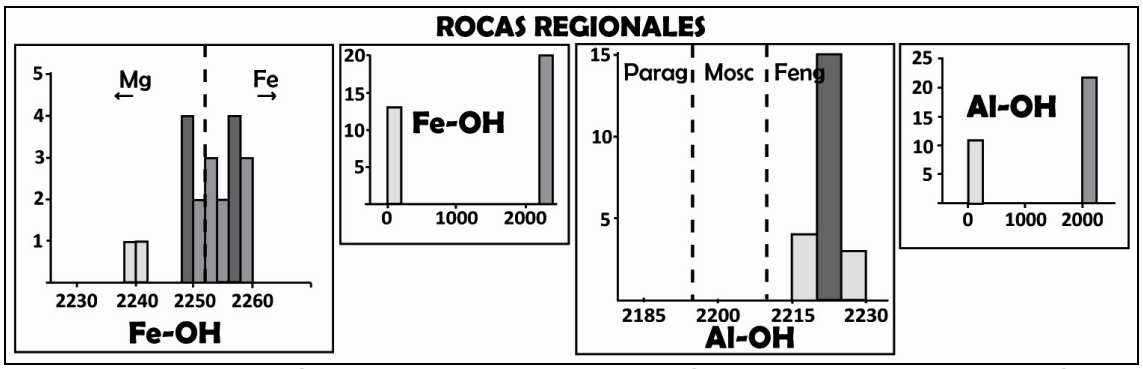


Fig.7.4.11. Distribución de las bandas de absorción Fe-OH y Al-OH características de la clorita y de la mica blanca en muestras regionales.

Esta disposición espacial es el resultado de la obliteración de la alteración regional, diagenética o metamórfica por la alteración hidrotermal estratoligada.

7.5 GEOQUÍMICA DE LA ALTERACIÓN HIDROTERMAL

La geoquímica de roca total tratada en el capítulo 5.5, basada en análisis por FRX, muestra una amplia dispersión en la composición de la roca total debido a la influencia del metamorfismo y la alteración hidrotermal (Fig.5.5.1 y 5.5.2). La mayoría de las muestras estudiadas presenta un grado de alteración muy alto de acuerdo con el gráfico de la figura 7.5.1, que enfrenta los índices de alteración CCPI (Ishikawa et al., 1976) y AI (Large, et al., 2001b), y se sitúan en el campo de la alteración hidrotermal (Gifkins et al., 2005).

Atendiendo a estos índices de alteración, y a criterios petrográficos y geoquímicos de clasificación de la roca total, se han seleccionado 24 muestras (Tabla.7.5.3) que representan las rocas menos alteradas (rocas frescas) (n=3), sericitizadas (n=10) y cloritizadas (n=11), que servirán para hacer un estudio geoquímico de la alteración hidrotermal ligada al depósito, así como cálculos de balance de masas.

A pesar de los diferentes estadios de alteración sufridos en el depósito, las rocas seleccionadas para este estudio se sitúan en el campo riolítico-riodacítico según la clasificación de Winchester y Floyd (1977) (Fig.7.5.2).

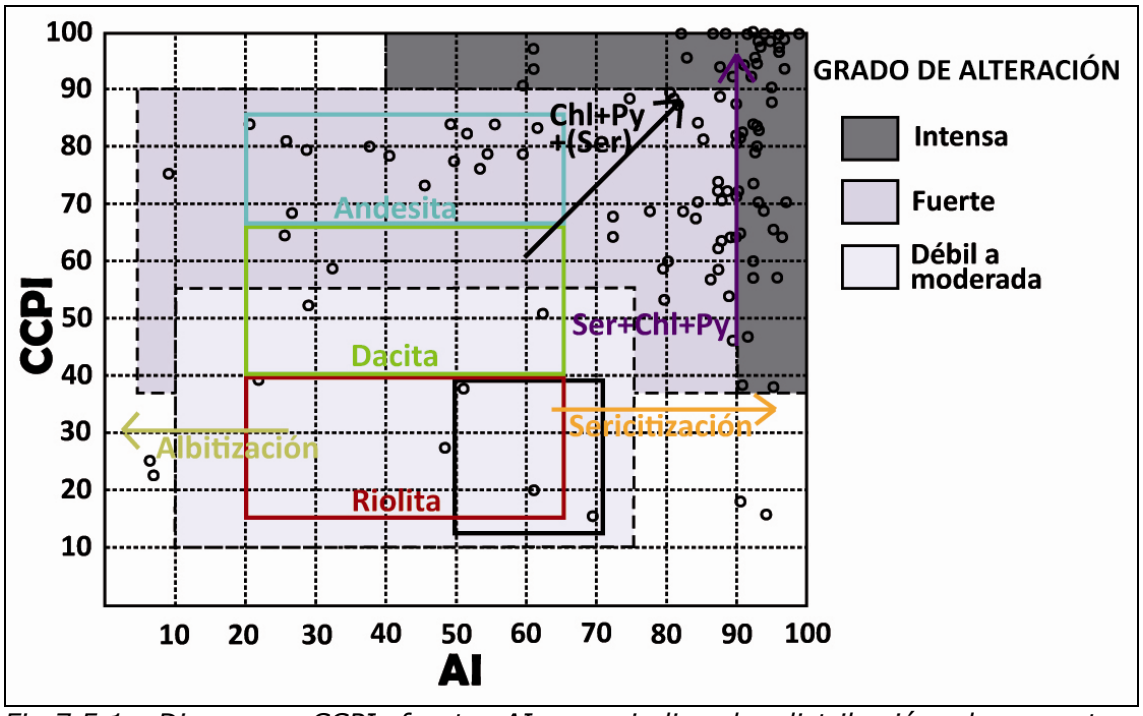


Fig.7.5.1. Diagrama CCPI frente AI que indica la distribución de muestras cloritizadas, sericitizadas y albitizadas del depósito de Arroyo Rojo. El cuadro negro señala las tres muestras regionales consideradas como protolito de las muestras alteradas (modificado de Large et al., 2001b y Gifkins et al., 2005).

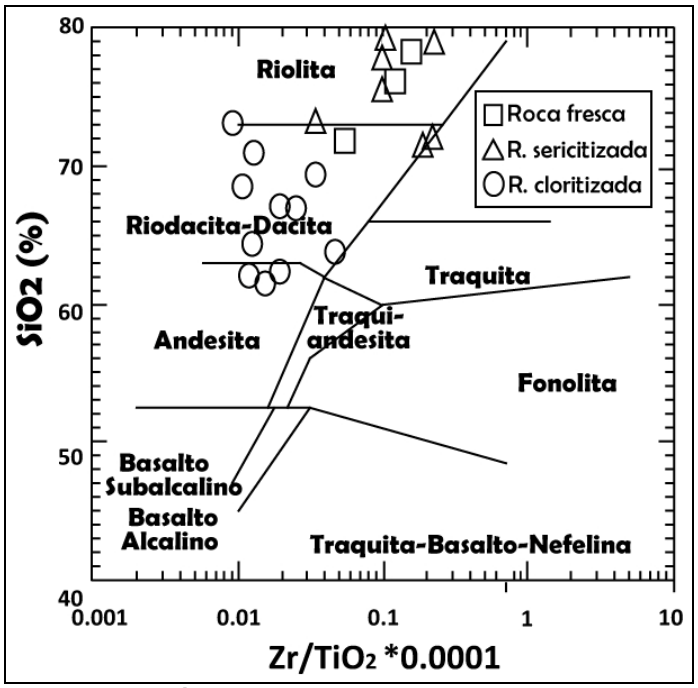


Fig.7.5.2. Diagrama de clasificación SiO_2 frente a Zr/TiO_2 x 0.0001 de Winchester y Floyd (1977) para las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas para el estudio de la alteración hidrotermal.

	Roca fresca			Roca sericitizada										Roca cloritizada									
	BC6-4	BS1-6	LMO	AR3-1	AR3-2	AR3-3	AR6-323.1	BS1-4	IE1	S007	S008	S028	S029	AR2-64.6	AR2-88.5	AR2-93-5	AR2-104.2	AR2-114.5	AR2-118.5	AR3-70.6	AR6-319	AR7-44.3	S006b	S022
SiO_2	71.78	76.06	78.20	72.15	82.42	77.79	78.97	79.20	73.24	75.52	71.52	84.04	86.44	67.03	73.15	70.97	66.93	64.32	68.53	62.40	69.42	61.53	63.74	62.03
TiO_2	0.52	0.13	0.06	0.14	0.15	0.17	0.09	0.13	0.52	0.09	0.16	0.15	0.10	0.63	0.66	0.68	0.37	0.71	0.66	0.75	0.92	0.52	0.29	0.65
Al_2O_3	13.70	11.82	11.23	13.41	6.46	9.03	10.69	11.79	11.55	11.60	15.82	10.74	6.68	4.96	7.41	8.92	6.94	9.88	9.15	7.47	13.39	7.38	9.75	6.00
Fe_2O_3	4.29	1.75	0.95	1.58	2.46	2.24	2.04	1.24	2.13	3.27	2.39	2.52	0.97	9.86	7.01	7.83	10.03	8.03	9.09	11.05	4.60	8.72	8.54	9.49
MnO	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.11	0.03	0.02	0.07	0.06	0.04	0.20	0.02	0.16	0.01	0.08
MgO	0.92	0.27	0.51	1.81	0.87	1.00	3.05	0.31	0.78	2.89	4.12	0.86	0.17	6.78	2.06	0.88	5.65	4.32	3.56	9.38	4.38	12.54	1.28	8.68
CaO	0.62	0.24	0.16	0.16	0.31	0.25	0.22	0.00	0.34	0.17	0.16	0.28	0.12	0.90	0.48	0.50	0.74	0.50	0.50	0.85	1.08	0.75	0.36	1.40
Na_2O	4.37	3.11	2.46	0.20	0.13	0.16	0.29	0.69	0.20	0.06	0.23	0.25	0.25	0.01	0.35	0.34	0.06	0.44	0.05	0.02	0.36	0.06	0.00	0.00
K_2O	4.26	4.96	5.45	5.28	2.70	3.54	3.12	6.32	4.48	3.36	4.68	3.68	5.82	0.05	4.75	4.91	1.23	4.31	3.33	0.05	3.41	0.04	4.47	1.21
P_2O_5	0.12	0.03	0.02	0.03	0.05	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.28	0.04	0.30	0.01	0.01	0.07	0.03	0.03	0.35	0.12	0.25	0.05	0.11
LOI	1.64	1.22	1.55	2.93	3.23	5.72	2.58	1.64	5.81	4.02	3.74	2.78	0.94	7.67	4.66	4.89	7.60	6.29	5.75	6.05	3.62	7.93	9.42	9.16
Total	102.4	99.7	100.7	97.9	98.9	100.1	101.2	101.5	99.2	101.2	103.0	105.8	101.8	101.5	101.5	100.4	100.6	99.4	100.9	98.7	101.4	100.3	98.1	99.0
Ba	975	931	1254	1499	732	1095	802	981	847	1020	1661	1435	2260	278	3565	3893	740	3701	1404	114	580	64	1277	720
Rb	301	318	329	194	31	86	236	467	100	260	325	241	204	117	161	165	136	103	214	63	188	41	214	80
Sr	192	98	64	21	12	28	39	43	12	28	45	51	190	14	68	61	25	64	22	19	39	36	15	47
Y	5	3	2	94	52	51	2	0	36	3	1	28	7	10	1	1	1	6	5	13	183	1	37	10
Zr	292	161	87	319	112	170	212	138	183	94	303	155	187	123	61	87	96	91	73	148	318	81	135	80
Nb	14	81	63	35	26	1	68	35	21	31	106	52	80	41	60	1	10	27	2	16	113	1	21	0
Pb	11	1	1	58	455	123	64	1	45	56	60	129	582	288	267	110	7496	179	43	898	10	1850	140	232
Zn	14	13	4	93	348	90	358	9	34	77	59	43	2	31062	4464	93	76	60	43	288	598	1386	4	36
Cu	34	14	26	29	57	32	10	51	66	142	2	16	17	545	275	88	71	43	97	2693	18	556	58	35
Ni	8	8	4	58	10	53	3	4	5	10	1	1	2	2	18	17	12	14	17	5	7	17	39	5
V	65	15	15	11	58	275	11	8	59	52	1	6	13	43	80	85	134	92	119	46	40	109	237	123
Cr	118	125	160	78	94	209	77	133	82	113	62	182	221	186	232	277	245	235	255	152	52	176	241	218
Co	1	1	2	10	9	20	0	3	2	29	9	37	18	4	19	21	24	22	8	24	21	15	37	5
As	12	3	3	260	94	244	0	24	6	139	33	191	97	179	348	506	400	1113	625	65	10	338	496	479
S	10	206	1790	0	0	0	621	106	0	1780	311	1507	1409	45813	30733	0	0	0	39738	0	5125	0	97562	88983
Ti/Zr	18	8	6	4	13	10	4	10	28	10	5	9	5	51	108	77	39	79	91	51	29	64	21	82
Al	51	61	70	95	89	92	92	90	91	96	96	89	94	88	89	87	90	90	93	92	84	94	94	88
ACNK	1.48	1.42	1.39	2.38	2.05	2.28	2.94	1.68	2.30	3.23	3.12	2.55	1.08	5.18	1.33	1.55	3.41	1.88	2.36	8.09	2.76	8.65	2.02	2.30
CCPI	38	20	16	38	54	47	60	18	38	64	57	46	16	100	64	62	92	72	79	100	70	100	69	94

Tabla.7.5.3. Análisis de roca total de rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas.

7.5.1. Geoquímica de roca total

Una de las características principales de la alteración hidrotermal del depósito de Arroyo Rojo es el aumento del contenido en Fe_2O_3 y MgO al aumentar la intensidad de la alteración (Fig.7.5.4 A, B, C y D), característica común a otros depósitos VMS de la FPI (Sánchez-España et al., 2000) y Australia (Paulick et al., 2001), y que es consistente con las datos de infrarrojo que muestran mayores contenido fengíticos en sericitas y magnésicos en cloritas de las muestras más alteradas y próximas a la mineralización.

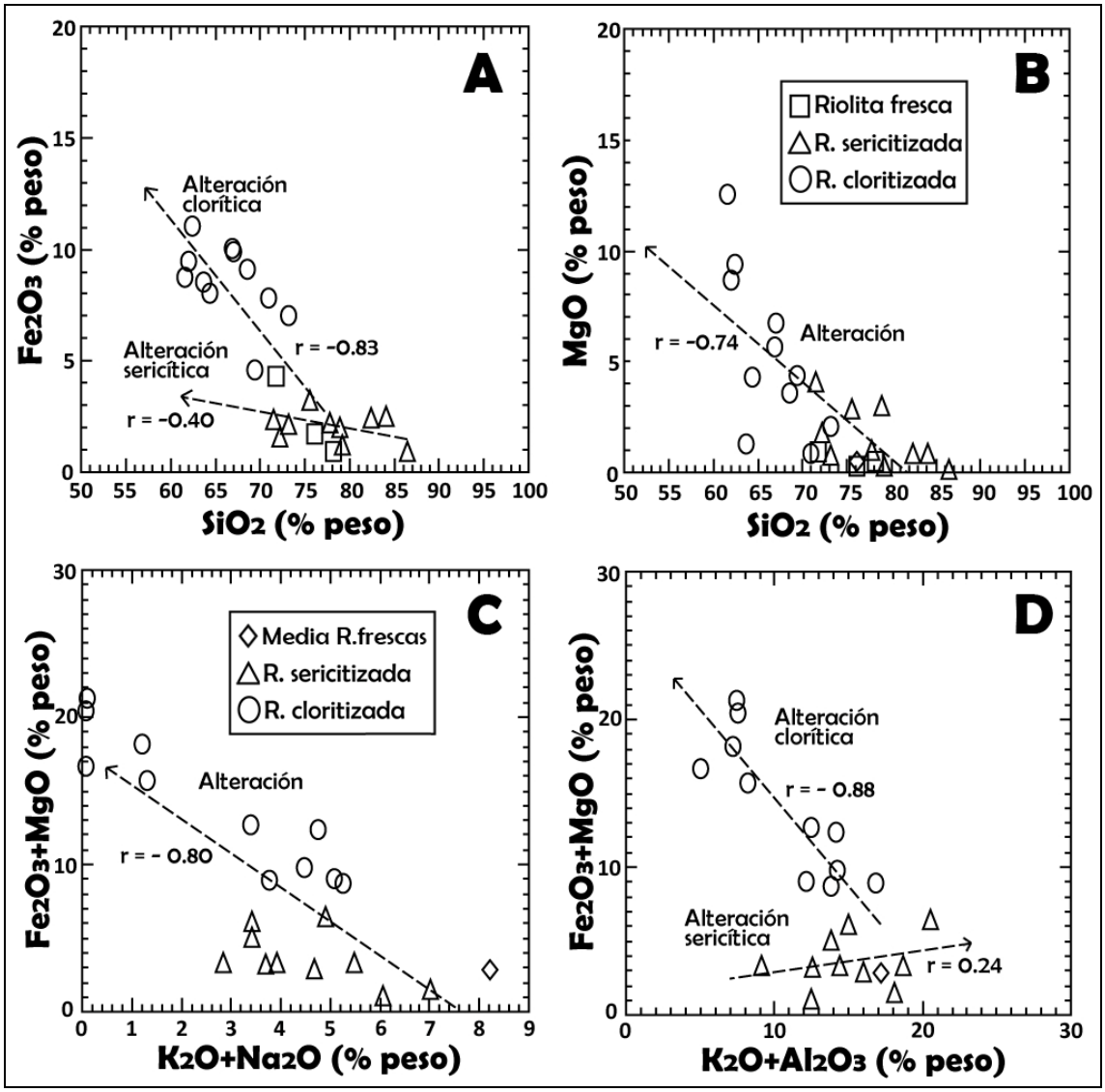


Fig.7.5.4. A. Fe_2O_3 frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas. B. MgO frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas. C. Fe_2O_3+MgO frente a K_2O+Na_2O en las rocas sericitizadas, cloritizadas y media de las rocas frescas seleccionadas. D. Fe_2O_3+MgO frente a K_2O+Al_2O_3 en las rocas sericitizadas, cloritizadas y media de las rocas frescas seleccionadas.

Esta tendencia es más acusada y está mejor definida en rocas cloritizadas, con correlaciones de Pearson altas, r=-0.83 (Fe_2O_3) y r=-0.88 (Fe_2O_3+MgO), frente a SiO_2 y $K_2O+Al_2O_3$ respectivamente, que en rocas sericitizadas (Fig.7.5.4. A y D).

En estas gráficas se puede observar también el empobrecimiento en K_2O y Na_2O, al aumentar la alteración, al igual que ocurre con el contenido en SiO_2 (Fig.7.5.4.C). En el primero de los casos esta disminución está relacionada con la disolución del feldespato potásico (Fig.7.5.5.A), mientras que la disolución de la albita no está tan clara, y la tendencia de valores de Na_2O muy bajos y empobrecimiento en SiO_2 parece indicar más bien la disolución del cuarzo (Fig.7.5.5.B).

Por su parte el Al_2O_3 muestra un claro empobrecimiento en rocas cloritizadas (Fig.7.5.4.D), que es coincidente con un empobrecimiento en SiO_2 (r=0.50) (Fig.7.5.6.A). En rocas sericitizadas la disminución del contenido en Al_2O_3 está acompañada por un incremento en el contenido en SiO_2 (r=-0.83), debido a la silicificación que acompaña de forma inherente a la sericitización en las rocas alteradas a sericita del depósito de Arroyo Rojo (Fig.7.5.6.A).

El contenido en TiO_2 es en general bajo en rocas frescas y sericitizadas y aumenta de forma progresiva con el aumento de la alteración clorítica coincidiendo con un empobrecimiento en SiO_2 (r=-0.70) (Fig.7.5.6.B). Estas observaciones coinciden con el aumento del contenido en titanita en las rocas más máficas y cloritizadas, aunque la existencia de una muestra regional y otra sericitizada con un contenido en TiO_2 más alto es concordante con un origen por alteración regional para la titanita.

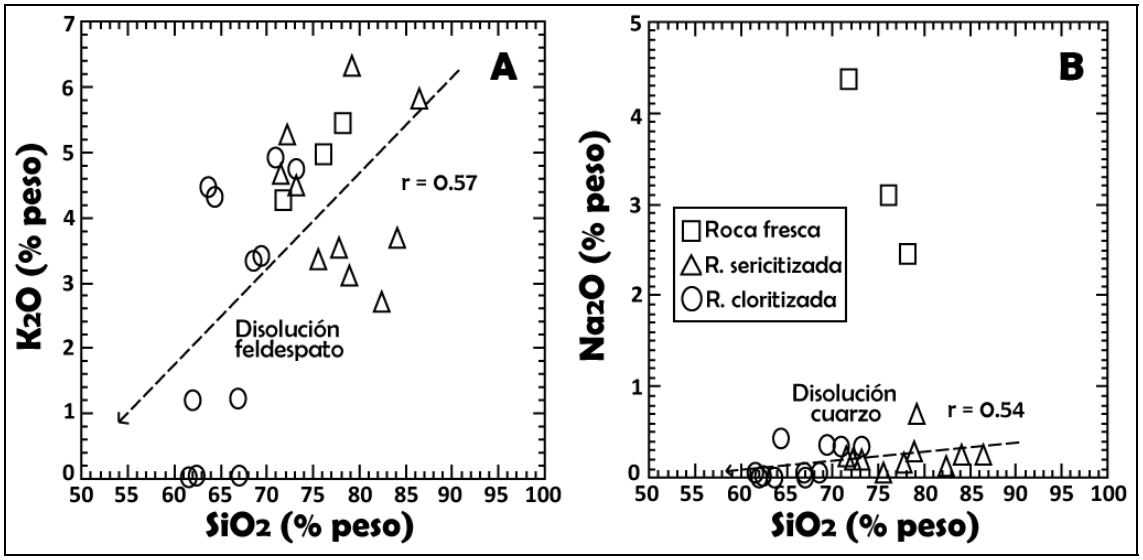


Fig.7.5.5. A. K_2O frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas. B. Na_2O frente a SiO_2 en rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas.

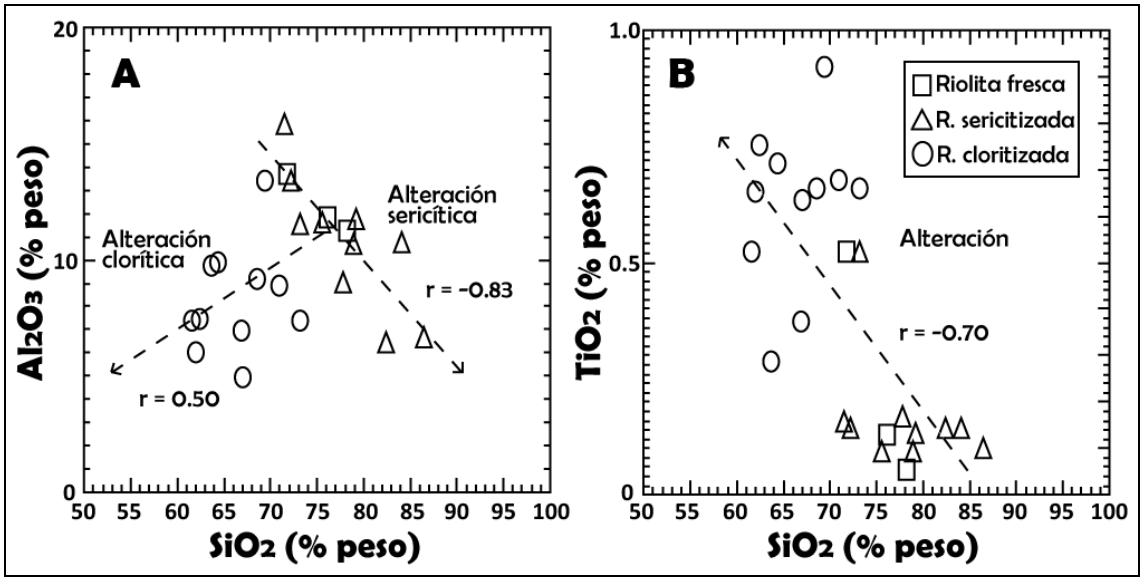


Fig.7.5.6. A. Al_2O_3 frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas. B. TiO_2 frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas.

MnO y CaO están empobrecidos en rocas frescas y enriquecidos en rocas alteradas, alcanzando valores más altos en rocas cloritizadas que en sericitizadas (Fig.7.5.7.A y B). La misma tendencia se observa en P_2O_5 (Fig.7.5.8.A), aunque en este caso presenta una correlación muy baja con el SiO_2. El LOI presenta una buena correlación con el SiO_2 mostrando valores bajos en rocas frescas, que van incrementándose conforme aumenta la alteración, sericítica a clorítica (Fig.7.5.8.B).

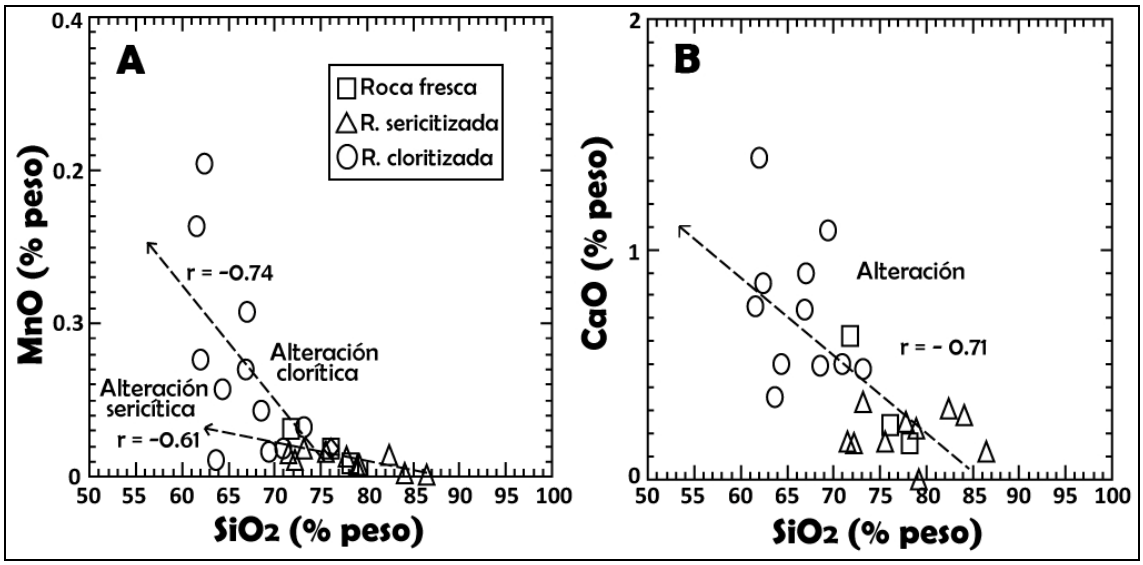


Fig.7.5.7. A. MnO frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas. B. CaO frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas.

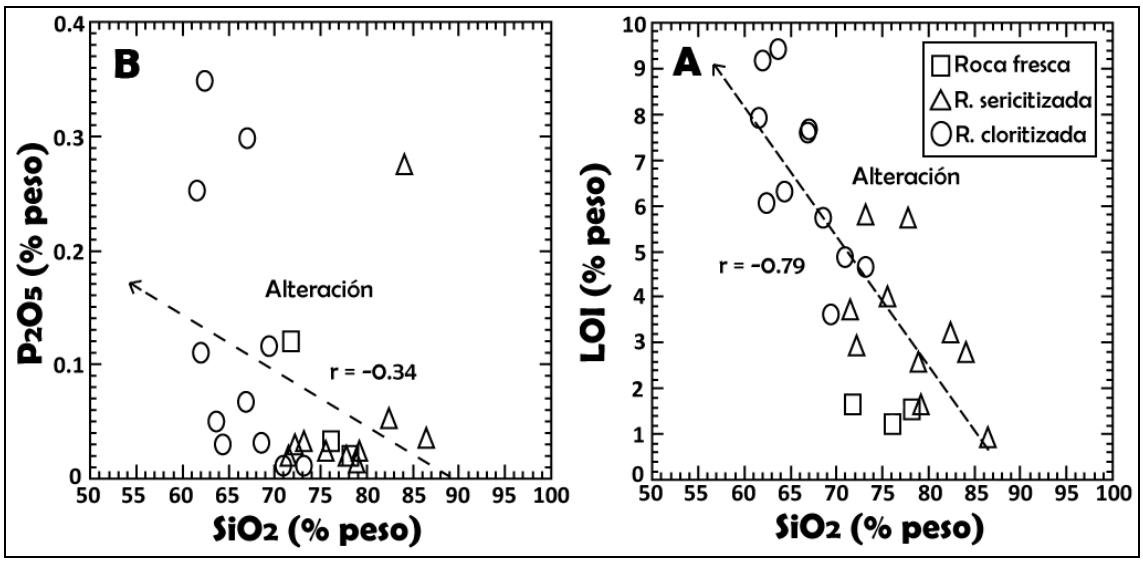


Fig.7.5.8. A. P_2O_5 frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas. B. LOI frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas.

Hay marcadas diferencias composicionales entre rocas alteradas y menos alteradas, y dentro de muestras alteradas para muchos elementos traza. El S, As, Pb, Zn y Cu muestran una marcada variación desde rocas menos alteradas con valores próximos a 0 hasta rocas cloritizadas que muestran los valores más altos, con valores intermedios para las rocas sericitizadas (Fig.7.5.9.A y B; Fig.7.5.10.A y B; Fig.7.5.11.A). Estos resultados reflejan la estructura descrita para el depósito de Arroyo Rojo con un núcleo clorítico en las proximidades de las lentes mineralizadas y un halo sericítico externo, típica zonación observada en muchos depósitos VMS.

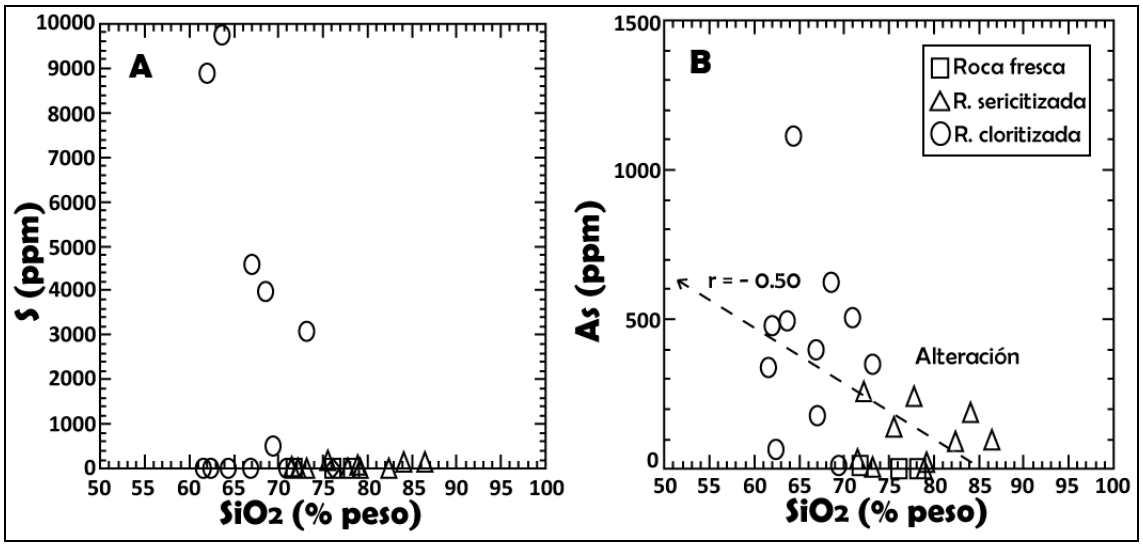


Fig.7.5.9. A. S frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas. B. As frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas.

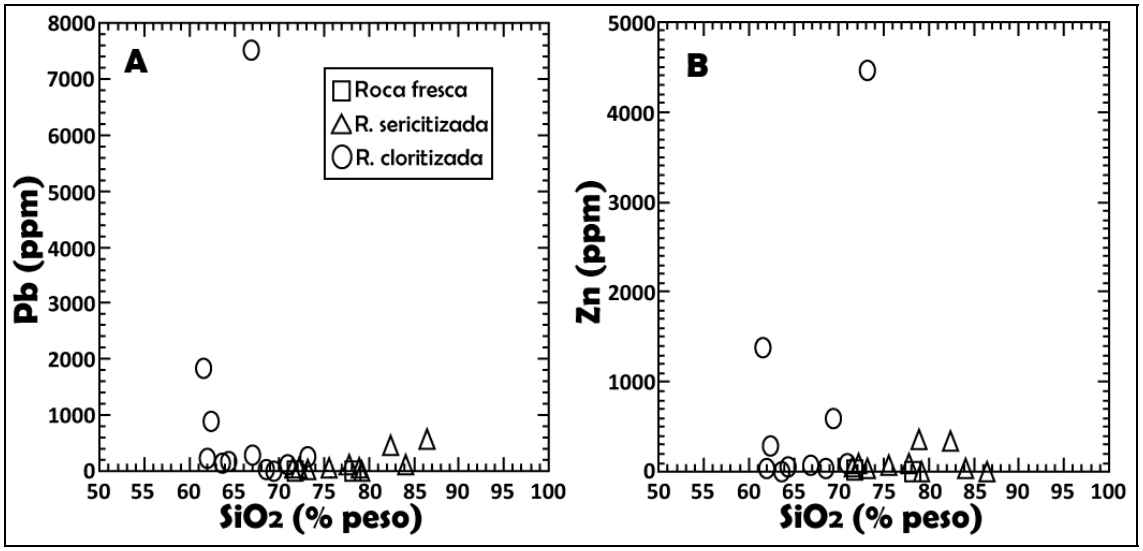


Fig.7.5.10. A. Pb frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas. B. Zn frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas.

El contenido en Co es muy bajo en rocas inalteradas y alto en rocas sericitizadas y cloritizadas (Fig.7.5.11.B), por lo que parece indicar una relación entre el contenido en Co y la alteración hidrotermal como han observados otros autores (Strauss et al., 1981; Almódovar et al., 1998) en la FPI. La mala correlación entre Co y S ($r<0.1$) sustenta está hipótesis de acuerdo con Sánchez-España (2000).

El comportamiento de las tierras raras (REE) muestra para la roca fresca un patrón similar al observado para las riolitas del depósito estudiadas en el capítulo 5 (Apartado 5.5; Fig.5.5.9.A). Las rocas sericitizadas muestran un enriquecimiento de ligero a importante en estos elementos, con un aumento de la anomalía de Eu (Fig.7.5.12). Por su parte, las rocas cloritizadas muestran un empobrecimiento importante en los REE, con una fuerte anomalía positiva de Eu, de forma similar a lo observado por Almodóvar et al. (1998) en el yacimiento de Aznalcóllar en la FPI.

Sin embargo, las relaciones Ce/Yb >3 características de las rocas calcoalcalinas, observadas en el capítulo 5 (Fig.5.5.9) se mantienen prácticamente constantes, por lo que de acuerdo con Barrett et al. (1993) indican que estos elementos muestran unos cambios de masa aparentes debido a la dilución por adición de masa a la roca. Este comportamiento ha sido observado en otros depósitos VMS como los de la FPI de Aznalcóllar (Almodóvar et al., 1998), o San Telmo, San Miguel y Peña del Hierro (Sánchez-España, 2000).

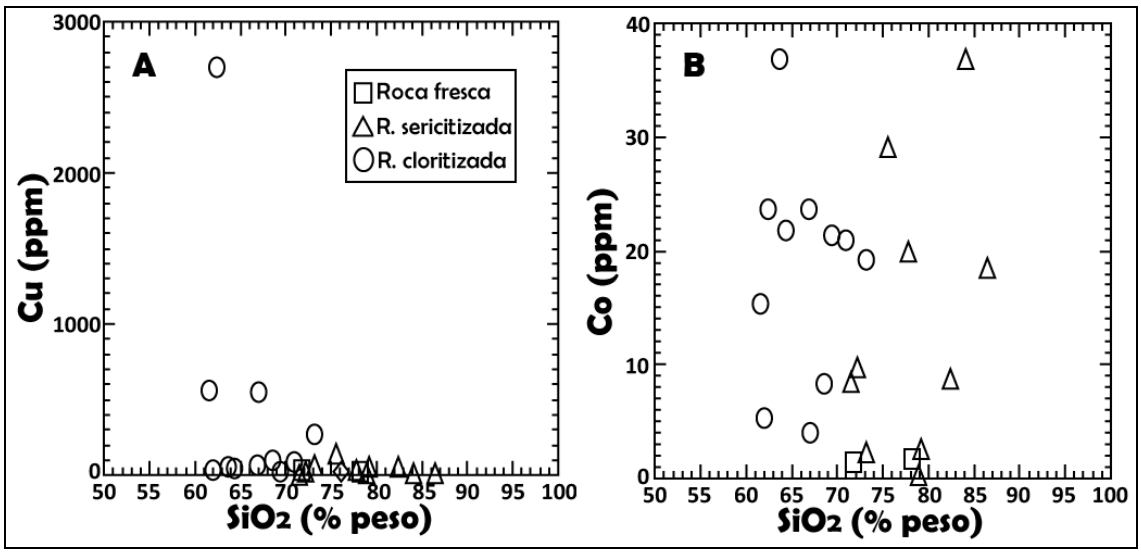


Fig.7.5.11. A. Cu frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas. B. Co frente a SiO_2 en las rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas seleccionadas.

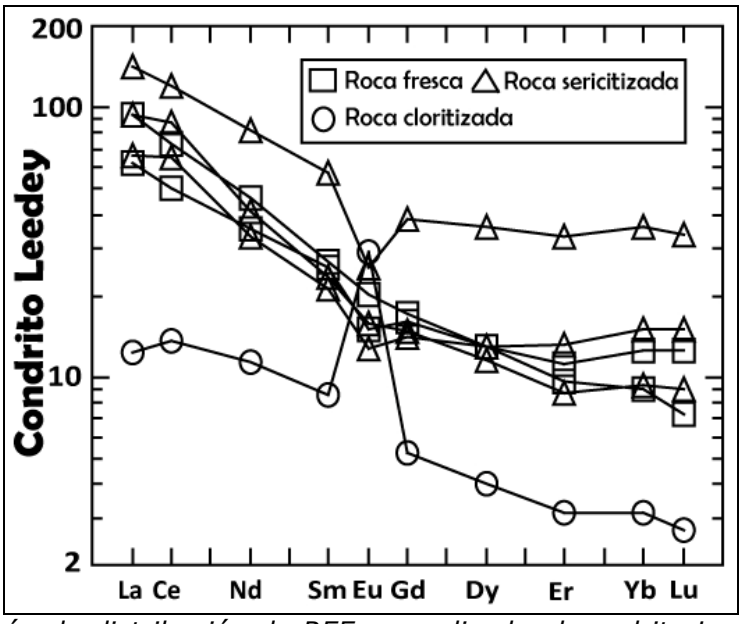


Fig.7.5.12. Patrón de distribución de REE normalizado al condrito Leedey (Masuda, et al., 1973) en rocas frescas, sericitizadas y cloritizadas.

7.5.2 Cálculos de balance de masas

El estudio de la alteración hidrotermal de un depósito requiere no solo la identificación de elementos enriquecidos y empobrecidos con la alteración, sino la cuantificación de este proceso de ganancia y pérdida de masas. Para realizar este estudio es necesario tener en cuenta los cambios de volumen que tienen lugar asociados a los cambios de masa (Gresens, 1967), y para ello se ha utilizado el *Método de las Isoconas* (Grant, 1986; Baumgartner y Olsen, 1995) que define una línea de pendiente unidad, correspondiente a un cambio de masa nulo. Valores por encima o por debajo de esta línea

(isocona) de referencia representan aumento o pérdida de masa, respectivamente.

La selección de elementos inmóviles en el depósito de Arroyo Rojo es complicada debido a que de los elementos propuestos por Gresens (1967) como tales, Al, Ti, Zr e Y, muestran signos de movilidad en Arroyo Rojo. En este sentido hay que destacar el caso del Ti, abundante en todo el depósito en forma de titanita de origen secundario. Las correlaciones entre TiO_2 y Al_2O_3, Zr e Y son malas ($r<0.25$), con una gran dispersión en abcisas y ordenadas, lo que indica, según Finlow-Bates y Stumpfl (1981), una movilidad importante, pero mejoran considerablemente entre Al_2O_3 y Zr ($r=0.69$) e Y y Zr ($r=0.56$). La movilidad del TiO_2 ha sido descrita por algunos autores en el estudio de la alteración hidrotermal asociada a depósitos VMS como en el yacimiento australiano de Que River (Finlow-Bates y Stumpfl, 1981), el canadiense de Noranda en Quebec (Gibson et al., 1983), o el portugués de Salgadinho en la FPI (Plimer y Carvalho, 1982).

Es por ello que, métodos para el cálculo cuantitativo de la transferencia de masas llevada a cabo durante la alteración hidrotermal, como el de McLean y Barret (1993), que requieren la asunción de la inmovilidad total de algunos elementos, no son un método adecuado para el estudio en este depósito.

De esta forma el *Método de las Isoconas* (Grant, 1986; Baumgartner y Olsen, 1995) que define una recta, teniendo en cuenta el mayor número de elementos inmóviles posibles para una composición original y alterada media dadas, en un diagrama binario de escala logarítmica, es el más adecuado. Para evitar la incertidumbre asociada a cada elemento individual se realiza una ajuste por mínimos cuadrados, teniendo en cuenta que la incertidumbre individual no puede superar el cambio de masa estimado para cada elemento (Baumgartner y Olsen, 1995).

Para la realización de estos cálculos se ha utilizado la composición química media de las rocas frescas (n=3), sericitizadas (n=10) y cloritizadas (n=11) (Tabla.7.5.3). Teniendo en cuenta todas las condiciones anteriores se han llevado a cabo los diagramas de isoconas que muestras las ganancias y pérdidas de masa de los elementos mayores a volumen constante para rocas sericitizadas y cloritizadas (Fig.7.5.13. A y B).

En ellos se observa, como se ha podido deducir en el apartado anterior, que la alteración clorítica da lugar a una mayor movilidad de los óxidos mayores y elementos traza. Entre ellos destacan S, MgO, Fe_2O_3 y Cu, junto a LOI, que han sufrido ganancias importantes,

MnO, CaO, TiO_2, P_2O_5 y V con ganancias más débiles y una ligera pérdida de K_2O, Sr y Rb, e importante en Na_2O. En la sericitización tiene lugar una ganancia importante de MgO y LOI, y pérdida de Na_2O y As. En ambos casos la mayor transferencia de masa tiene lugar en el MgO (Tabla.7.5.14), de forma concordante con las observaciones anteriores que hablan de un aumento del contenido fengítico y magnésico en las proximidades de la mineralización para muestras alteradas sericitizadas y cloritizadas respectivamente.

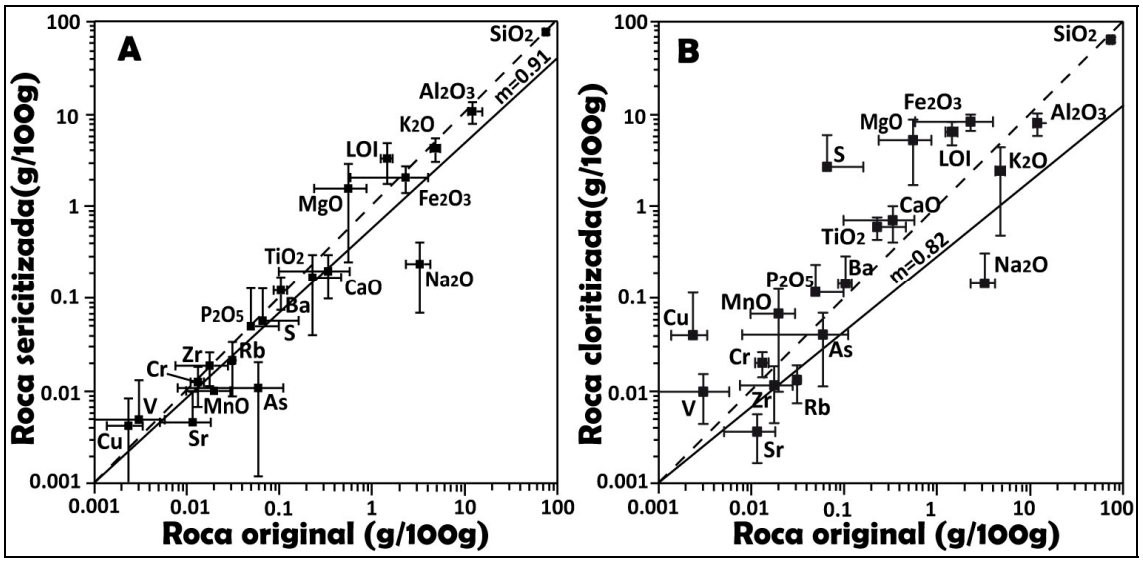


Fig.7.5.13. A. Diagrama de isoconas para las rocas sericitizadas. B. Diagrama de isoconas de las rocas cloritizadas seleccionadas.

	Sericitización		Cloritización	
	Cambio de masa (g)	Cambio de masa (%)	Cambio de masa (g)	Cambio de masa (%)
SiO2	10.02	13.44	3.78	5.08
Fe2O3	-0.05	-2.33	7.79	338.27
Al2O3	-0.45	-3.72	-2.33	-19.26
MgO	1.16	208.68	5.83	1052.5
CaO	-0.12	-35.64	0.52	156.14
Na2O	-3.04	-92.07	-3.01	-94.59
K2O	-0.18	-3.79	-1.86	-38.52
TiO2	-0.04	-19.13	0.504	221.58
P2O5	0.00	9.41	0.09	186.31
MnO	-0.01	-45.30	0.06	317.54
LOI	2.16	148.58	6.38	438.86
S	-0.00	-6.15	3.213	4663.6

Tabla.7.5.14. Cálculos de los cambios de masa que han tenido lugar durante la sericitización y cloritización en los óxidos mayores en g y en %.

Ba, P_2O_5, Zr y Cr se han comportado como elementos inmóviles en las rocas cloritizadas, y únicamente Ba y Cr en las rocas

cloritizadas. La isocona de la alteración sericítica muestra una pendiente de 0.91±0.15 (Fig.7.5.13.A), mientras que la pendiente de la isocona en la alteración clorítica es de 0.82±0.05 (Fig.7.5.13.B).

El cálculo total de cambio de masa para las rocas sericitizadas es de 9% indicando una ligera ganancia de masa, mientras que para las rocas cloritizadas alcanza el 21%, con un aumento importante de masa.

Estos valores son próximos a los obtenidos por Sánchez-España et al. (2000), para la alteración hidrotermal asociada a los depósitos VMS de la zona norte de la FPI, o por Belkabir et al. (2008) en el distrito VMS marroquí de Draa Sfar, que presenta una alteración hidrotermal estratoligada de estructura similar a la de Arroyo Rojo, caracterizados por unas pendientes de las isoconas de la cloritización entre 0.72 y 0.8. La transferencia de masa durante la sericitización tiende a ser isoquímica en estos dos depósitos, de la misma forma que ocurre en Arroyo Rojo, pero en los dos yacimientos mencionados la diferencia de masa es ligeramente negativa, mientras en Arroyo Rojo hay una ligera ganancia de masa.

Sin embargo, el comportamiento de cloritización y sericitización en relación al balance de masas que se acaba de describir para Arroyo Rojo, la zona norte de la FPI y Draa Sfar, difiere notablemente del descrito para otros yacimientos, así en Mount Read Volcanics (Tasmania), Gifkins y Allen (2001) calculan pérdidas de masa de entre 5 y 10% para la sericitización y ganancias <5% para la cloritización.

Los resultados obtenidos mediante diagramas de composición-volumen (Gresens, 1967; Potdevin, 1993) son similares a los de las isoconas, mostrando una movilidad relativa del MgO muy alta tanto para rocas sericitizadas como cloritizadas (Fig.7.5.15) una alteración prácticamente isoquímica para la sericitización, y mayor para la cloritización, con unas movilidades absolutas muy similares a las obtenidas por el método de las isoconas.

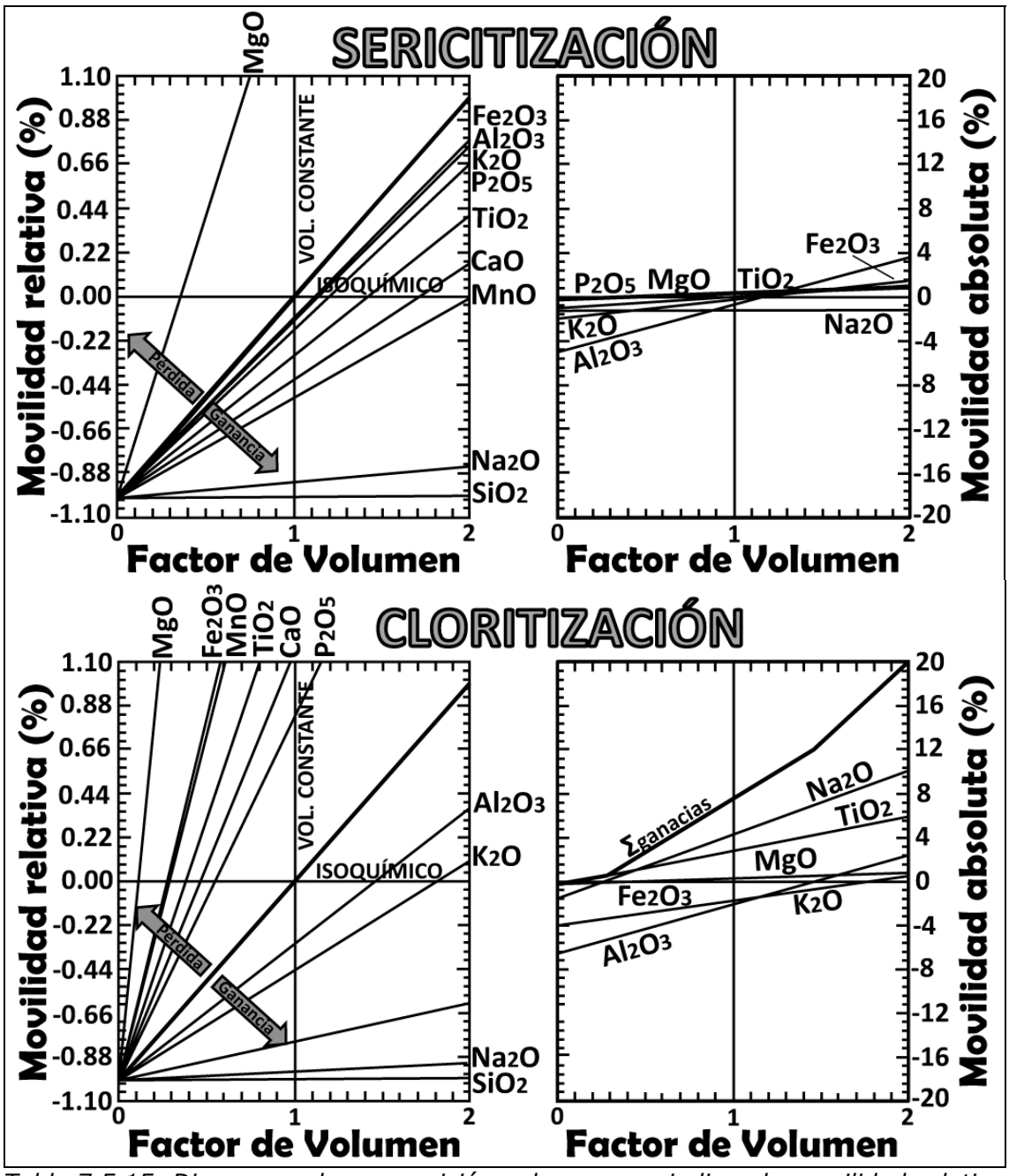


Tabla.7.5.15. Diagramas de composición volumen que indican la movilidad relativa y absoluta que ha tenido lugar durante la sericitización y cloritización en óxidos mayores.

7.6. ÍNDICES DE ALTERACIÓN

Para complementar la definición de los parámetros espectrales de PIMA como vectores a la mineralización, es necesario contrastar las longitudes de onda de absorción de Fe-OH y Al-OH con algún índice de alteración hidrotermal. Se han utilizado tres índices de alteración CCPI (Large et al., 2001b), AI (Ishikawa et al., 1976) y ACNK

(Hodges y Manojlovic, 1993) que muestran mejores correlaciones que otros.

Las longitudes de onda de absorción de Al-OH muestran mejores correlaciones con los índices de alteración que el Fe-OH, aunque ambas presentan correlaciones de moderadas a malas ($r \leq 0.5$) (Fig.7.6.1).

La longitud de onda de absorción de Fe-OH sigue una tendencia general decreciente con el incremento de los índices AI y CCPI, coincidiendo los valores más altos (>75) de estos índices con longitudes de onda <2255 nm (Fig.7.6.1.B y D). Como se ha observado en los datos estadísticos (Fig.7.4.2), en el esquema de los sondeos (Fig.7.4.3) y en el mapa superficial de longitudes de onda Fe-OH (Fig.7.4.6), hay un límite abrupto sobre los 2252 nm. Por encima de este límite se sitúan la mayoría de las rocas menos alteradas, mientras que casi todas las rocas alteradas caen por debajo de este límite.

La banda de absorción del grupo Al-OH muestra una tendencia inversa, aumentando con el incremento de los índices de alteración AI y CCPI, y disminuyendo con el ACNK (Fig.7.6.1. A, C y E). Las muestras con índices de alteración más altos (AI y CCPI >75) muestran longitudes de onda > 2215 nm, comportamiento similar al observado en las proximidades de las lentes mineralizadas (Fig.7.4.3 y 7.4.4).

Las longitudes de onda de Al-OH tienen una mayor correlación con el índice ACNK (r=-0.41), y menores con el índice AI (0.32) y CCPI (0.19). Estos resultados son mejores que los obtenidos por Herrmann et al. (2001) en los depósitos australianos de Tharsis Oeste y Highway-Reward, pero pobres en comparación con los resultados obtenidos por este mismo autor para el depósito de Rosebery con muy buenas correlaciones entre el AI y la banda de absorción Al-OH característica de la mica blanca.

La longitud de onda de Fe-OH presenta su mejor correlación con el índice AI (r=-0.49) (Fig.7.6.1.B). La ausencia de clorita en zonas más distales y la presencia casi constante de pirita-clorita en todo el depósito, hace que el índice de alteración CCPI que marca la presencia de esta pareja de minerales (Large et al., 2001) sea siempre alto (>50) y eso impide una buena correlación con la longitud de onda Fe-OH. Por su parte el índice de alteración ACNK que marca la variación de Al_2O_3 frente a $CaO+Na_2O+K2O$ es el que mejor refleja las variaciones en la banda de Al-OH (Fig.7.6.1.E).

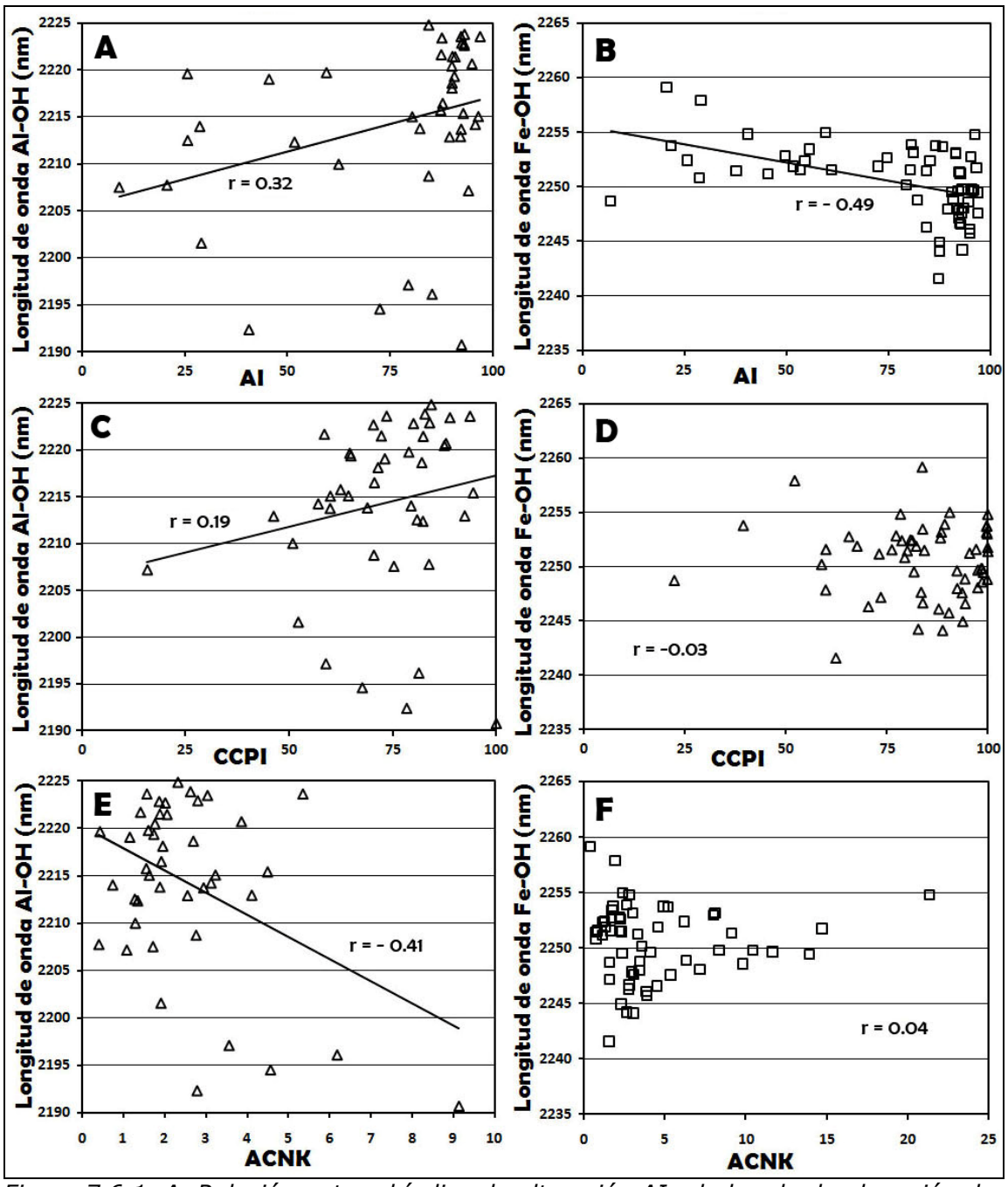


Figura.7.6.1. A. Relación entre el índice de alteración AI y la banda de absorción de Al-OH de la mica blanca. B. Relación entre el índice de alteración AI y la banda de absorción de Fe-OH de la clorita. C. Relación entre el índice de alteración CCPI y la banda de absorción de Al-OH de la mica blanca. D. Relación entre el índice de alteración CCPI y la banda de absorción de Fe-OH de la clorita. E. Relación entre el índice de alteración ACNK y la banda de absorción de Al-OH de la mica blanca. F. Relación entre el índice de alteración ACNK y la banda de absorción de Fe-OH de la clorita.

Debido a la movilidad relativa de Zr y Ti en el depósito de Arroyo Rojo no se puede utilizar el índice Ti/Zr para obtener una posible relación entre la litología y las características espectrales de las muestras. Sin embargo, se ha observado una moderada correlación

linear (r=0.53) entre la banda del Al-OH y la relación Ti/Zr (Fig.7.6.2.A), que podría indicar un aumento del contenido en Ti en las muestras sericitizadas más alteradas y próximas a la mineralización. Las correlaciones obtenidas entre esta relación y Fe_2O_3 (0.56) y MgO (0.32), confirman esta tendencia e indican que el aumento del contenido en titanio en rocas sericitizadas estaría en parte influenciado por el aumento en el contenido fengítico de la mica blanca. Por el contrario, no hay un correlación clara entre esta relación y los parámetros de absorción de Fe-OH, en muestras cloritizadas (Fig.7.6.2.B).

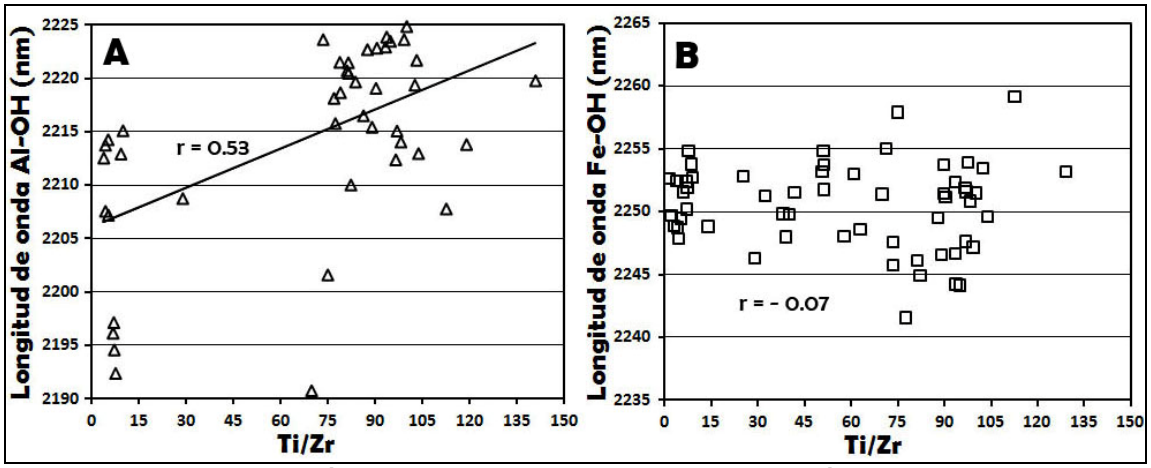


Figura 7.6.2. A. Relación entre Ti/Zr y la banda de absorción de Al-OH de la mica blanca. B. Relación entre Ti/Zr y la banda de absorción de Fe-OH de la clorita.

7.7 DEFINICIÓN DE LA ALTERACIÓN HIDROTERMAL REGIONAL

La existencia de minerales secundarios o de alteración que no presentan un patrón claro de distribución, y cuya presencia en las zonas de alteración hidrotermal local no está bien documentada en la bibliografía, sugiere plantear un origen alternativo para albita, titanita y clinozoisita.

La presencia de titanita es una constante en todo el depósito y su abundancia no aumenta de forma generalizada en las proximidades de la mineralización, ni en zonas muy deformadas. Presenta una mayor abundancia en rocas más básicas (dacitas, ignimbritas y tobas vítreas), y como se ha descrito en el capítulo 5, gran parte de ellas se encuentra orientada según la foliación regional. Todas estas características indican que la titanita presente en el depósito tiene su origen en la alteración hidrotermal regional que acompaña al establecimiento y desarrollo de un sistema hidrotermal de fondo marino.

La titanita de Arroyo Rojo presenta una composición química caracterizada por un alto contenido en aluminio que sustituye al Ti en la formula unidad (0.15-0.35) y de Fe (hasta 3%) que puede alcanzar 0.10 a.p.f.u. La cantidad de Mg que sustituye al Ca, también puede alcanzar valores importantes, hasta un 0.07 a.p.f.u. (Capítulo 5, Apartado 5.4, Tabla 5.4.24).

Las características de la titanita de Arroyo Rojo son muy similares a las observadas en la titanita de alteración regional de la región canadiense de Abitibi oeste (Hannington et al., 2003). En esta región de sulfuros masivos ha sido descrita también la presencia de epidota de grano grueso y crecimiento radial y de composición clinozoisita (<10% Fe_2O_3), muy similar a la encontrada en el depósito de Arroyo Rojo que puede alcanzar el 7% Fe_2O_3 (Capítulo 5, Apartado 5.4; Fig.5.4.13 y Tabla 5.4.24).

Según este autor la abundancia de clorita ferrosa (Fe/Fe+Mg≥0.5) es una característica de la alteración hidrotermal regional sin-volcánica. En Arroyo Rojo (Capítulo 5; Apartado 5.4.2), se ha descrito la presencia de clorita ferrosa de origen metamórfico o hidrotermal con valores de la relación Fe/Fe+Mg de hasta 0.52. De acuerdo con Hannington et al. (2003) la presencia de este tipo de clorita junto con titanita y clinozoisita, indicarían un origen hidrotermal de escala regional relacionado con la circulación de fluidos en una célula convectiva desarrollada a favor de una intrusión sin-volcánica.

Estas consideraciones estarían de acuerdo con el modelo de alteración hidrotermal regional descrito por Gifkins et al. (2005) (Fig.7.1.2) y representarían la zona basal de la misma con T superiores a 400 ºC y proximidad a la intrusión sinvolcánica.

La albitización puede llegar a ser importante en algunas zonas y presenta un mayor desarrollo en rocas félsicas de zonas distales a la mineralización, en donde forma junto con cuarzo una matriz que reemplaza casi por completo a la roca original (Capítulo 5; Fig.5.4.5). Esta asociación mineral es típica de la zona silicificada situada inmediatamente por encima de la zona basal del modelo de alteración hidrotermal regional de Gifkins et al. (2005) (Fig.7.1.2), y ha sido descrita por algunos autores como Skirrow y Franklin (1994) y Gibson et al. (2000). Esta zona representa temperaturas de los fluidos hidrotermales entre 300 y 400º.

La ausencia de minerales propios de las zonas de alteración hidrotermal regional más superficiales (zona de transición y zona de fondo) es debido al desarrollo posterior de una zona de alteración hidrotermal local asociada a los depósitos VMS de tipo estratoligado o

concordante, que oblitera las asociaciones minerales típicas de las zonas someras del sistema de circulación hidrotermal regional. Esta obliteración de las asociaciones minerales típicas de la alteración regional ha sido descrita en otros depósitos con desarrollo de zonas de alteración estratoligadas como el de Aljustrel en la FPI (Inverno et al., 2008)

Según Caminos (1980) y Biel et al. (2007), el grado máximo de metamorfismo alcanzado por las rocas de la Formación Lemaire es muy bajo, facies de prehnita-pumpellita a esquistos verdes bajo. La asociación mineral típica de metamorfismo regional o de enterramiento de esta facies para secuencias volcánicas submarinas incluye prenhita, pumpellita, y en mayor o menor medida clorita, albita, cuarzo, epidota, calcita, titanita y, rara vez, granate, según los datos de Coombs (1954), Humphris y Thompsom (1978), Turner (1980), Sivell (1984) y Yardley (1989), resumidos por Gifkins et al. (2005). La ausencia sistemática de prehnita y pumpellita en rocas félsicas e intermedias de la serie volcánica de Arroyo Rojo es consistente con las consideraciones anteriores que sitúan un origen hidrotermal para los minerales mencionados.

Esta hipótesis estaría en consonancia con las observaciones hechas por otros autores en depósitos VMS a nivel mundial, como los australianos de Mt. Lyell y Que River (Walshe y Solomon, 1981; Offler y Whitfor, 1992), los de San Telmo, San Miguel y Peña del Hierro en la FPI (Sánchez España, 2000) o el canadiense de Noranda en Quebec (Riverin y Hodgson, 1980), con desarrollo de una intensa alteración hidrotermal, en los que el efecto del metamorfismo de bajo grado solo es visible en la deformación dinámica, a veces muy desarrollada, como en el caso de Arroyo Rojo, y la composición de las rocas habría permanecido invariable sin formación de nuevas fases minerales, en lo que se conoce como metamorfismo isoquímico.

7.8 HISTORIA EVOLUTIVA DE LA ALTERACIÓN

Basándonos en modelos de alteración hidrotermal regional (MacGeehan, 1978; Munha et al., 1980; Gibson et al., 1983; Galley, 1993; Skirrow y Franklin, 1994; Brauhart et al., 1998; Hannington, 2003; Gifkins et al., 2005; Gibson et al., 2005; Franklin et al., 2005), y local (Sangster, 1972; Solomon, 1976, Franklin et al., 1981, Lydon 1996, Large, 1977, 1992; Ohmoto, 1996; Sánchez-España, 2000; Sánchez-España et al., 2000), preferentemente de tipo estratoligado y origen similar al sugerido para Arroyo Rojo en el capítulo 6 (Apartado 6.4), *Brine pool* (Paulick, et al., 2001; Large et al., 2001; Inverno et al., 2008; Gifkins y Allen, 2001; Tornos, 2006; Tornos et al., 2008) de diversos autores, se propone a continuación un esquema temporal de la evolución que han sufrido las rocas

volcánicas y volcanoclásticas del yacimiento de Arroyo Rojo desde su depósito hasta la actualidad.

Durante el depósito de la serie volcanosedimentaria de la Formación Lemaire, el efecto de una intrusión subvolcánica, (probablemente relacionada con el batolito patagónico) dio lugar al desarrollo de un pequeño sistema hidrotermal regional en el que la circulación de fluidos de agua marina desde la superficie a zonas más profundas, en las proximidades de la intrusión, a través de la secuencia volcánica generó un gradiente geotérmico con el desarrollo de zonas de alteración paralelas.

1- La intrusión subvolcánica generó el calentamiento del agua marina y connata existente en las rocas de las base de la secuencia volcánica de la Formación Lemaire hasta temperaturas superiores a 400ºC. A temperaturas entre 350 y 500ºC, fluidos con relaciones agua-roca bajos, empobrecidos en Mg y ricos en Ca-Fe-S y metales base (Gibson et al., 2005; Gifkins et al., 2005) reaccionan con las rocas dando lugar a la formación de clinozoisita y cuarzo de grano muy fino, que reemplazan de manera local y parcheada la matriz de dacitas e ignimbritas, y de clorita ferrosa de grano muy fino, que puede reemplazar parcialmente la matriz de ignimbritas (Zona basal de metasomatismo Ca-Fe) (Fig.7.1.2). Clinozoisita y clorita ferrosa de mayor tamaño rellenan vesículas generadas durante la desgasificación del vidrio en dacitas e ignimbritas, tal y como observó Gibson et al. (1983). Además, se produce la formación de grandes cantidades de titanita por reemplazamiento y rotura de óxidos de Fe-Ti de origen ígneo (Skirrow y Franklin, 1994; Hannington et al., 2003).

2- El flujo de los fluidos provenientes de la superficie en zonas superiores a una temperatura de 300-400ºC (Zona silicificada) (Fig.7.1.2) y una presión menor que en zonas más profundas provocó el aumento de la solubilidad del Si (MacGeehan, 1978; Skirrow y Franklin, 1994), dando lugar al reemplazamiento parcial de la matriz de riodacitas y tobas cristalinas por cuarzo de grano fino. Bajo estas condiciones el K de la roca se intercambia por el Na generando el reemplazamiento de fenocristales y fenoclastos de tobas y riodacitas por albita (Munhá et al., 1980), que en ocasiones puede reemplazar por completo la matriz de la roca original.

El desarrollo de zonas de alteración regional paralelas a las anteriores se vio interrumpido por la descarga de fluidos hidrotermales locales ricos en metales, que debido a las condiciones especiales del depósito de Arroyo Rojo, se canalizaron a través de las rocas más permeables tobas y brechas tobáceas, flanqueadas en su base por rocas impermeables, riolitas y dacitas. La acción de

múltiples descargas poco localizadas sobre el fondo marino dio lugar al desarrollo de múltiples lentes de sulfuros apiladas (Green, 1983; Huston, 1988), generando un modelo de depósito *stacked lenses-style* o *stacked* (Large, 1992; Gifkins et al., 2005) y un modelo de alteración hidrotermal estratoligado o concordante con desarrollo de zonas paralelas a las lentes mineralizadas.

La ausencia de canales de alimentación sugiere que el avance de las soluciones hidrotermales hacia la superficie se realizó a través de fracturas y vesículas presentes en los niveles tobáceos tal y como sugiere Large et al. (2001a) como un posible mecanismo de formación de la alteración hidrotermal estratoligada de las lentes K del depósito australiano de Rosebery en Tasmania.

3- El flujo de fluidos hidrotermales en los estadios iniciales a temperaturas medias (200-250ºC) y bajas relaciones agua-roca generó una descarga difusa a lo largo de las facies permeables que permaneció durante un tiempo considerable y dio lugar a la formación de paragonita (Humpris y Tivey, 2000) por alteración del vidrio en zonas distales a la mineralización. Este proceso provocó un empobrecimiento en Na en los fluidos.

4- Durante un estadio posterior los fluidos se tornaron más calientes y ácidos (200-300º y pH≤6) y siguió su descarga difusa a través de zonas más susceptibles como fracturas perlíticas o vesículas, que sirvieron de canales naturales en el avance de los fluidos hacia la superficie, y dieron lugar al relleno de vesículas por cuarzo y sericita, y al reemplazamiento selectivo de la matriz de las tobas y brechas por sericita y cuarzo. El paso de estos fluidos hidrotermales todavía no muy calientes, con baja fugacidad de oxígeno y una alta relación Fe/Cu a través de estas zonas más susceptibles, dio lugar a la precipitación de pirita de grano fino diseminada en fracturas perlíticas y paredes de vesículas, que sellaron la porosidad de la roca. Durante esta etapa se produjo la precipitación de cantidades menores de esfalerita pobre en Fe y más raramente calcopirita. Conforme la descarga se fue intensificando y focalizando se produjo el reemplazamiento total de la matriz de las tobas y la destrucción parcial de los cristaloclastos de feldespato potásico a favor de la formación de sericita (moscovita) y cuarzo, lo que conllevó un empobrecimiento en K y Si de los fluidos y un enriquecimiento en Mg y Fe.

5- Posteriormente los fluidos incrementaron su temperatura y acidez (300-350º y pH≤5) y su ascenso hacia la superficie a través de las rocas anteriores se vio dificultado por la abrupta disminución de la porosidad debido al sellado de fracturas y relleno de vesículas. Sin embargo, los fluido ricos en Fe y Mg fueron descargando de

forma local dando lugar a la formación de clorita y cuarzo rellenando vesículas, antes aisladas a los fluidos por la precipitación de pirita, y reemplazando parte de las paredes de las vesículas. En algunas zonas se produjo el reemplazamiento parcial de la matriz de sericita-cuarzo formada en el estadio anterior por clorita de composición intermedia a magnésica. En los primeros estadios de esta etapa, durante el ascenso de los fluidos hacia la superficie siguió produciéndose el desarrollo de sericita aunque de composiciones más fengíticas, debido al aumento de Fe y Mg en los fluidos, en menores proporciones que la clorita.

6- Como consecuencia de la precipitación de cuarzo y clorita intermedia-magnésica, y de cantidades menores de fengita y del reemplazamiento parcial de moscovita por clorita, los fluidos se empobrecieron aún más en K y Na y se enriquecieron en Fe, Mg, H_2O, Si y S, tornándose más ácidos y portando cantidades importantes de Zn, y en menor medida Cu. El sellado total de la porosidad en el inicio de este estadio dio lugar a la focalización de los fluidos densos y flujo lateral sobre la superficie marina. Esto dio lugar a la precipitación directa en el fondo del *brine pool*, de esfalerita rica en Fe, y en menor medida calcopirita, formando bandeados, y al reemplazamiento parcial de la roca volcánica de caja y precipitación ocupando los espacios intersticiales entre piritas junto con cantidades importantes de clorita magnésica y cuarzo entre los sulfuros y bajo ellos. Este fenómeno dilatado en el tiempo provocó la transformación de la roca de caja inmediatamente inferior en auténticas cloritas (>90% clorita).

7- Durante el último pulso de la mineralización los fluidos ricos en Mg, Si y excepcionalmente Pb, sufrieron un descenso local de la fugacidad de oxígeno dando lugar a la precipitación de galena, reemplazando parcialmente los sulfuros anteriores y parte de la ganga, y de sulfosales asociadas (tetraedrita y bournonita). Este proceso estuvo acompañado de la precipitación de cuarzo y clorita magnésica.

8- En los últimos estadios del sistema de alteración hidrotermal, la temperatura de los fluidos se fue enfriando hasta T <100-200ºC, y las condiciones oxidantes volvieron al fondo marino. El flujo de fluidos hidrotermales a través de fracturas, en contacto con agua del mar y condiciones oxidantes, y zonas de mayor porosidad, como vesículas de tobas vítreas, dieron lugar a la recristalización de carbonatos de tamaño esparita en las primeras y de tamaño micrita asociado a sericita en las segundas, y a la cristalización de mosaicos de cuarzo de grano grueso que cerraron la porosidad generada durante el depósito de los sulfuros masivos.

9- A pesar de haber cesado la precipitación masiva de sulfuros en el fondo del *brine pool*, se produjo probablemente una inversión en la densidad de los fluidos hidrotermales, que pasó a ser menor que el agua del mar de tipo I a tipo III (Sato, 1972), disminuyendo bruscamente su salinidad y aumentando de nuevo su contenido en K y Na. Este cambio provocó una débil mineralización diseminada a techo del depósito producida por caída a partir de la pluma hidrotermal flotante, acompañada de precipitación difusa de sericita (moscovita), cuarzo, y cantidades menores de clorita de composición intermedia a magnésica.

El efecto del metamorfismo andino sobre las rocas mineralizadas y alteradas del depositó no generó cambios importantes en la mineralogía de las rocas, sin embargo la fase compresiva principal Andina (D1) produjo una deformación importante situándolas en el núcleo de estructuras anticlinales mayores que sirvieron de nivel de despegue para importantes sistemas de cabalgamiento dentro de la faja plegada fueguina. En Arroyo Rojo, la expresión de esta deformación tuvo lugar por el desarrollo una zona de cizalla que generó una importante deformación y milonitización o esquistosidad pizarrosa (S1) paralela al bandeado composicional y a la superficie axial de pliegues isoclinales (Álvarez-Marrón et al., 1993; Klepeis, 1994; Kraemer, 2003; Dalziel y Palmer, 1979; Nelson et al., 1980), produciendo la transformación de las rocas ligeramente sericitizadas en metariolitas, y las rocas fuertemente sericitizadas y cloritizadas en milonitas. La tercera fase de deformación andina (D3) provocó el desarrollo de estructuras secundarias como pliegues asimétricos y crenulación, sobre las estructuras anteriores, con desarrollo de esquistosidad de crenulación (S3) (Nelson et al., 1980), y quedó registrada con la formación de ultramilonitas.

7.9 CONCLUSIONES

En el depósito de Arroyo Rojo se han identificado hasta 5 tipos de estilos de alteración hidrotermal: cloritización, sericitización, silicificación, albitización y carbonatización. La silicificación es el tipo de alteración más extendida y está presente en las rocas volcánicas y volcanoclásticas regionales junto con una débil sericitización. La cloritización es el tipo de alteración más intensa y su abundancia aumenta en la base de las lentes mineralizadas donde puede alcanzar el 90 % de la composición modal de la roca ("cloritítas"), seguida de la sericitización y silicificación. La albitización presenta un desarrollo más escaso y la carbonatización aparece de forma puntual como

estadio tardío de la alteración en las proximidades y dentro de las lentes mineralizadas.

El modelo de alteración hidrotermal local de Arroyo Rojo es de tipo estratoligado o concordante, característico de depósitos VMS tabulares, y muy común en depósitos de tipo *Brine pool*, pero en el que la sericita no es el mineral hidrotermal más extendido, como ocurre en la mayoría de depósitos de alteración concordante. La distribución de las zonas alteradas es de muro a techo: Cuarzo-Clorita ± Sericita, Cuarzo-Clorita, Clorita ± cuarzo–sericita-Calcita (sulfuros masivos), Cuarzo – Clorita ± calcita, Sericita - cuarzo ± clorita ± calcita.

Arroyo Rojo muestra un patrón de alteración hidrotermal típico de los depósitos VMS con desarrollo de una zona clorítica en las zonas mineralizadas y una zona exterior sericítica bien definida. Clorita y mica blanca tienen unas bandas de infrarrojo de onda corta características que se han utilizado para delimitar las lentes mineralizadas y definir subzonas dentro de las zonas de clorita y sericita.

No existe una influencia importante de la composición química de la roca total en las características de absorción de Al-OH y Fe-OH de mica blanca y clorita excepto, en el caso de la ausencia de mica blanca y un espectro ligeramente más ferroso, en las rocas más máficas (dacita, ignimbrita y tobas pumíticas).

La composición química de la mica blanca varía de composiciones paragoníticas (Fe+Mg entre 0.03 y 0.51) en zonas distales a la mineralización a fengíticas en zonas proximales (Fe+Mg entre 0.33 y 0.67), estando la mayoría de las muestras en el rango moscovita-moscovita fengítica. El contenido fengítico (Fe+Mg y Si/Al) y paragonítico (Na/(Na+K) de la mica blanca muestra una excelente correlación con la longitud de onda de absorción Al-OH de la mica blanca y con la proximidad a la mineralización.

La composición química de la clorita varía de ferrosa (Mg/(Fe+Mg) entre 0.48 y 0.78) en zonas distales a la mineralización a magnésica (Mg/(Fe+Mg) entre 0.66 y 0.96) en lentes mineralizadas y sus proximidades. La longitud de onda de absorción Fe-OH de la clorita presenta una buena correlación con la composición química de la clorita.

Dos longitudes de onda de absorción características de Al-OH y Fe-OH pueden considerarse diagnósticas de la mineralización, aunque no exclusivas, 2220 nm para la mica blanca definiendo una abrupta zona que envuelve la zona de mineralización masiva y 2252 nm para

la clorita, por debajo de esta longitud de onda las muestras mineralizadas son mayoría y por encima casi todas las muestras son no mineralizadas.

Hay una correlación sistemática de moderada a mala entre los índices de alteración AI, CCPI y ACNK y los parámetros espectrales PIMA de clorita y mica blanca ($r \leq 0.5$). La banda característica de Fe-OH en la clorita disminuye de longitud de onda al aumentar los índices de alteración AI y CCPI, mientras que las longitudes de onda de la banda Al-OH de la mica aumentan al aumentar los índices AI y CCPI y disminuyen al aumentar el ACNK. Los mayores valores de los índices de alteración AI y CCPI >75, presentan para la clorita valores de la longitud de onda Al-OH>2215 y para la mica blanca valores de la longitud de onda Fe-OH<2255, concordantes con las longitudes de onda diagnósticas de la mineralización.

El PIMA puede ser un instrumento de campo muy útil en la exploración de otros depósitos VMS del cinturón Río Encajonado-Río Hambre, para definir variaciones en la composición de las zonas de clorita y sericita que macroscópicamente son difíciles de distinguir. Las longitudes de onda de absorción de Al-OH y Fe-OH de mica blanca y clorita pueden utilizarse con algunas consideraciones como vectores a la mineralización.

La alteración hidrotermal regional producida por el efecto del calentamiento generado por una intrusión subvolcánica en el agua marina percolante y connata de la base de la serie dio lugar al desarrollo de un sistema de alteración regional en profundidad (Gifkins et al., 2005). En él que se pueden diferenciar una zona basal próxima a la intrusión y una zona inmediatamente superior, zona silicificada. La existencia de una amplia alteración difusa constituida por parches de epidota de composición clinozoisita y clorita ferrosa, y la abundancia de titanita son los vestigios de la zona de alteración basal que alcanzó T superiores a 400ºC. La presencia de cuarzo y albita definen la asociación mineral típica de la zona silicificada que representa temperaturas de los fluidos hidrotermales entre 300 y 400ºC.

La acción de la alteración hidrotermal regional, y la alteración hidrotermal local han alterado la secuencia estratigráfica de Arroyo Rojo, y no hay muchos elementos inmóviles. A pesar de ello el balance de masas ha sido realizado sobre unas pocas muestras, obteniendo una elevada movilidad de los óxidos mayores y elementos traza, principalmente en la alteración clorítica con ganancias importantes en MgO, Fe_2O_3, S y Cu, y pérdida de Na_2O, mientras que en la sericítica tiene lugar una ganancia importante de MgO, y pérdida de Na_2O y As, teniendo lugar en ambos casos la mayor

transferencia de masa en el MgO. El cambio de masa total para las rocas sericitizadas es de 9% alcanzando un 21% para las rocas cloritizadas. Los resultados obtenidos en diagramas de composición-volumen muestran también una movilidad relativa del MgO muy alta en ambos tipos de rocas, una alteración prácticamente isoquímica para la sericitización, y mayor para la cloritización.

La evolución de la alteración hidrotermal del depósito comenzó con una intrusión subvolcánica que dio lugar al calentamiento del agua marina y connata existente en las rocas de las base de la secuencia volcánica (T > 400ºC) y a la formación de abundante titanita, y de clinozoisita, cuarzo y clorita ferrosa que reemplazaron de manera local y parcheada la matriz de las rocas en la zona basal próxima a la intrusión de metasomatismo Ca-Fe. En la zona inmediatamente superior (zona silicificada) los fluidos provenientes de la superficie alcanzan menores temperaturas (300-400ºC) reemplazando de forma parcial la matriz de las rocas por cuarzo de grano fino, y los fenocristales y fenoclastos por albita.

El desarrollo de zonas de alteración regional semiconcordantes se vio interrumpido por el desarrollo de un sistema de alteración hidrotermal local. La acción de múltiples descargas poco localizadas sobre el fondo marino generó un depósito de lentes de sulfuros apiladas (*stacked lenses-style* o *stacked*) con desarrollo de zonas de alteración paralelas.

El avance de las soluciones hidrotermales hacia la superficie a través de fracturas y vesículas presentes en los niveles tobáceos en los estadios iniciales con temperaturas medias (200-250ºC) y bajas relaciones agua-roca formó paragonita por descarga difusa. Posteriormente los fluidos más pobres en Na, más calientes y ácidos (200-300º y pH≤6) siguieron su avance a través de zonas más susceptibles rellenando vesículas por cuarzo y sericita y reemplazando parcialmente la matriz de las rocas, dando lugar a la precipitación de pirita de grano fino en fracturas perlíticas, paredes de vesículas y en el resto de la roca, con cantidades menores de esfalerita y rara calcopirita. Conforme la descarga se fue intensificando y focalizando se produjo el reemplazamiento total de la matriz de las tobas y parcial de los cristaloclastos de feldespato potásico por sericita (moscovita).

En un estadio posterior fluidos ricos en Fe y Mg (T ~ 300-350ºC y pH≤5) fueron descargando clorita y cuarzo rellenando vesículas, y reemplazando parte de las paredes de estas, sellando la porosidad de la roca, acompañadas durante los primeros estadios de cantidades menores de sericita (fengita). Los fluidos, pobres en K y Na y ricos en Fe, Mg, H_2O, Si y S, aumentaron su acidez llevando Zn y Cu en

disolución y se focalizaron lateralmente en zonas muy próximas a la superficie marina, precipitando parte de los sulfuros por reemplazamiento de la roca de caja junto a abundante clorita magnésica y cuarzo. La descarga de los fluidos densos en el fondo del *brine pool* dio lugar a la precipitación directa de bandeados de esfalerita rica en Fe y en menor medida calcopirita. En el último pulso de la mineralización (fluidos ricos en Mg, Si y excepcionalmente en Pb) sufrieron un descenso local de la fugacidad de oxigeno dando lugar a la precipitación de galena reemplazando parcialmente los sulfuros anteriores y parte de la ganga junto con cuarzo y clorita magnésica.

En los últimos estadios del sistema de alteración hidrotermal, (Tª <100-200ºC y condiciones oxidantes) tuvo lugar la recristalización local a carbonatos y cuarzo. Una inversión en la densidad de los fluidos hidrotermales, disminución brusca de su salinidad, y aumento del contenido en K y Na, pudo generar el desarrollo de una débil mineralización diseminada a techo del depósito por caída a partir de la pluma hidrotermal flotante, acompañada de precipitación difusa de sericita (moscovita), cuarzo, y cantidades menores de clorita intermedia a magnésica.

El efecto del metamorfismo sobre las rocas mineralizadas y alteradas del depósito no produjo cambios importantes en la composición de las rocas (metamorfismo isoquímico), pero si generó una importante deformación y milonitización transformando rocas ligeramente sericitizadas en metariolitas, y rocas fuertemente sericitizadas y cloritizadas en milonitas. Una fase de deformación posterior provocó el desarrollo de esquistosidad de crenulación dando lugar a ultramilonitas.

8. Origen de los fluidos y los metales

8. Origen de los fluidos y los metales

8.1 INTRODUCCIÓN

Uno de los aspectos más controvertidos en la génesis de un yacimiento de sulfuros masivos encajado tanto en rocas sedimentarias (SEDEX) como en rocas volcánicas (VMS), es el origen de los fluidos y los metales, y las características físicas y químicas que condicionaron el transporte y depósito de los mismos.

En este sentido, dos son los modelos propuestos para el transporte de los metales y el azufre; uno, en el que los componentes son transportados en soluciones diferentes, que al mezclarse dan lugar a la precipitación de sulfuros, y otro, en el que una misma solución es portadora de los metales y azufre en forma de sulfato, que posteriormente es reducido en el lugar de depósito (Tornos et al., 2008; Spirakis y Heyl, 1995; Hinman, 1996; Cooke et al., 2000).

En el estudio de los sulfuros masivos de tipo VMS dos son los modelos comúnmente aceptados en la actualidad como origen de los metales y los fluidos (Lydon, 1988; Franklin et al., 2005), junto a uno mixto considerado tradicionalmente por algunos autores (Stanton, 1990; Large, 1992; Lydon, 1996):

Modelo hidrotermal-oceánico o zona profunda de reacción de alta temperatura. En este modelo, la zona de reacción se sitúa en la roca encajante infrayacente que suele corresponder con la zona más profunda de la alteración hidrotermal regional (zona basal de metasomatismo Ca-Fe) descrita en el capítulo 7 (Apartado 7.1; Fig.7.1.2). La acción de sistemas de convección de agua marina a través de las series infrayacentes con elevados gradientes geotérmicos (Spooner y Fyfe, 1973; Munha y Kerrich, 1980; Baker, 1985) da lugar al lavado de metales y S que enriquecen las aguas marinas modificando su composición, salinidad y acidez, y reduciendo el sulfato marino disuelto en presencia de Fe^{2+}. Este modelo requiere la existencia de un foco importante de calor, como puede ser un sill o plutón subvolcánico (Campbell et al., 1981; Cathles, 1983, Franklin, 1986), un domo riolítico (Ohmoto y Rye, 1974), o una cadena extensa de cámaras magmáticas (Spooner, 1977, Cathles, 1978, 1983), que genere suficientes fluidos hidrotermales, y una serie de rocas permeables de origen volcánico, sedimentario o metamórfico (Bischoff y Dickson, 1975; Francheteau et al., 1979; Lowell y Rona, 1985) y/o zona de debilidad o de fractura (Cann y Strens, 1982; Cann et al, 1985; Strens y Cann, 1986), que permita el flujo de los mismos a través de la serie encajante.

Modelo magmático-hidrotermal o fuente magmática de metales y azufre derivados de la pérdida de volátiles de magmas (Urabe y Sato, 1978) con afinidades calcoalcalinas (Sangster, 1972; Solomon, 1976). Este modelo está directamente relacionado con depósitos desarrollados en ambientes tectónicos de arcos activos y muestra evidencias de la influencia de los fluidos magmáticos en el transporte de metales y azufre (Urabe y Sato, 1978; Urabe, 1987; Lydon, 1996; Franklin et al., 2005; Yang y Scott, 2005; Tornos et al., 2008). Requiere la existencia de una intrusión somera y fallas profundas que permitan el ascenso de fluidos magmáticos relativamente intactos, que pueden descargar directamente sobre el fondo marino, mezclarse con fluidos procedentes de la célula convectiva, o ser introducidos de forma tardía (Franklin et al., 2005; de Ronde, 1995; Hannington et al., 2005).

Origen mixto magmático-hidrotermal-oceánico. En este modelo híbrido, el agua marina lixivia los metales más solubles por la interacción con las rocas en su descenso desde las zonas superiores del sistema hidrotermal hasta zonas inferiores, donde se mezclaría con un fluido magmático ascendente portador de los metales menos solubles, dando lugar a un fluido mixto, magmático e hidrotermal (Stanton, 1990; Large, 1992; Lydon, 1996).

Además de estos tres modelos, muchos han sido los autores que han intentado encontrar un modelo coherente que explique el origen de los fluidos y de los metales de este tipo de depósitos a lo largo de la historia. Cabe destacar el *modelo de acuífero estratificado* (*stratal*) (Hodgson y Lydon, 1977; Gibson et al., 1983; Marcoux, 2008). En este modelo los fluidos provienen del agua connata de una unidad permeable que los ha preservado de la migración durante el enterramiento y compactación bajo una barrera impermeable. Estos fluidos han ido aumentando progresivamente de temperatura e incrementando la presión del fluido en los poros, por encima de la presión hidrostática, hasta superar la presión litostática, generando localmente fracturación hidraúlica y mecánica (Sibson et al., 1975) y provocando el ascenso de aguas de poros a gran presión, desarrollando una célula convectiva de vida corta (Lydon, 1988).

La geoquímica isotópica es una excelente herramienta para el estudio de la procedencia de los diferentes constituyentes de los depósitos VMS (metales y fluidos), así como de la alteración hidrotermal, y permite, además, conocer otros parámetros como la edad de formación, temperatura, $f O_2$ o pH. En el último medio siglo han sido innumerables los trabajos de geoquímica isotópica que se han llevado a cabo con el fin de esclarecer la génesis y modelo de formación de los principales tipos de yacimientos VMS, entre otros

destacan: Sangster, 1968; Williams et al., 1975; Lécolle, 1977; Ohmoto y Rye, 1979; Franklin et al., 1981; Ohmoto et al., 1983; Fehn et al., 1983; Ohmoto, 1986; Mitsuno et al., 1988; Munhá et al., 1986; Kase et al., 1990; Large, 1992; Yamamoto et al., 1993; Vervoort et al., 1994; Cagatay y Eastoe, 1995; Cook y Hoefs, 1997; Lentz et al., 1997; Marcoux, 1998; Solomon et al., 1988; Velasco et al., 1998; Huston, 1999; Thorpe, 1999; Inverno et al., 2008.

8.1.1. Introducción a la geoquímica isotópica del S.

El azufre presenta en la naturaleza cuatro isótopos estables: ^{32}S (95.02%), ^{33}S (0.75%), ^{34}S (4.21%) y ^{36}S (0.017%). En la geoquímica isotópica de azufre se utiliza la desviación de la relación $^{34}S/^{32}S$ de una muestra con respecto a la relación $^{34}S/^{32}S$ de un patrón internacional (CDT o troilita del cañón del diablo) expresada en tanto por mil ($\delta^{34}S_{CDT}$). La variación de esta relación está condicionada por el empobrecimiento del isótopo pesado en el H_2S producido naturalmente por la reducción de sulfato mediante bacterias anaerobias.

La fijación del azufre en los sistemas hidrotermales puede realizarse en forma de sulfuro y/o sulfato, este último frecuente en algunos depósitos VMS, como los de tipo Kuroko (Ohmoto, 1996), y según Ohmoto y Rye (1979) su origen puede ser ígneo o marino. Dentro del primer tipo se encuentra el S de fluidos magmáticos y el procedente de rocas volcánicas, lixiviado por los fluidos hidrotermales, mientras que en el segundo, el S se presenta en forma de sulfato en el agua marina y puede incorporarse a los sulfuros mediante reducción orgánica o inorgánicamente a altas temperaturas. En el caso de los sulfuros de origen ígneo el valor de $\delta^{34}S$ es próximo a 0 ‰ (Ohmoto y Rye, 1979) y en los de origen marino pueden presentar valores entre -15 ‰ y 30 ‰, dependiendo de la edad y del ambiente de formación (Ohmoto y Rye, op. cit.; Claypool et al., 1980).

El azufre del agua marina presenta unos valores de $\delta^{34}S$ que han ido fluctuando a lo largo del Fanerozoico entre 10 ‰ y 30 ‰ (Claypool et al., op. cit.) (Fig.8.1.1). La reducción del sulfato presente en la misma a H_2S, en equilibro isotópico, puede generar depósitos de sulfuros masivos cuya composición isotópica esté relacionada con la del sulfato marino en el momento del depósito, siendo estos del orden de 17.5 ± 2.5 ‰ más ligeros que el agua marina contemporánea (Sangster, 1968; Huston, 1999) (Fig.8.1.1).

La paragénesis mineral de un yacimiento de sulfuros masivos precipitado en equilibrio en medio acuoso presenta diferentes valores de $\delta^{34}S$, dependiendo la magnitud de la diferencia entre éstos de la

temperatura de equilibrio (Tatsumi, 1965). De esta forma los sulfuros con enlaces más fuertes serán los más ricos en ^{34}S, dando lugar a valores de $\delta^{34}S$ decrecientes de pirita a esfalerita, calcopirita, H_2S y finalmente galena (Ohmoto y Rye, 1979; Sakai, 1968; Bachinski, 1969). Esta característica permite el uso de las signaturas isotópicas conocidas de dos minerales cogenéticos para obtener la temperatura de formación de los mismos según la ecuación de Ohmoto y Rye (1979):

$$1000\ln\alpha_{\,i\text{-}H_2S} = A/T^2 \times 10^6 + B/T \times 10^3 + C$$

En la que A, B y C son constantes determinadas experimentalmente y **α** es el factor de fraccionamiento isotópico para un compuesto de azufre (i) con respecto al H_2S.

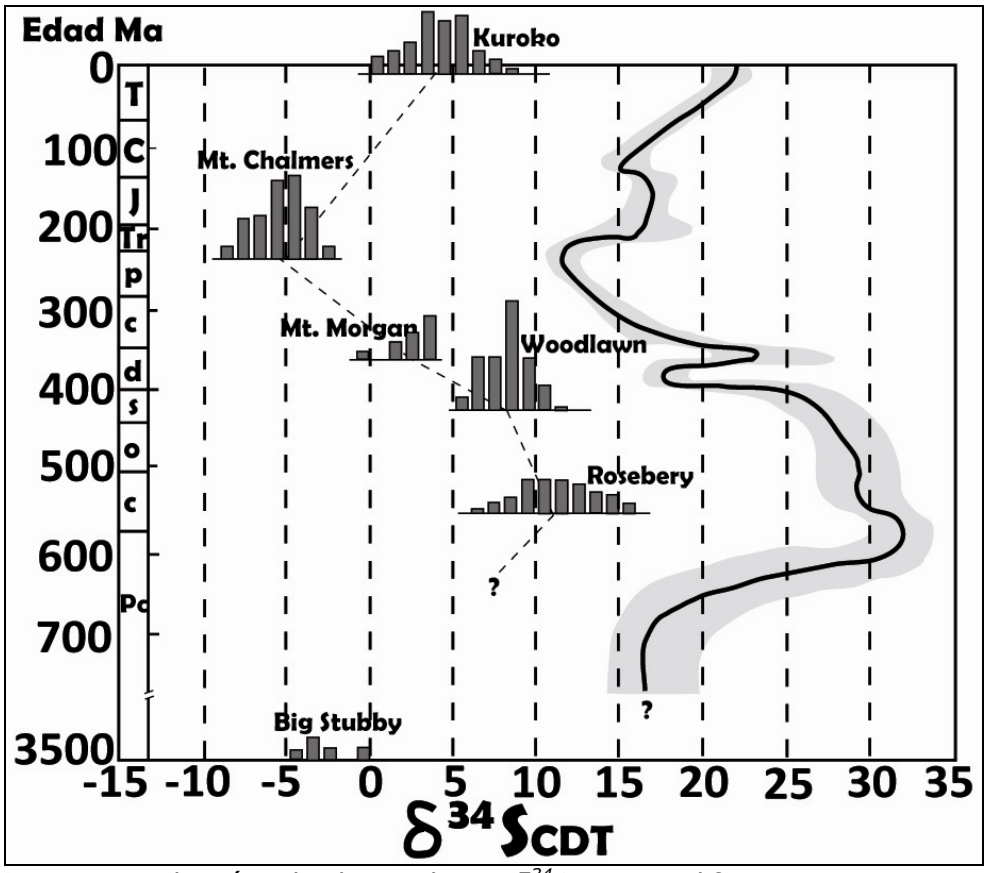


Fig.8.1.1. Distribución de los valores $\delta^{34}S_{CDT}$ en diferentes yacimientos VMS australianos y japoneses y del agua marina contemporánea (Claypool et al., 1980; Large et al., 1992).

Según estos autores a temperaturas <350º y presiones próximas al límite líquido-agua, el valor $\delta^{34}S$ puede estar influenciado por cambios en el pH o la fugacidad del oxígeno (Ohmoto y Rye, 1979; Nielsen, 1985). Con valores bajos de fugacidad y pH, el valor $\delta^{34}S$ de los sulfuros es similar al del fluido. Un incremento progresivo del pH provoca un aumento en el $\delta^{34}S$ conforme evoluciona el

sistema hidrotermal, al concentrarse el isótopo pesado en el H_2S, presentando los sulfuros más tardíos valores de $\delta^{34}S$ más altos.

8.1.2 Introducción a la geoquímica isotópica de H y O

El estudio de las relaciones isotópicas de H y O, y su comparación con diferentes tipos de aguas naturales nos permite conocer la procedencia de los fluidos mineralizadores y las características hidrológicas de los yacimientos. Las aguas naturales presentan un amplio rango de composiciones isotópicas de H y O debido a los efectos de fraccionamiento que tienen lugar en la hidrosfera, litosfera y manto. Según Sheppard (1986) las podemos dividir en aguas marinas (océanos y mares abiertos), meteóricas (originadas por precipitación), connatas (atrapadas en los poros de los sedimentos en el momento de su formación), de formación (intersticiales de los sedimentos independientemente de su edad u origen), magmáticas (equilibradas con un magma, independientemente de su origen) y metamórficas (equilibradas con rocas metamórficas o procedentes de la deshidratación metamórfica) (Fig.8.1.2).

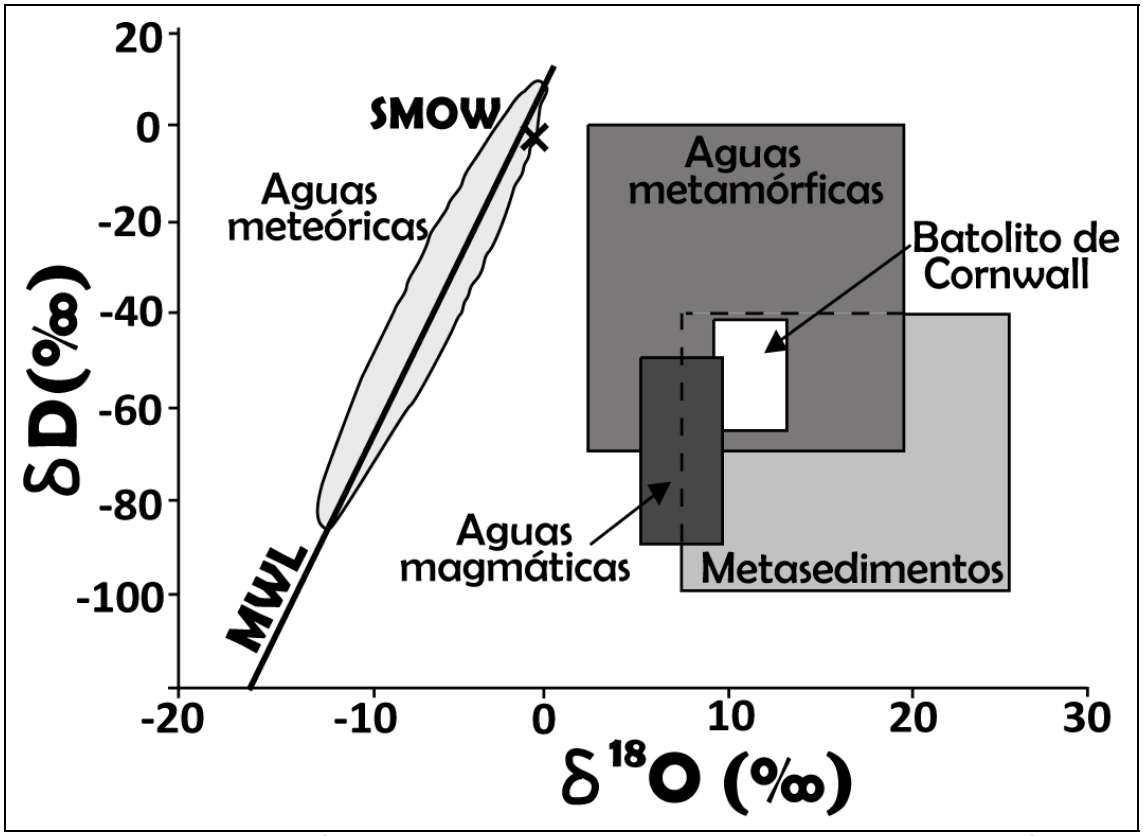


Fig.8.1.2 Valores isotópicos de H y O de aguas y reservorios de interés en el estudio de depósitos minerales (Sheppard, 1986).

H y O son los componentes de la molécula H_2O y, por tanto, elementos mayoritarios en los fluidos geológicos corticales, por lo que sus relaciones isotópicas son unos buenos indicadores de la génesis

de los fluidos y la hidrología del yacimiento (geometría, relación agua/roca). La interacción de estos fluidos con la roca de caja deja una impronta que puede servir, por comparación con la roca inalterada, para conocer diversos parámetros del proceso mineralizador.

De los tres isótopos estables que tiene el O (16, 17, 18), es la relación $^{18}O/^{16}O$ y su comparación con el patrón SMOW (*standard media ocean water*), la que define el valor $\delta^{18}O_{SMOW}$. Las aguas naturales definidas por Sheppard (1986) presentan un amplio rango de variabilidad de las composiciones isotópicas de O, en torno al 100‰, que es máxima en el campo de las aguas meteóricas, y en las metamórficas (Fig.8.1.3). Los rangos de variación del $\delta^{18}O_{SMOW}$ son mínimos en las aguas magmáticas con un valor próximo al del oxígeno de origen mantélico, y en las marinas con un valor medio próximo al 0 ‰, excepto en las zonas de fuerte evaporación y proximidad de los polos en las que la fusión del hielo con una composición isotópica más ligera da lugar a valores más bajos (Sheppard, 1968) (Fig.8.1.3). El valor del agua marina ha permanecido prácticamente invariable en los últimos 2500 m.a., con variaciones entre 0 y -3 ‰ (Taylor, 1977; Beaty y Taylor, 1982; Costa et al., 1983).

La determinación directa de la composición isotópica de un fluido no contemporáneo sólo es posible en las inclusiones fluidas, por lo que la mayoría de los valores de referencia anteriores corresponden a valores isotópicos determinados indirectamente a partir de los valores de rocas y minerales. Así, las rocas ígneas presentan, en general, valores próximos al manto (5.7 ‰), excepto los granitoides, las rocas metamórficas entre 5 y 25 ‰ y las rocas sedimentarias valores >10 ‰ (Taylor, 1974; Onuma et al., 1972, Graham y Harmon, 1983; Hoefs, 1987) (Fig.8.1.3).

Para conocer la composición isotópica de los fluidos mineralizadores es necesario inferirla mediante las ecuaciones de equilibrio mineral-H_2O a partir del valor $\delta^{18}O_{SMOW}$ de un mineral depositado en el proceso; como clorita y sericita, minerales de alteración hidrotermal característicos de los VMS. Asimismo, es necesario conocer o estimar, en su caso, la temperatura de formación mediante estas ecuaciones. Cole y Ripley (1998) propusieron una ecuación para cloritas con un contenido de $\Sigma Fe/\Sigma(Fe+Mg)=0.483$ y una temperatura de formación entre 175 y 350ºC.

$$1000 \ln\alpha_{chl\text{-}agua} = 2.693 (10^9/T^3) + 6.342 (10^6/T^2) - 2.969 (10^3/T)$$

Por su parte Savin y Lee (1988) utilizaron el tipo de enlace para postular 3 ecuaciones diferentes correspondientes a composiciones

c): $(Mg_{2.5}\ Fe_{0.5}\ (OH)_6)\ (Al_{1.5}\ Fe_{1.5})\ (Si_3\ Al\ O_{10})\ (OH)_2$, **d)**: $(Mg_{2.3}\ Al_{0.7}\ (OH)_6)\ (Al_2)\ (Si_{3.3}\ Al_{0.7}\ O_{10})\ (OH)_2$ y **e)**: $(Mg_{0.29}\ Fe_{1.5}\ Al_{1.21})\ (Mg_3)\ (Si_{2.79}\ Al_{1.21}\ O_{10})\ (OH)_2$:

$$1000\ \ln\alpha_{chl\text{-}agua} = 3.72\ (10^3/T^1) + 2.50\ (10^6/T^2) - 0.312\ (10^9/T^3) + 0.028\ (10^{12}/T^4) - 12.62 \quad (c)$$

$$1000\ \ln\alpha_{chl\text{-}agua} = 6.78\ (10^3/T^1) + 1.19\ (10^6/T^2) - 13.68 \quad (d)$$

$$1000\ \ln\alpha_{chl\text{-}agua} = 2.56\ (10^3/T^1) + 3.39\ (10^6/T^2) - 0.623\ (10^9/T^3) + 0.056\ (10^{12}/T^4) - 11.68 \quad (e)$$

El valor isotópico del fluido obtenido indirectamente del fraccionamiento isotópico mineral-H_2O se compara con los reservorios naturales, para determinar el origen del fluido mineralizador (Fig.8.1.3).

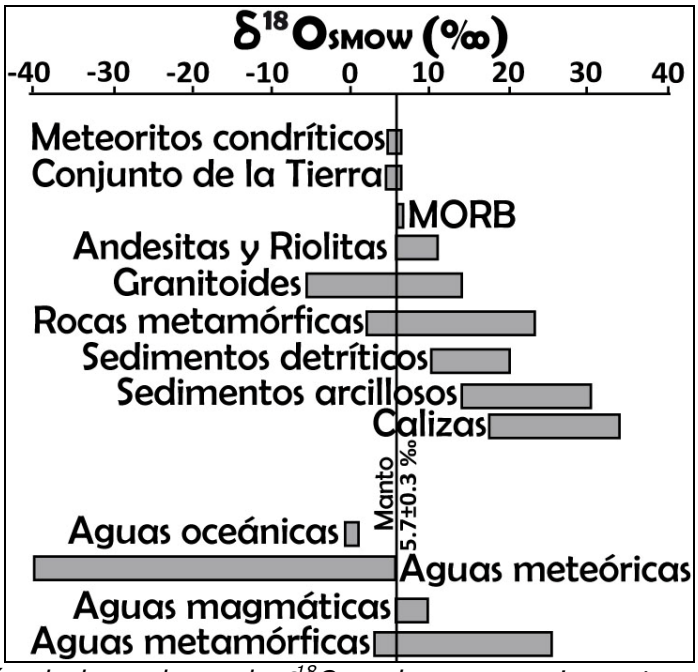


Fig.8.1.3. Distribución de los valores de $\delta^{18}O$ en los reservorios naturales de agua (Taylor, 1974; Onuma et al., 1972; Sheppard, 1977; Graham y Harmon, 1983; Hoefs, 1987).

El H por su parte tiene dos isótopos estables H (99.9844%) y D (0.0156%), que son los isótopos que muestran una mayor diferencia de masa de entre todos los sistemas de isótopos estables, puesto que el isótopo pesado, D, es un 100% más pesado que el ligero, H, presentando, en general, factores de fraccionamiento más importantes que el resto de isótopos estables. En geoquímica isotópica se utiliza la relación D/H y su comparación con SMOW, para definir el valor δD_{SMOW}. En los minerales el fraccionamiento isotópico está condicionado por la distancia del enlace O-H, de forma que los enlaces más cortos tienden a concentrar al isótopo más pesado. En

minerales como la clorita este hecho es importante ya que el Al-OH concentra D respecto al Mg-OH (6% más ligero) y al Fe-OH (70% más ligero).

Para obtener el valor de fraccionamiento del fluido mineralizador con respecto a la clorita muchos autores han propuesto diferentes ecuaciones (Marumo et al., 1980; Graham et al., 1987). Una de las propuestas más utilizadas es la curva de Savin y Lee (1988), que indica un valor de $1000x\ln\alpha_{chl\text{-}agua}$ para el hidrógeno entre -30 y -20 para un rango de temperaturas entre 150 y 500 ºC, obtenida a partir de los datos de Kuroda et al. (1976), Heaton y Sheppard (1977), Graham et al. (1987) y Marumo et al. (1980) (Fig.8.1.4).

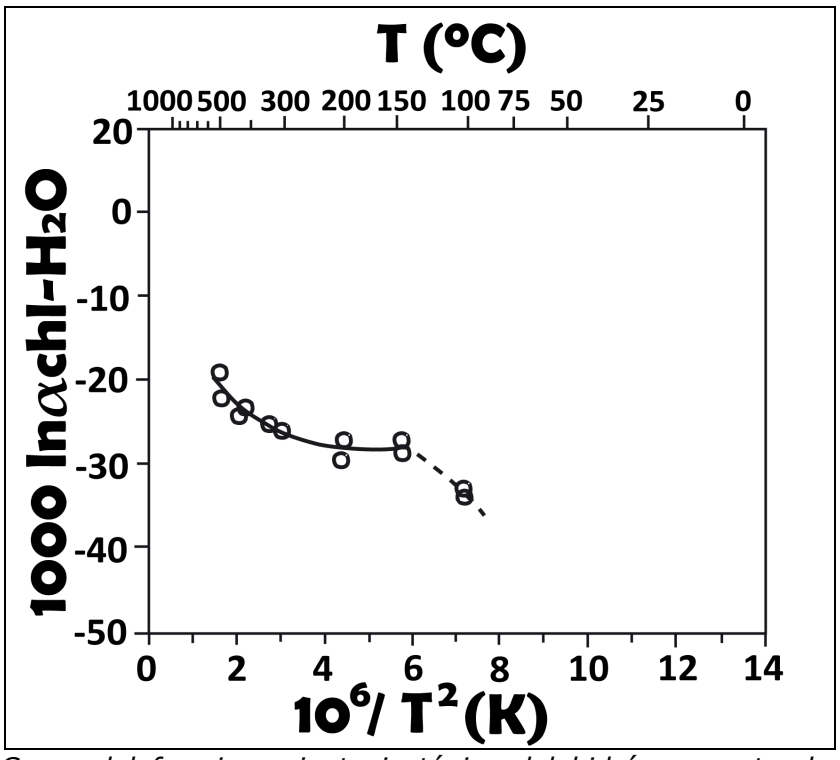


Fig.8.1.4 Curva del fraccionamiento isotópico del hidrógeno entre la clorita y el agua (Savin y Lee, 1988).

Al igual que ocurre con el $\delta^{18}O$, el valor de δD_{SMOW} varía mucho dentro de las aguas naturales, hasta un 300 ‰ en el caso de las aguas meteóricas (Fig.8.1.5). Esta circunstancia es consecuencia de las diferencias de latitud y altitud tan amplias que presentan las aguas terrestres, siendo más ligeras cuanto mayor es la altitud, latitud y distancia al océano o "continentalidad", que viene representada por la línea MWL (*meteoric water line*) definida por la ecuación $\delta D=\delta^{18}O+10$ (Fig.8.1.2). El valor de δD del agua marina es también muy próximo a 0, como ocurre en el $\delta^{18}O$. Para el resto de las aguas y rocas los valores de δD difieren de las obtenidas para el oxígeno con valores más ligeros que el agua marina para aguas juveniles y rocas sedimentarias, ígneas y metamórficas (Fig.8.1.5).

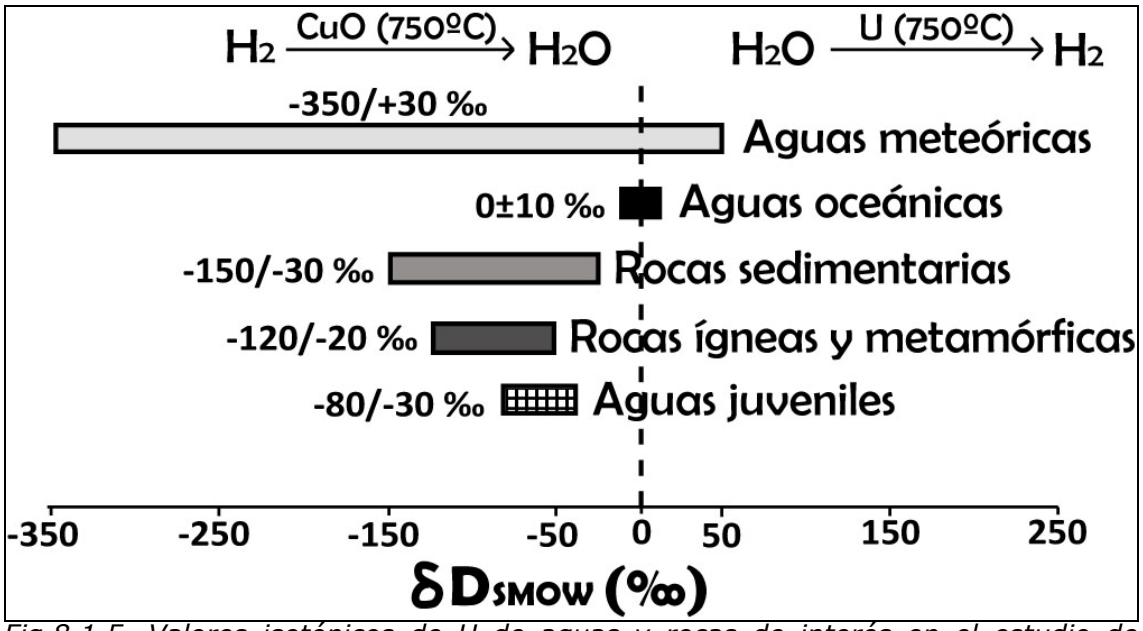


Fig.8.1.5. Valores isotópicos de H de aguas y rocas de interés en el estudio de depósitos minerales.

8.1.3. Introducción a la geoquímica isotópica del Pb.

El estudio de la composición isotópica del Pb en sulfuros metálicos y sus rocas encajantes de un depósito asociado a un sistema hidrotermal, proporciona información fundamental sobre el origen de los metales y los fluidos que lo formaron, y en algunos casos sobre la edad de formación del mismo (Heyl et al., 1996; Stacey et al., 1968; Gulson, 1986; Sanford, 1992; Tosdal et al., 1999).

El origen del Pb en los depósitos VMS puede derivar de diferentes fuentes entre las que se incluyen; rocas volcánicas y volcanoclásticas, intrusiones hipabasales en la base del depósito, intrusiones subvolcánicas profundas, así como rocas cristalinas del basamento (Franklin et al., 2005; Mortensen et al., 2006).

La zona de reacción situada bajo un depósito VMS, generada por circulación hidrotermal regional, descrita anteriormente (Capítulo 7, Apartado 7.1) puede extenderse hasta más de 1 Km en profundidad (Franklin et al., 2005), por lo que el lavado de los metales puede proceder de la serie volcánica infrayacente o incluso de las rocas del basamento.

Los cuatro isótopos naturales del plomo son, en orden de abundancia, ^{204}Pb, ^{207}Pb, ^{206}Pb y ^{208}Pb. Los isótopos ^{208}Pb, ^{207}Pb y ^{206}Pb son radiogénicos, producto de tres series diferentes de desintegración (^{232}Th, ^{235}U y ^{238}U, respectivamente). El ^{204}Pb es el único isótopo de Pb no radiogénico y es estable; es decir, ha mantenido una proporción fija desde el comienzo de la historia de la Tierra.

Las series de desintegración de estos elementos no siguen patrones lineales siendo el ^{234}U un producto intermedio de la serie de ^{238}U; $^{238}U \rightarrow {}^{234}U \rightarrow {}^{206}Pb$.

De entre los elementos mencionados, U y Pb son relativamente móviles en ambientes magmáticos e hidrotermales, mientras que el Th es muy insoluble.

Las constantes de desintegración de ^{238}U y ^{235}U son diferentes de forma que desde el inicio de la historia de la Tierra el ^{235}U se ha desintegrado más rápido que el ^{238}U, dando lugar a una mayor abundancia de ^{207}Pb, y quedando casi extinto en la actualidad, de forma que en la historia reciente de la Tierra el ^{206}Pb presenta una mayor abundancia.

La existencia de dos tipos de Pb, radiogénico y estable, y su cambio de abundancia con el tiempo, hace que la concentración absoluta de los isotopos de Pb sea difícil de determinar, por ello, el estudio de los mismos se realiza basándose en las relaciones $^{206/204}Pb$, $^{207/204}Pb$ y $^{208/204}Pb$.

La composición isotópica de una muestra, puede estar constituida íntegramente por Pb no radiogénico, Pb uranogénico o Pb toriogénico, o por una mezcla de 2 o 3 de ellos en diferentes proporciones. Las diferentes composiciones isotópicas que muestran menas metálicas y rocas se mantienen de las diferentes rocas origen y pueden ser modificadas por el tiempo o por procesos homogeneizadores, pero no por procesos físico-químicos o bioquímicos, de forma que responden a la historia geológica particular que cada una ha sufrido. En el caso de los yacimientos permiten determinar datos como la procedencia del Pb o su emplazamiento tectónico.

Debido al carácter radiogénico del Pb, hay que tener en cuenta que una roca o mineral al formarse presenta una composición inicial con diferentes proporciones de los isótopos de Pb, y conforme pasa el tiempo el Pb radiogénico tiende a aumentar. Este aumento es diferente en sulfuros y rocas, en los primeros es nulo para la galena que está compuesta únicamente por Pb y no tiene otra fuente de uranio o torio, y en el resto de sulfuros y rocas puede ser mayor o menor en función de sus relaciones U/Pb y Th/Pb. En general, estos ratios son bajos para sulfuros y altos para las rocas debido a la existencia en las mismas de diversos minerales portadores de U y Th (Faure, 1986). El aumento del contenido de Pb uranogénico con el tiempo viene representado por μ ($^{238}U/^{204}Pb$) y se puede calcular a partir de las concentraciones de U y Pb de un sulfuro o roca. El aumento del contenido de Pb toriogénico con el tiempo viene

representado por ω ($^{232}Th/^{204}Pb$) y se puede calcular a partir de las concentraciones de Th y Pb de un sulfuro o roca.

$\mu = {}^{238}U/{}^{204}Pb = ([U]/[Pb]) \times (ab.{}^{238}U/ab.{}^{204}Pb) \times (\%\ at.Pb/\%\ at.U)$

$\omega = {}^{232}Th/{}^{204}Pb = ([Th]/[Pb]) \times (ab.{}^{232}Th/ab.{}^{204}Pb) \times (\%\ at.Pb/\%\ at.Th)$

En las que [Pb], [U] y [Th] son las concentraciones de Pb, U y Th, ab.^{204}Pb, ab. ^{238}U y ab.^{232}Th son las abundancias de ^{204}Pb, ^{238}U y ^{232}Th y % at. la masa atómica de cada isótopo.

Cuando los valores de μ y ω son muy bajos la influencia del Pb radiogénico y toriogénico se considera despreciable mientras que cuando los valores son altos, las relaciones isotópicas de Pb ($^{206/204}$Pb, y $^{208/204}$Pb) necesitan ser corregidas, para obtener el valor inicial de las relaciones en el momento de la cristalización. Estas correcciones se realizan de acuerdo a las ecuaciones de Faure (1986):

$$^{206/204}Pb_0 = {}^{206/204}Pb_{act} - \mu \times (e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t})$$

$$^{208/204}Pb_0 = {}^{208/204}Pb_{act} - \omega \times (e^{\lambda_3 T} - e^{\lambda_3 t})$$

En la que $^{207/204}Pb_{act}$ y $^{206/204}Pb_{act}$ son las relaciones isotópicas actuales del mineral, T la edad de la mineralización, t el presente (t=0), λ_1 la constante de desintegración del ^{238}U (1.55125×10^{-10} años^{-1}) y λ_3 la constante de desintegración del ^{232}Th (4.9475×10^{-11} años^{-1}).

Además del incremento del Pb radiogénico post-cristalización, el Pb tiene una historia previa hasta el momento en que es separado de su reservorio y pasa a formar parte de un determinado mineral o roca. Para conocer las fuentes de plomo y su evolución existen diversos modelos.

Doe y Zartman (1979) elaboraron un modelo de distribución de la composición isotópica del Pb en tres reservorios de acuerdo a su origen tectónico; corteza continental superior enriquecida en U y Th, y por lo tanto en Pb radiogénico; corteza continental inferior empobrecida en U y Th y enriquecida en Pb no radiogénico; y manto con relaciones U/Pb y Th/Pb intermedias y desarrollo de Pb intermedio. En la formación de un orógeno intervienen materiales del manto, y de la corteza superior e inferior preexistente tanto por reciclado horizontal como por reciclado vertical. Estos autores junto con Zartman y Haines (1988) diseñaron curvas de evolución isotópica en función del tiempo para el orógeno, corteza superior e inferior y manto (Fig.8.1.6)

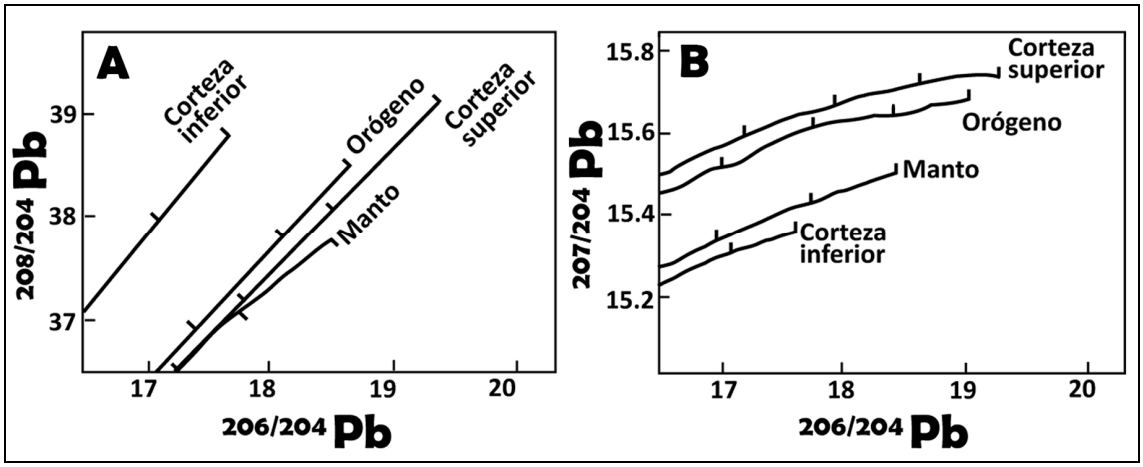


Fig.8.1.6. Curvas de evolución isotópica para la corteza inferior y superior, manto y orógeno (Doe y Zartman, 1979; Zartman y Haines, 1988). Las divisiones de las curvas representan intervalos de tiempo de 400 m.a.

Además de la posibilidad de conocer el origen tectónico del Pb, la importancia de la geoquímica isotópica del Pb reside en la posibilidad de usar los isótopos radiogénicos en geocronología. Las series de desintegración de ^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th dan lugar a isótopos radiogénicos de Pb de vida larga. Las relaciones entre los diferentes isótopos de Pb generados permiten estimar la edad modelo de formación de un depósito mineral.

La utilización del Pb en geocronología requiere que éste haya permanecido en un sistema cerrado al U, Th, Pb y a sus productos intermedios desde el momento de su cristalización en un mineral, el conocimiento de las constantes de desintegración radioactiva de ^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th y de las relaciones isotópicas iniciales en el reservorio original.

Holmes (1946) y Houtermans (1946) desarrollaron un modelo de una etapa en el que el Pb de todas las rocas era idéntico en el momento de la formación de la Tierra y debido a la desintegración de U y Th la relación U/Pb habría cambiado, de forma que en la formación de un mineral el Pb extraído de un reservorio mantendría su composición isotópica constante. Este modelo, mejorado por Faure (1986), se expresa mediante una ecuación para calcular la relación $^{207/206}Pb$ (R) minimizando los efectos que pueda tener la inexistencia de un ambiente completamente cerrado para el Pb.

$$R = {}^{207/204}Pb\text{-}b_0/{}^{206/204}Pb\text{-}a_0 = {}^{235/238}U \times (e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t})/(e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t}) \quad [a]$$

En la que $^{207/204}Pb$ y $^{206/204}Pb$ son las relaciones isotópicas del mineral, T representa la edad de la Tierra (4.55×10^9), t el tiempo transcurrido desde que el Pb fue extraído de su fuente, b_0 la relación $^{207/204}Pb$ del plomo primordial en la Tierra hace T años, a_0 la relación $^{206/204}Pb$ del plomo primordial en la Tierra hace T años, $^{235/238}U$ es un

valor constante en la Tierra (1/137.88), λ_2 la constante desintegración del ^{235}U (9.8485×10^{-10} años^{-1}) y λ_1 la constante desintegración del ^{238}U (1.55125×10^{-10} años^{-1}). Las relaciones isotópicas iniciales a_0 y b_0 vienen dadas por referencias bibliográficas (Tabla.8.1.7)

Referencia	$^{206/204}Pb$ (a_0)	$^{207/204}Pb$ (b_0)	$^{208/204}Pb$ (c_0)
Tatsumoto et al. (1973)	9.307	10.294	29.476
Chen y Wasserburg (1983)	9.3066	10.293	29.475

Tabla.8.1.7. Relaciones isotópicas del Pb en la troilita del meteorito de hierro del Cañón del Diablo (CDT) según Tatsumoto et al. (1973) y Chen y Wasserburg (1983).

La aplicación de este modelo permite calcular la edad modelo, y a partir de ella conocer el valor inicial de las relaciones $^{238}U/^{204}Pb$ y $^{232}Th/^{204}Pb$ de la fuente de Pb, conocidas como μ y ω. Estos valores son diferentes de los descritos anteriormente, son útiles para conocer el origen del Pb y se calculan de acuerdo a las fórmulas:

$$\mu = (^{206}Pb/^{204}Pb - a_0)/(e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t}) \quad [b]$$

$$\omega = (^{208}Pb/^{204}Pb - c_0)/(e^{\lambda_3 T} - e^{\lambda_3 t}) \quad [c]$$

La validez de este modelo reside en la asunción de que el Pb ha sufrido una evolución histórica de una sola etapa y su utilidad se limita a rocas máficas de origen mantélico y con unas relaciones de Pb conocidas o rocas graníticas muy antiguas que han tenido una evolución isotópica simple.

Puesto que la edad de la serie volcánica encajante de Lemaire es 145±1.5 m.a. (Calderón et al., 2007), que corresponde al Jurásico superior, se puede asumir que el Pb contenido en ella ha sufrido una evolución en varias etapas. Para conocer el origen y edad de este tipo de plomo se desarrollaron diferentes modelos.

Stacey y Kramers (1975) desarrollaron el modelo de dos etapas en el que la evolución del Pb terrestre en los primeros 870 m.a tuvo lugar en un reservorio con una composición fija de $^{238}U/^{204}Pb$ (μ) y $^{232}Th/^{204}Pb$ (ω). A los 3700 m.a estos valores aumentaron por diferenciación geoquímica y han permanecido constantes hasta la actualidad a excepción de la desintegración de U y Th para la formación de Pb.

La aplicación de este modelo, de mayor fiabilidad, sólo es posible si la composición del Pb ha permanecido constante y se ha mantenido en reservorios con las mismas relaciones U/Pb y Th/Pb que las iniciales. Los cálculos para obtener los valores de t (edad del

depósito), μ y ω, de acuerdo con las ecuaciones [a], [b] y [c] anteriormente desarrolladas, requieren la utilización de distintos parámetros (Tabla.8.1.8). t y μ se han calculado utilizando el software gratuito del Berkeley Geochronology Center, PBDAT 1.4, mientras que ω ha sido calculado utilizando la ecuación [c].

	Tiempo (m.a)	$^{206/204}$Pb	$^{207/204}$Pb	$^{208/204}$Pb	^{238}U/^{204}Pb (μ)	^{232}Th/^{204}Pb (ω)
Etapa 1	4570	9.307	10.294	29.476	7.192	32.208
Etapa 2	3700	11.152	12.998	31.230	9.735	36.837
Actualidad	0	18.700	15.628	38.630	9.735	36.837

Tabla.8.1.8. Parámetros del modelo de evolución del Pb de dos etapas (Stacey y Kramers, 1975).

El modelo alternativo de Cumming y Richards (1975) describe una evolución lineal en el tiempo del Pb por aumento constante de la relación U/Pb y disminución ligera de la Th/Pb desde el comienzo de la Tierra (T=4509 m.a), y viene definido por una fórmula en la que X es la relación $^{206/204}$Pb:

$$X= a_0 + {}^{235/238}U \times \{e^{\lambda_1 T}[1 - 0.050 \times 10^{-9}(T-1/\lambda_1)] - e^{\lambda_1 t}[1 - 0.050 \times 10^{-9}(t-1/\lambda_1)]\}$$

Esta ecuación, al igual que la propuesta por Stacey y Kramers (1975), es transcendental y para resolverla y conseguir la edad de formación de un depósito (tiempo=t) se ha de efectuar una regresión polinómica dando diferentes valores a t, en este caso intervalos de 250 m.a. de forma que la función polinómica resultante de la primera ecuación sería:

$$t\ (m.a)= -10.82191x(^{206/204}Pb)^2 - 167.18302x(^{206/204}Pb) + 6995.6916$$

Esta ecuación permite calcular la edad modelo del depósito de acuerdo a la evolución lineal del Pb propuesta por Cumming y Richards (1975).

8.1.4. Introducción a la geoquímica isotópica de Sm y Nd.

El Nd y el Sm son elementos del grupo de las tierras raras (REE), y habitualmente se incorporan como trazas en diferentes minerales. Ambos tienen 7 isótopos, ^{144}Sm, ^{147}Sm, ^{148}Sm, ^{149}Sm, ^{150}Sm, ^{152}Sm y ^{154}Sm para el Sm y ^{142}Nd, ^{143}Nd, ^{144}Nd, ^{145}Nd, ^{146}Nd, ^{148}Nd y ^{150}Nd para el Nd. De entre estos ^{147}Sm, ^{148}Sm y ^{149}Sm son radiactivos y se desintegran a ^{143}Nd, ^{144}Nd y ^{145}Nd respectivamente, mediante la emisión de partículas **α**, con unos periodos de semidesintegración ($T_{1/2}$) de $1.06x10^{11}$ años para el ^{147}Sm, y para los segundos tan elevados (aprox. 10^{16} años) que a efectos geológicos se pueden considerar como estables. El ^{142}Nd es el resultado de la

desintegración radiactiva de ^{146}Sm, pero su periodo de semidesintegración es tan corto que se considera extinguido, y el ^{142}Nd también puede considerarse estable. El resto de isótopos de Sm (^{144}Sm, ^{150}Sm, ^{152}Sm y ^{154}Sm) y Nd (^{146}Nd, ^{148}Nd y ^{150}Nd) son estables.

En geología se utilizan sólo dos isótopos del sistema Sm-Nd; ^{147}Sm y ^{143}Nd, que están relacionados por la ecuación de desintegración:

$$^{147}_{62}Sm \rightarrow {}^{143}_{60}Nd + \alpha + Q,$$

En el universo, el Nd es más abundante que el Sm (Sm/Nd = 0.31) mientras en rocas y minerales terrestres, la relación Sm/Nd varía entre 0.5 y 0.1. Ambos son elementos litófilos, y por tanto no parece que se hayan fraccionado en el proceso de formación del núcleo de la Tierra. Las relaciones Sm/Nd únicamente pueden modificarse por procesos magmáticos producidos en la parte silicatada del planeta (manto/corteza).

Existen dos grandes reservorios de Sm y Nd en la naturaleza, el manto y la corteza continental. El desarrollo de corteza continental ha incrementado la relación Sm/Nd del manto, debido al mayor radio iónico del Nd que lo hace más incompatible que el Sm, y se incorpora preferentemente a la corteza continental por fusión parcial del manto. La desintegración de ^{147}Sm a ^{143}Nd resulta en un aumento continuo de éste último en la Tierra desde el momento de su formación. La relación $^{143}Nd/^{144}Nd$ del manto es, por tanto, más elevada que en la corteza.

La concentración de Sm y Nd en los minerales se incrementa al avanzar en la serie de cristalización de Bowen, de forma que las rocas mas diferenciadas presentan mayores contenidos de Sm y Nd (Fig.8.1.9). El Nd se concentra respecto al Sm durante la diferenciación y cristalización fraccionada porque es más incompatible, de forma que las rocas derivadas de la corteza tienen relaciones Sm/Nd más bajas que las derivadas del manto superior (Faure, 1986).

El estudio de la evolución isotópica del Nd en la Tierra se realiza según un modelo condrítico, y la relación Sm/Nd en la Tierra se estima originalmente igual a dicha relación en los meteoritos condríticos. Basándose en este método, el valor medio $^{147}Sm/^{144}Nd$ en el momento actual es 0.1967 (Jacobsen y Wasserburg, 1984), y la edad de la Tierra, en torno a 4.600 m.a. Mediante estos valores es posible calcular la relación inicial de $^{143}Nd/^{144}Nd$ de la Tierra. Para ello es necesario corregir los valores medidos respecto a la relación entre

dos isótopos no radiogénicos, que se asume constante en la naturaleza, y comparar esta relación corregida para este par con la misma relación en un estándar de referencia. En nuestro caso utilizaremos la normalización de Wasserburg et al. 1981 (en Faure, 1986), referida al par $^{146}Nd/^{144}Nd$ (Tabla.8.1.10). Asumiendo que la relación es lineal, el valor calculado para un par, a-b, empleando una normalización (A) puede ser transformado en el correspondiente valor referido a otra normalización (B) mediante la ecuación:

$$(R_{ab})_B = (R_{ab})_A[1+\alpha_{AB}(a-b)]^{-1}$$

En la que R_{ab} es la relación entre las abundancias de dos isótopos de masas a, b. Calculando el valor α_{AB} se puede convertir los valores de las relaciones isotópicas obtenidos mediante una normalización en los correspondientes a una normalización distinta.

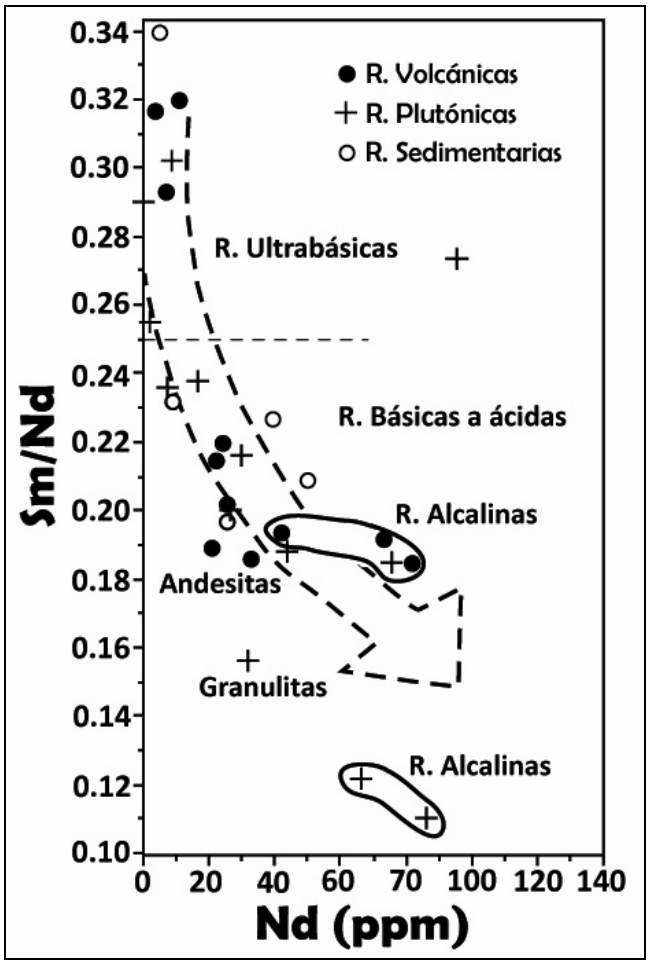


Fig.8.1.9. Relaciones Sm/Nd de las rocas terrestres frente a sus concentraciones de Nd. La flecha en línea discontinua marca la tendencia al decrecimiento del ratio Sm/Nd durante la cristalización fraccionada (Faure, 1986).

	$^{142}Nd/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	$^{145}Nd/^{144}Nd$	$^{146}Nd/^{144}Nd$	$^{148}Nd/^{144}Nd$	$^{150}Nd/^{144}Nd$
Wasserburg et al. (1981)	1.138305	0.511847	0.348956	0.742134	0.243075	0.238619
Normalizados $^{146}Nd/^{144}Nd$ = 0.7129	1.141827	0.512638	0.348417	0.7219	0.241578	0.236418

Tabla.8.1.10. Relaciones isotópicas del Nd de Wasserburg et al. (1981) tomadas de Faure (1986), que están medidas en forma de NdO^+, corregidas para el efecto de la composición isotópica del oxígeno y normalizadas para el fraccionamiento isotópico entre $^{146}Nd/^{144}Nd$=0.636151. Los valores anteriores están renormalizados para $^{146}Nd/^{144}Nd$=0.7129.

Este modelo de evolución isotópica del Nd asume que la Tierra era originalmente un reservorio uniforme con relaciones Sm/Nd equivalentes a las de los meteoritos condríticos. A este reservorio uniforme se le conoce como CHUR (*Chondritic Uniform Reservoir*; Depaolo y Wasserburg, 1976). Los valores actuales del reservorio uniforme CHUR, de acuerdo a la normalización anteriormente indicada, son $^{143}Nd/^{144}Nd$ = 0.512638 y $^{147}Sm/^{144}Nd$ = 0.1967.

En la Fig.8.1.11 se observa la evolución isotópica del Nd en la Tierra, tomando a CHUR como modelo. Tras la formación de la Tierra, hace 4.600 m.a., la desintegración de ^{147}Sm a ^{143}Nd hace aumentar la relación $^{143}Nd/^{144}Nd$ marcada por CHUR de forma lineal y en el momento que tiene lugar una fusión parcial del reservorio original, se produce un fraccionamiento entre Sm y Nd, de modo que la cantidad de Nd que se incorpora al magma originado por fusión parcial es proporcionalmente mayor que la de Sm (Faure, 1986).

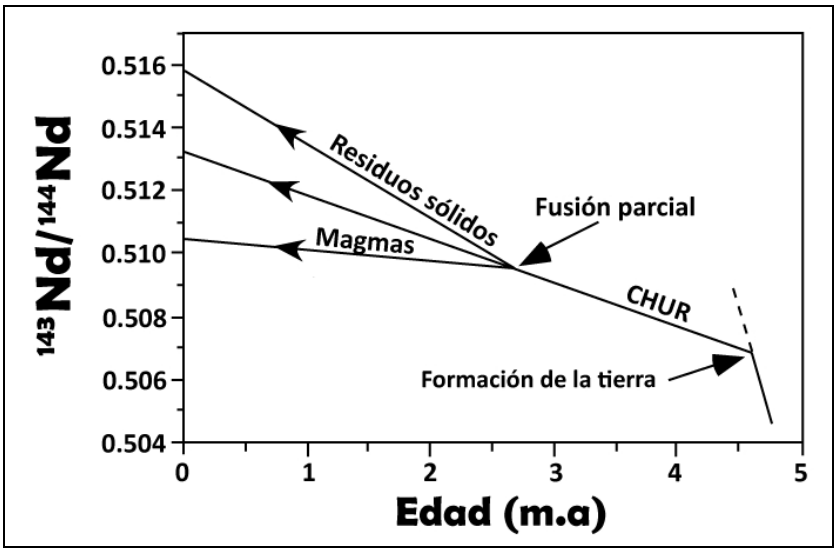


Fig.8.1.11. Evolución isotópica del Nd en un reservorio uniforme de naturaleza condrítica (CHUR) y efecto de la fusión parcial y extracción de magma sobre magma y residuo (Faure, 1986).

El magma así generado tendrá una relación Sm/Nd más baja que CHUR, mientras que el residuo de dicha fusión parcial tendrá

consecuentemente relaciones Sm/Nd más elevadas que CHUR (Fig.8.1.11). Así pues, a partir del momento de la separación, los fundidos generados a partir de CHUR evolucionarán hacia relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ más bajas que CHUR, y la pendiente de su recta de evolución será menos pronunciada, mientras que las zonas no afectadas por fusión parcial y extracción de magma seguirán su evolución normal a lo largo de la línea CHUR.

El cálculo de cualquier relación $^{143}Nd/^{144}Nd$ de CHUR para un tiempo t (I^t_{CHUR}) se realiza de acuerdo con Faure (1986):

$$I^t_{CHUR} = I^0_{CHUR} - (^{147}Sm/^{144}Nd)^0_{CHUR} \times (e^{\lambda t}-1)$$

Donde I^0_{CHUR} es la relación $^{143}Nd/^{144}Nd$ de CHUR actual (0.512638 normalizado a $^{146}Nd/^{144}Nd=0.7219$), $(^{147}Sm/^{144}Nd)^0_{CHUR}$ es el valor actual basado en el análisis de meteoritos condríticos (0.1967) y λ es la constante de desintegración de ^{147}Sm que es igual a 6.54×10^{-12} años^{-1} (Lugmair y Marti, 1978). De manera análoga a CHUR se puede calcular la relación $^{143}Nd/^{144}Nd$ inicial de una roca o mineral utilizando la ecuación:

$$^{143}Nd/^{144}Nd\ ^t_R = {}^{143}Nd/^{144}Nd\ ^0_R - (^{147}Sm/^{144}Nd)^0_R \times (e^{\lambda t}-1)$$

En la que $^{143}Nd/^{144}Nd\ ^0_R$ es la relación actual determinada a partir del análisis de una roca o mineral y $(^{147}Sm/^{144}Nd)^0_R$ es el valor actual de esta relación calculada a partir de las concentraciones de Sm y Nd de la roca o mineral en cuestión:

$$^{147}Sm/^{144}Nd = ([Sm]/[Nd]) \times (ab.^{147}Sm/ab.^{144}Nd) \times (\%\ at.Nd/\%\ at.Sm)$$

En las que [Sm], y [Nd] son las concentraciones de Sm, y Nd, $ab.^{147}Sm$ y $ab.^{144}Nd$ son las abundancias de ^{147}Sm y ^{144}Th y % at. la masa atómica de cada isótopo. La abundancia de ^{144}Nd no es realmente constante pero se considera como tal debido a la lenta desintegración del ^{147}Sm.

La comparación de las relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ de las distintas rocas en el momento de su formación ("relación inicial") con el valor de CHUR correspondiente al momento en que la roca se formó da lugar a diferencias isotópicas generalmente muy pequeñas (10^{-4}) debido a las muy bajas relaciones Sm/Nd y a la larga vida media del ^{147}Sm. Por ello, DePaolo y Wasserburg (1976) y DePaolo (1988) propusieron el concepto de εNd, mediante el cual se comparan las relaciones iniciales $^{143}Nd/^{144}Nd$ de una roca con aquellas de CHUR en el momento de formación de la roca en cuestión, y que viene definido por la ecuación:

$$\varepsilon Nd\,^{t}_{Nd} = [\ (^{143}Nd\ /^{144}Nd)_i/(^{143}Nd\ /^{144}Nd)^{t}_{CHUR} -1\ ]\ x\ 10^4$$

En la que i sería la relación inicial $^{143}Nd\ /^{144}Nd$ en la roca en el momento (t) en que se separó como magma de su protolito, y $^{t}_{CHUR}$ es la relación de CHUR en ese momento. ε^{0}_{Nd} sería equivalente a ε^{t}_{Nd}, pero referido al momento actual, en vez de al momento en que el magma se generó.

El valor absoluto de εNd es función del tiempo transcurrido y de la magnitud del fraccionamiento entre Sm y Nd ($f_{Sm/Nd}$). ε>0 indica rocas derivadas de un protolito previamente enriquecido por extracciones de magma previas, y por tanto con relaciones Sm/Nd más altas que CHUR. ε<0 indica protolitos con relaciones Sm/Nd más bajas que CHUR, y puede tratarse de un protolito cortical, o que los magmas correspondientes asimilaron rocas corticales. Si ε=0, la composición isotópica de Nd en la roca coincide con la de CHUR, indicando que la roca cristalizó a partir de un magma derivado directamente de una porción del manto no modificada.

El resultado de los procesos de fusión parcial y cristalización fraccionada es la creación de distintos reservorios con diferentes relaciones Sm/Nd, y todos ellos distintos del protolito del que derivan. A medida que transcurre el tiempo, cada uno de los materiales así generados evolucionará hacia $^{143}Nd/^{144}Nd$ propias. Así los valores de los basaltos oceánicos (MORB) presentan un εNd similar a CHUR, o desplazado hacia valores positivos y las relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ en áreas continentales son muy variables. En general los valores medios de MORB son ligeramente más elevados que los de los basaltos de islas oceánicas (OIB), y estos a su vez tienen relaciones más altas que gran parte de los basaltos de áreas continentales (Fig.8.1.12).

De acuerdo a las particulares características de Sm y Nd, las relaciones Sm/Nd no sufren grandes modificaciones durante el ciclo exógeno.

Las edades obtenidas en rocas sedimentarias por medio del método Sm-Nd no reflejan la edad de la roca sedimentaria, sino el tiempo transcurrido desde que la roca madre de tales sedimentos se separó de CHUR, lo cual nos da una indicación del tiempo transcurrido desde que la roca madre en cuestión se incorporó a la corteza ("tiempo de residencia"). Esta información puede ser útil a la hora de determinar cuál ha sido el protolito de dicha roca, pero además puede servir para trazar la historia de la interacción entre corteza y manto.

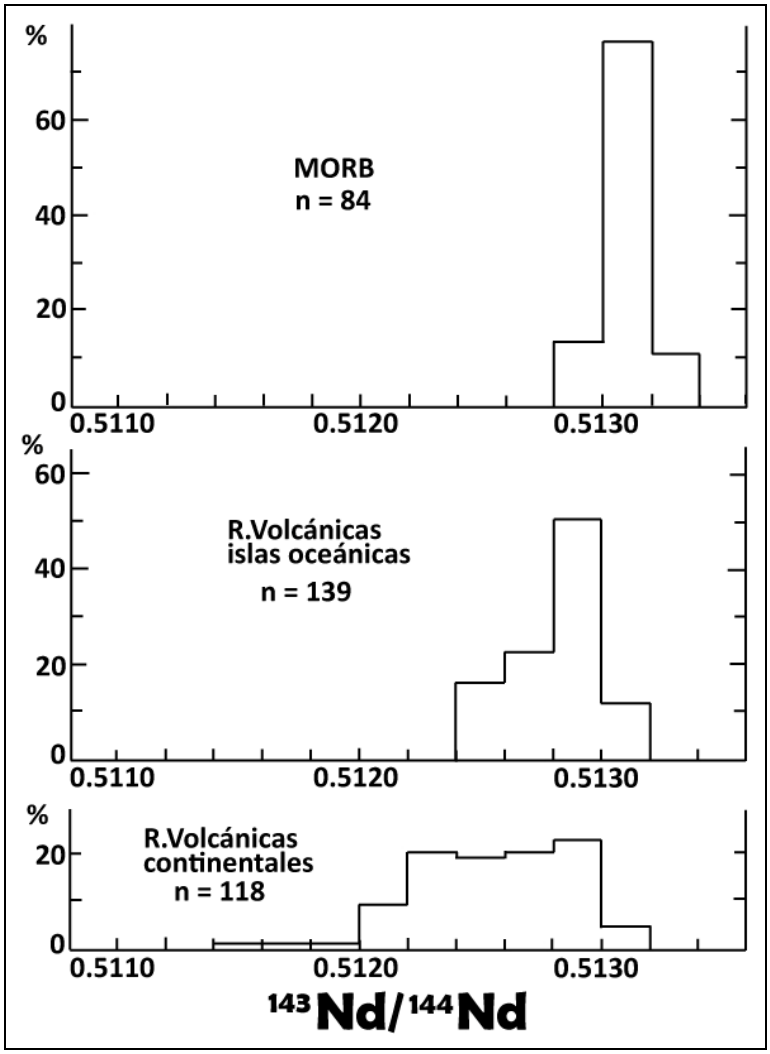


Fig.8.1.12. Distribución de las relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ en los distintos reservorios de rocas ígneas MORB (dorsales oceánicas), OIB (islas oceánicas) y continentales (Faure, 1986).

Si en el momento en que una roca sedimentaria se deposita añadimos una cierta cantidad de material de origen mantélico, la relación $^{143}Nd/^{144}Nd$ del material así formado será más elevada que la que debería corresponder al sedimento, dado que éste procede de una roca cortical, y por tanto con relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ más bajas, mientras que el nuevo material procederá de CHUR, y tendrá relaciones más elevadas.

Como resultado, la edad modelo del sedimento resultante será más baja que la correspondiente a su roca madre y la diferencia entre su edad modelo y su edad estratigráfica disminuirá.

Con anterioridad a los 2.000 m.a., las edades modelo calculadas mediante el sistema Sm-Nd se aproximan a las edades estratigráficas de los sedimentos, obtenidas por otros medios. A partir de esa edad

las edades modelo que se obtienen comienzan a divergir de las estratigráficas, y durante el Fanerozoico son en general unos 1.500 m.a. más antiguas que la edad del sedimento. Esto implica que antes de los 2.000 m.a., la roca madre de las rocas sedimentarias era de naturaleza ígnea y se había formado poco antes de ser erosionada y transformada en un sedimento. A partir de esa edad las rocas sedimentarias derivan, cada vez en mayor proporción, de materiales ígneos intracorticales o sedimentos reciclados que habrían formado parte de la corteza durante periodos de tiempo suficientemente grandes como para permitirles desarrollar relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ propias, bien diferenciadas de las de CHUR.

La aplicación del sistema Sm-Nd como geocronómetro se basa en el hecho de que en un momento dado (t) todos los minerales de una roca tienen idéntico valor de la relación $^{143}Nd/^{144}Nd$, pero diferentes relaciones $^{147}Sm/^{144}Nd$. Conforme transcurre el tiempo, los átomos de ^{147}Sm decaen para formar átomos de ^{143}Nd, de forma que disminuye la relación $^{147}Sm/^{144}Nd$, a la vez que aumenta $^{143}Nd/^{144}Nd$. El ^{144}Nd se elige como valor de referencia ya que al ser un isótopo estable, el contenido de ^{144}Nd no se modifica con el tiempo.

La evolución temporal de los isótopos de interés puede describirse mediante la ecuación general de geocronología:

$$(^{143}Nd/^{144}Nd)_0 = (^{143}Nd/^{144}Nd)_t + (^{147}Sm/^{144}Nd)_0 \times (e^{\lambda t} - 1) \quad [a]$$

En la que λ es la constante de desintegración del ^{147}Sm (6.54×10^{-12} años^{-1}). Esta ecuación representa una recta en coordenadas de $(^{143}Nd/^{144}Nd)$ y $(^{147}Sm/^{144}Nd)$ y tiene dos incógnitas, el tiempo (t) y la relación inicial $(^{143}Nd/^{144}Nd)_t$ y para resolverla gráficamente hay que utilizar el "método de la isocrona" (Fig.8.1.13).

Este método representa gráficamente las relaciones $^{147}Sm/^{144}Nd$ y $^{143}Nd/^{144}Nd$ de una roca y sus minerales correspondientes. La evolución de cada uno de los minerales y de la roca total sigue líneas de pendiente -1, y los valores medidos en la actualidad se sitúan sobre una recta de pendiente $(e^{\lambda t} - 1)$ (Fig.8.1.13). Determinando la pendiente de esta recta podemos calcular el tiempo transcurrido desde que las relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ fueron idénticas en todos los minerales y roca total.

El significado geoquímico del método de la isocrona, indica que la gran mayoría de los magmas son suficientemente homogéneos como para que todos los minerales que cristalizan a partir de ellos tengan la misma relación $^{143}Nd/^{144}Nd$, al menos a la escala de tamaño de muestra necesario para las determinaciones isotópicas (10-100 cm^3). La relación $^{147}Sm/^{144}Nd$ de los diferentes componentes que cristalizan

a partir del magma será, sin embargo, función de su mineralogía y, en última instancia, de su composición química, de forma que diferentes minerales tendrán distintas relaciones.

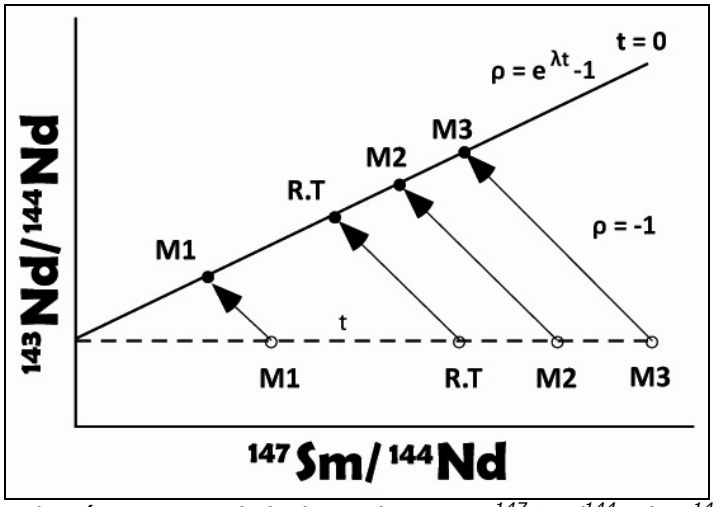


Fig. 8.1.13. Evolución temporal de las relaciones $^{147}Sm/^{144}Nd$ y $^{143}Nd/^{144}Nd$ de una roca que cristalizó a partir de un magma hace t m.a.; R.T. es la roca total, y M1, M2 y M3 son minerales de la misma (DePaolo, 1988).

Las edades así calculadas serán por lo general edades de cristalización, aunque en ocasiones, el metamorfismo de alto grado puede alterar los resultados. El sistema Sm-Nd es muy estable, y el fraccionamiento entre ambos elementos es pequeño en la mayoría de procesos geológicos, con excepción de los procesos magmáticos, y la posibilidad de que la interacción con fluidos fraccione las relaciones Sm/Nd debe ser considerada solo en el caso de rocas muy antiguas, que han sufrido episodios metamórficos sucesivos y en las que los fluidos han podido ser químicamente complejos (Rosing, 1990)

El otro parámetro importante, junto con la edad, es la relación inicial $^{143}Nd/^{144}Nd$. Si asumimos equilibrio isotópico entre el magma y el protolito a partir del cual se genera, las relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ deberían ser idénticas entre ambos (no así la relación $^{147}Sm/^{144}Nd$). De esta forma la relación $^{143}Nd/^{144}Nd$ de una roca ígnea debe ser igual a la del protolito del que procede en el momento en que el magma se generó.

El método Sm-Nd es el más apropiado para datar rocas máficas y ultramáficas, mientras que el método Rb-Sr se adapta mejor a rocas intermedias o ácidas, habitualmente enriquecidas en Rb y empobrecidas en Sr. Además de tener la gran ventaja derivada de la menor movilidad de los REE respecto a Rb y Sr durante los procesos metamórficos y de alteración hidrotermal y meteórica. Así, determinadas condiciones que pueden afectar seriamente a otros

sistemas, no introducen modificaciones importantes en el sistema Sm-Nd.

Mediante la referencia a CHUR podemos calcular la "edad modelo" de una roca; es decir, el tiempo transcurrido desde que una roca cortical se separó del reservorio representado por CHUR. Teniendo en cuenta que si la roca deriva de CHUR, en el momento de formación del magma, ha de cumplirse que;

$$(^{143}Nd/^{144}Nd)^{t}_{CHUR} = (^{143}Nd/^{144}Nd)^{t}_{R} \qquad [b]$$

Sustituyendo los valores de CHUR y los de la roca en la ecuación de geocronología [a];

$$(^{143}Nd/^{144}Nd)^{t}_{CHUR} = (^{143}Nd/^{144}Nd)^{0}_{CHUR} - (^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{CHUR} \times (e^{\lambda t}-1)$$

$$(^{143}Nd/^{144}Nd)^{t}_{R} = (^{143}Nd/^{144}Nd)^{0}_{R} - (^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{R} \times (e^{\lambda t} - 1)$$

Igualando las ecuaciones anteriores para cumplir [b] y resolviendo la ecuación para el tiempo (t) se obtiene:

$$t = 1/\lambda \ln[\ [(^{143}Nd/^{144}Nd)^{m}_{R} - (^{143}Nd/^{144}Nd)^{0}_{CHUR} / (^{147}Sm/^{144}Nd)^{m}_{R} - (^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{CHUR}\ ] + 1\ ]$$

En la que m y R se refieren a las relaciones actuales medidas en la roca problema, y 0 y CHUR a las relaciones actuales del reservorio uniforme.

Del mismo modo se puede calcular la edad de diferenciación o la edad de separación del Nd respecto al manto empobrecido (*Depleted Mantle,* DM):

$$t = 1/\lambda \ln[\ [(^{143}Nd/^{144}Nd)^{m}_{R} - (^{143}Nd/^{144}Nd)^{0}_{DM} / (^{147}Sm/^{144}Nd)^{m}_{R} - (^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{DM}\ ] + 1\ ]$$

Donde m y R se refieren a las relaciones actuales medidas en la roca problema, y $(^{143}Nd/^{144}Nd)^{0}_{DM}$ y $^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{DM}$ son las relaciones actuales del manto empobrecido 0.51309 y 0.2128 respectivamente (Schaaf et al., 1994).

La edades así calculadas son las "edades modelo" respecto a CHUR y a DM que solo tendrán sentido si la roca no ha sufrido modificaciones posteriores a su formación. Las relaciones Sm/Nd son muy estables frente al metamorfismo y la alteración y se mantienen incluso tras el paso de la roca por el ciclo sedimentario. Esta propiedad deriva de la similitud geoquímica existente entre Sm y Nd y permite que, en general, las edades modelo puedan asimilarse al "tiempo de residencia" en la corteza de las rocas consideradas.

Las relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ de los océanos han ido cambiando a lo largo de la historia geológica, pero el rango de variación no es superior al que presentan los océanos actuales, que muestran una gran heterogeneidad, tanto de un océano a otro como en distintas zonas de un mismo océano. Esto indica que las relaciones isotópicas y la concentración de Nd en el agua están mayoritariamente controladas por la naturaleza petrológica de los continentes, y en menor medida por la interacción con las rocas volcánicas de las cuencas oceánicas.

Las relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ del agua marina varían entre 0.51190 y 0.51260 (MORB varía entre 0.51280 y 0.51340), y son más bajas en el Océano Atlántico que en el Pacífico. Esto es consistente con las rocas que bordean ambas cuencas: en el caso del Atlántico son viejos cratones con bajas relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$. El Océano Pacífico, por el contrario, está rodeado de áreas de subducción, que dan lugar a vulcanismo con elevadas relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$.

La concentración de Sm y Nd en el agua es extremadamente baja, y su tiempo de residencia en el océano es muy corto. Así pues, las aguas oceánicas no tienen tiempo suficiente para homogeneizar el contenido y las relaciones isotópicas de Nd.

8.1.5. Introducción a la geoquímica isotópica de Sr.

Los isótopos de Sr que existen en la naturaleza son cuatro: ^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr y ^{88}Sr. De los cuales sólo el ^{87}Sr es radiogénico y procede de la desintegración de ^{87}Rb mediante la emisión de radiación β, de acuerdo a la reacción:

$$^{87}Rb \rightarrow {}^{87}Sr + \beta^{-} + \nu^{-} + Q$$

La variación del Sr radiogénico es muy pequeña debido a que el ^{87}Rb es un elemento escaso y su vida media es muy alta ($\sim 5x10^{10}$), y se expresa mediante la relación $^{87}Sr/^{86}Sr$, que es función del ^{87}Sr presente en el momento de la cristalización y de la cantidad de ^{87}Sr generado por desintegración radiactiva de ^{87}Rb.

$$^{87}Sr = {}^{87}Sr_0 + {}^{87}Rb \times (e^{\lambda t} - 1)$$

En la que $^{87}Sr_0$ es el estroncio inicial, λ es la constante de desintegración del ^{87}Rb ($1.42x10^{-11}$ años^{-1}) y t el tiempo transcurrido desde la cristalización.

La importancia de la utilización del sistema Rb-Sr en geología reside en el hecho de que permite realizar dataciones absolutas y es un buen indicador de los procesos geológicos acaecidos en minerales

con estroncio y, como se ha indicado anteriormente, en rocas intermedias o ácidas. El Rb se comporta de forma muy incompatible durante la fusión y cristalización, aunque es muy soluble en fluidos acuosos. El Sr se comporta como un elemento moderadamente incompatible durante la fusión y cristalización en sistemas máficos, pero puede ser compatible en rocas félsicas y es bastante soluble en fluidos acuosos. Es por ello que los procesos ígneos (fusión y cristalización) separan fácilmente el Rb del Sr.

La evolución isotópica del Sr en la Tierra es complicada ya que la dinámica global del planeta está continuamente destruyendo rocas y formando nuevas, derivadas de otras anteriores. Las rocas ígneas guardan evidencias de estos procesos geológicos mediante su relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ inicial, que preserva la historia previa del Sr antes de su incorporación a la roca actual. El estudio de la desintegración Rb-Sr en rocas ígneas nos permite conocer la historia del Sr y su edad.

El poder geocronológico del par Rb-Sr fue introducido por Gast (1960) quien asimiló la razón $^{87}Sr/^{86}Sr$ de los meteoritos pobres en rubidio al valor primitivo del manto terrestre (0.69897±0.00003; Faure, 1986), basándose en que todo el ^{87}Sr podía considerarse original debido a las escasez de rubidio. Este hecho nos permite determinar la fuente de Sr en aquellos minerales con cantidades despreciables de Rb mediante la comparación de sus relaciones isotópicas con las de la roca encajante.

La datación Sr-Rb en rocas ígneas se lleva a cabo mediante el método de la isócrona de forma análoga al sistema Sm-Nd utilizando la ecuación general de geocronología [a]:

$$^{87}Sr/^{86}Sr = (^{87}Sr/^{86}Sr)_i + ^{87}Rb/^{86}Sr\ (e^{\lambda t} - 1)$$

Esta ecuación representa una recta con valores de x $^{87}Rb/^{86}Sr$ y de y $^{87}Sr/^{86}Sr$, en la que λ es la constante de desintegración del ^{87}Rb ($1.42x10^{-11}$ años^{-1}), t el tiempo y $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ la relación inicial de$^{87}Sr/^{86}Sr$, y se resuelve gráficamente (Fig.8.1.14). La relación $^{87}Rb/^{86}Sr$ actual de la roca se calcula a partir de las concentraciones de Rb y Sr de la misma:

$$^{87}Rb/^{86}Sr = ([Rb]/[Sr]) \times (ab.^{87}Rb/ab.^{86}Sr) \times (\%\ at.Sr/\%\ at.Rb)$$

En la que [Rb] y [Sr] son las concentraciones de Rb y Sr, $ab.^{87}Sm$ y $ab.^{86}Sr$ son las abundancias de ^{87}Sm y ^{86}Sr y % at. la masa atómica de cada isótopo. La abundancia de ^{86}Sr depende de la abundancia de ^{87}Sr y se calcula de acuerdo con Vanhaecke (1999):

$$ab.^{86}Sr = 1/(9.432 + ^{87}Sr/^{86}Sr)$$

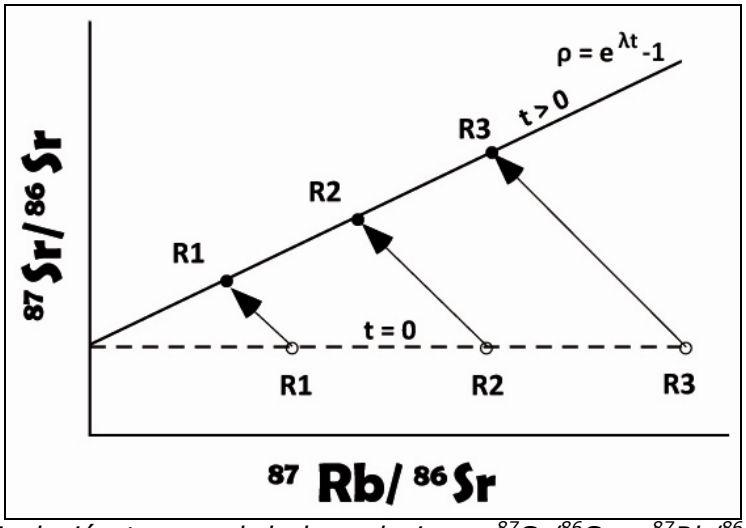


Fig. 8.1.14. Evolución temporal de las relaciones $^{87}Sr/^{86}Sr$ y $^{87}Rb/^{86}Sr$ de una roca que cristalizó a partir de un magma hace t m.a. (adaptada de Faure, 1986).

Numerosos estudios isotópicos (Moorbath et al., 1975; Hurst et al., 1975; Barton, 1975) evidencian el enriquecimiento en Rb de las rocas graníticas formadas en los estadios iniciales de la historia de la Tierra lo que resulta en un enriquecimiento de la corteza continental en ^{87}Sr radiogénico frente al manto superior. A pesar de la variedad de procesos geológicos sufridos en la corteza continental (magmatismo, metamorfismo, transporte, depósito, diagénesis,...) esta diferencia es siempre importante y permite diferenciar el Sr que ha residido en la corteza continental, por su elevado valor $^{87}Sr/^{86}Sr$, del originado en el manto superior (Faure y Hurley, 1963), en rocas sedimentarias e ígneas.

La composición isotópica de Sr de las rocas volcánicas proporciona información de las fuentes a partir de las cuales los magmas han sido originados y acerca de los procesos por los cuales las composiciones químicas e isotópicas han sido modificadas. Las composiciones químicas y relaciones $^{87}Sr/^{86}Sr$ varían considerablemente de unas zonas de la dinámica cortical terrestre a otras pero tienden a exhibir patrones característicos que reflejan las diferentes fuentes de magma (Fig.8.1.15).

La composición isotópica de Sr de las rocas sedimentarias depende de la circulación del mismo por la hidrosfera y de la relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ de las rocas que interactúan con los fluidos en o cerca de la superficie de la Tierra. El Sr en solución es isotópicamente homogeneizado por mezcla durante el transporte hasta que se deposita en océanos o cuencas sedimentarias.

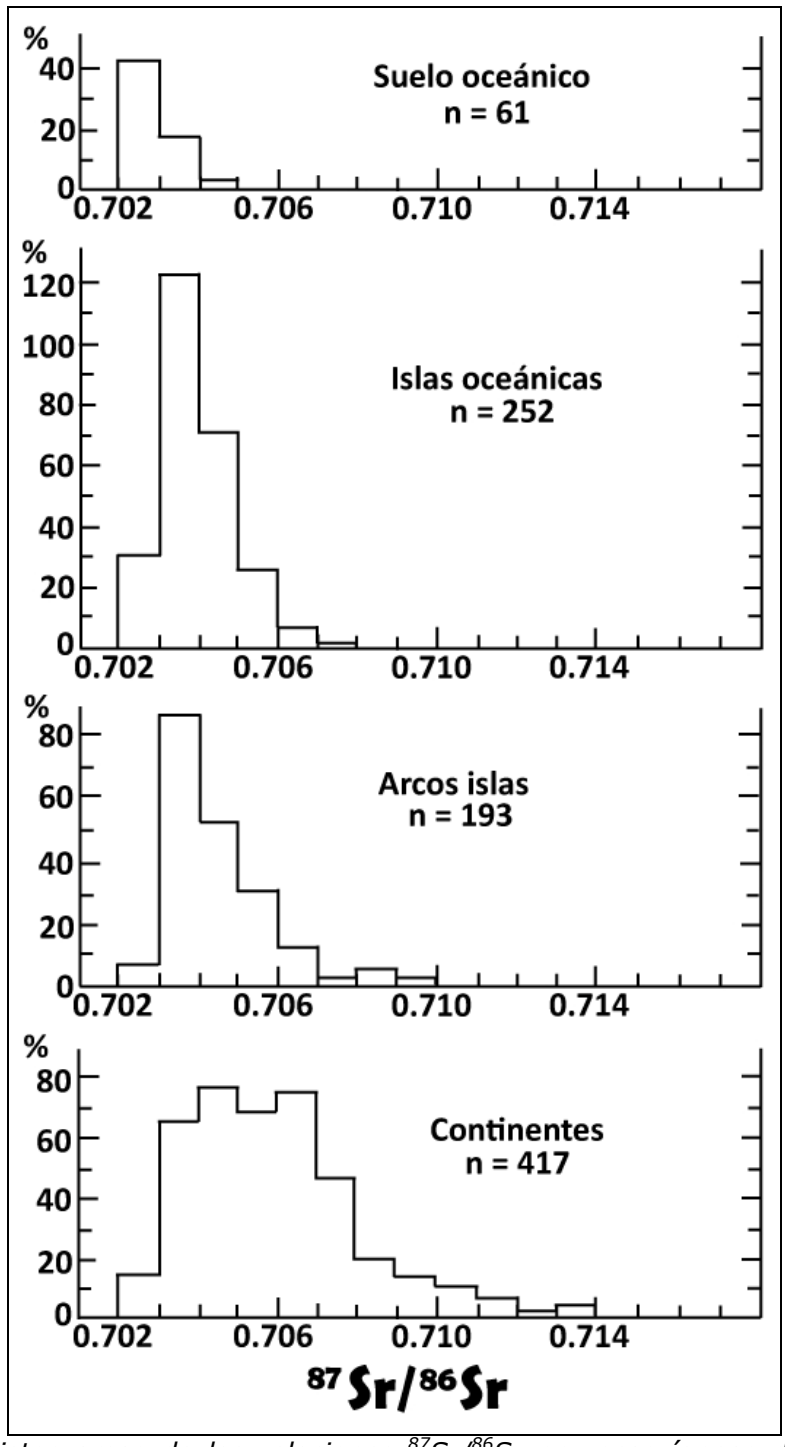


Fig.8.1.15. Histogramas de las relaciones $^{87}Sr/^{86}Sr$ en rocas ígneas de diferentes ambientes geológicos (Faure, 1986).

La cristalización de los minerales en estas rocas se ha podido producir en equilibrio con el agua del mar, de forma que la composición isotópica del Sr en el mineral sería muy próxima a la del agua del mar coetánea al tiempo de cristalización, o haberse originado por interacción con las rocas de caja de forma que habría que considerar el contenido en Rb, Sr y Ba de las mismas.

La composición isotópica de Sr de los océanos es bastante constante y solo puede modificarse por actividad hidrotermal submarina, aportes de aguas continentales y disolución submarina de sedimentos carbonatados. El valor medio actual se sitúa en torno a 0.709198±0.00002 (De Paolo e Ingram, 1985) y ha seguido una evolución a lo largo de la historia de la Tierra, deducida en base al estudio de carbonatos, evaporitas y fosfatos por diversos autores. Así, Burke et al. (1982) representaron la curva de evolución del Sr en agua marina (Fig.8.1.16). El valor medio del Sr del agua marina jurásica, edad de formación de las rocas volcánicas de la serie Lemaire y del depósito de Arroyo Rojo, es de 0.7068.

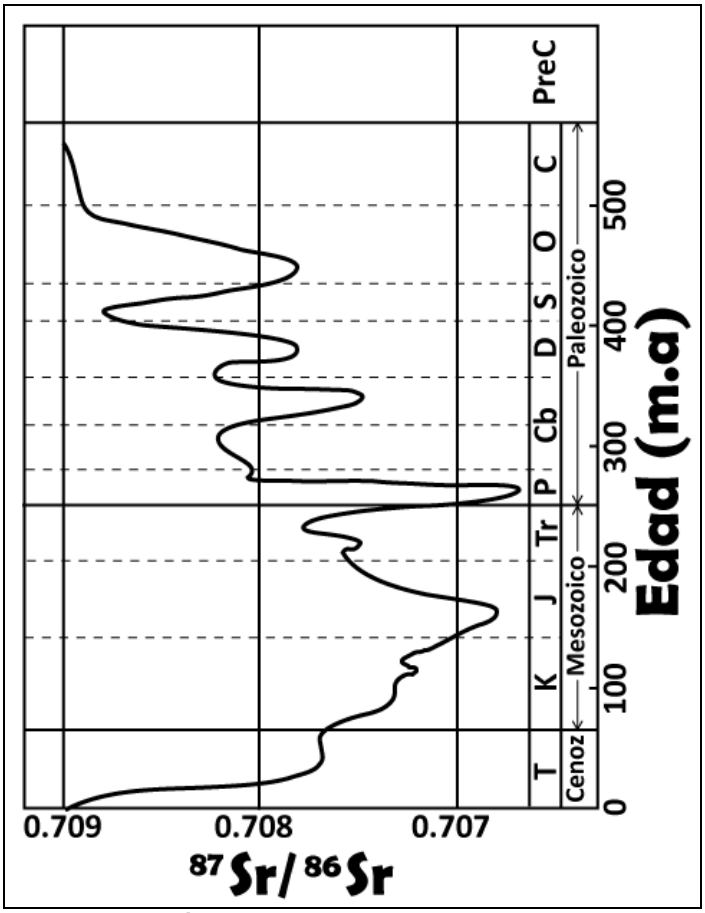


Fig.8.1.16. Curva de evolución del agua marina para el Fanerozoico de Faure (1986), basada en los datos de Burke et al. (1982) y Palmer (1983).

La composición isotópica y concentración de Sr de los sedimentos marinos está controlada por dos tipos de componentes; autigénicos (carbonatos, silicatos, óxidos…) cuya relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ es la misma que la del agua marina a partir de la cual precipitaron y alogénicos, que han sido transportados como partículas detríticas en el fondo de los océanos. La mayor parte del Sr aportado por los componentes autigénicos proviene del carbonato, mientras que la composición isotópica de las partículas minerales alogénicas depende de su edad y

relaciones Rb/Sr y no sufre modificaciones importantes durante el transporte y depósito.

Los componentes alogénicos tienen dos fuentes de aporte de Sr: la meteorización de rocas ígneas jóvenes y depósito de ceniza volcánica, y la meteorización de rocas siálicas de áreas continentales. Las primeras tienen unas relaciones $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0.704 ± 0.002, y las segundas de 0.720 ± 0.005 (Faure, 1986). La composición isotópica de los componentes alogénicos depende pues de las proporciones relativas de las fracciones volcanogénicas y siálicas que contenga.

8.1.6. Aplicación de la geoquímica isotópica de Nd y Sr al estudio de rocas ígneas.

El estudio conjunto de las composiciones isotópicas de Nd y Sr en rocas ígneas, permite conocer el origen de las mismas a lo largo de dorsales oceánicas, islas oceánicas, continentes y zonas de subducción. La proyección de las relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ frente a $^{87}Sr/^{86}Sr$ correspondientes a los basaltos de dorsal (MORB) y determinadas islas oceánicas (OIB) muestra una importante correlación entre ambos parámetros, disponiéndose en una línea recta de pendiente negativa (*mantle array*) (Fig. 8.1.17).

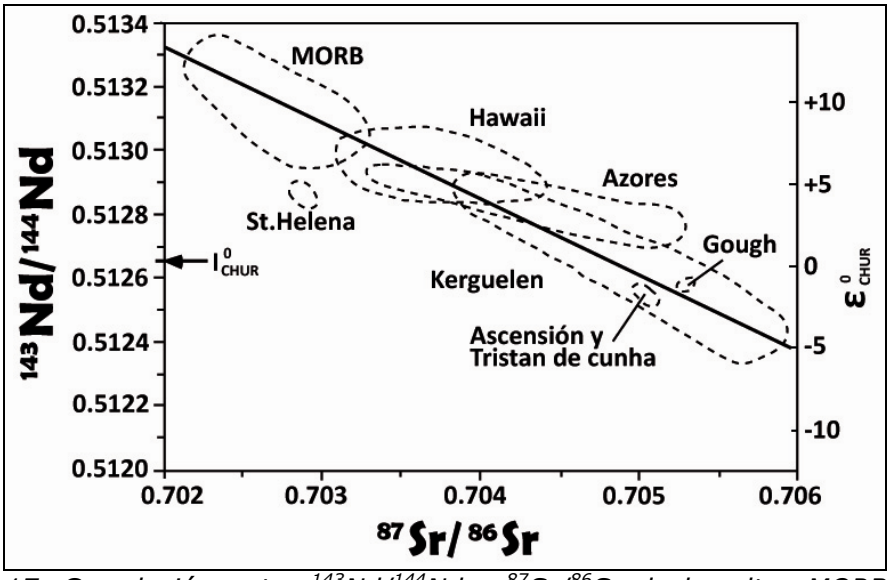


Fig.8.1.17. Correlación entre $^{143}Nd/^{144}Nd$ y $^{87}Sr/^{86}Sr$ de basaltos MORB y de islas oceánicas (OIB) seleccionados (Faure, 1986).

La hipótesis más aceptada es que el *mantle array*, observado en MORB y OIB no contaminados, refleja características geoquímicas propias del manto superior, del que dichos basaltos proceden, de tal forma que Rb/Sr y Sm/Nd se habrían fraccionado de modo coherente durante la diferenciación y evolución del manto.

De acuerdo a esta hipótesis, el uso de esta correlación permite calcular las relaciones $^{87}Rb/^{86}Sr$ y $^{87}Sr/^{86}Sr$ del conjunto de la Tierra que serían compatibles con los valores de $^{143}Nd/^{144}Nd$ en función de la posición de la recta de ajuste a los datos analíticos. Para un valor de $^{143}Nd/^{144}Nd$ = 0.512638 (CHUR actual), se obtiene una relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ que varía entre 0.7045 y 0.7055. Si la recta de ajuste se traza únicamente a través de los datos correspondientes a MORB, la relación calculada para el conjunto de la Tierra es $^{87}Sr/^{86}Sr$=0.7045. Para una edad de la Tierra de 4600 m.a., y asumiendo la relación primordial de $^{87}Sr/^{86}Sr$=0.69899 (BABI: *Basaltic Achondrite Best Initial ratio*; Papanastassiou y Wasserburg, 1969), podemos calcular la relación actual $^{87}Rb/^{86}Sr$ en el conjunto de la Tierra, a la que corresponde un valor de 0.0816. Dado que este valor es sensiblemente más bajo que el obtenido por análisis de condritos, las relaciones isotópicas de Sr en el manto no pueden ser modelizadas según CHUR, lo cual obliga a definir UR (*Uniform Reservoir*) como un reservorio uniforme, que representaría el conjunto de la Tierra y tendría los valores anteriormente indicados.

La relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ así obtenida ha sido utilizada para definir, por analogía con εNd el parámetro εSr, para los valores medidos en la actualidad:

$$\varepsilon^0_{Sr} = [(^{87}Sr/^{86}Sr)^m_R / (^{87}Sr/^{86}Sr)^0_{UR} - 1] \times 10^4$$

Si lo referimos a cualquier tiempo, t, en el pasado geológico:

$$\varepsilon^t_{Sr} = [(^{87}Sr/^{86}Sr)^i_R / (^{87}Sr/^{86}Sr)^t_{UR} - 1] \times 10^4$$

Donde m es el valor medido en la actualidad, 0 y t indican los valores, en la actualidad y a tiempo t, e i sería la relación inicial en la roca. Los subíndices R y UR indican respectivamente la roca problema y el reservorio uniforme. Para calcular la relación $(^{87}Sr/^{86}Sr)^t_{UR}$ de forma análoga a la ecuación del Nd para CHUR:

$$(^{87}Sr/^{86}Sr)^t_{UR} = (^{87}Sr/^{86}Sr)^0_{UR} - (^{87}Rb/^{86}Sr)^0_{UR} \times (e^{\lambda t}-1)$$

En la que $(^{87}Rb/^{86}Sr)^0_{UR}$ es el valor anteriormente calculado (0.0816), $(^{87}Sr/^{86}Sr)^0_{UR}$ es el valor actual del reservorio uniforme (0.7045) y λ es la constante de desintegración del ^{87}Rb (1.42×10^{-11} años^{-1}).

Las relaciones isotópicas de Sr y Nd de los MORB indican que estos basaltos derivan de un protolito con relaciones Sm/Nd más altas y Rb/Sr más bajas que el reservorio uniforme (Fig.8.1.17 y 8.1.19). Las regiones del manto con estas características corresponden a materiales "empobrecidos" en elementos LIL (*large-*

ion litophile elements). Si consideramos los OIB, existen basaltos de ciertas islas oceánicas con una composición isotópica tal que requieren la existencia en el manto de zonas con Sm/Nd más bajo y Rb/Sr más altos que los inferidos para el reservorio uniforme representativo del conjunto de la Tierra. A estas regiones del manto se las conoce como "manto enriquecido" en elementos LIL.

Las islas oceánicas tienen relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ más bajas y $^{87}Sr/^{86}Sr$ más altas que MORB, pero siempre variables (Fig.8.1.19). Un material que se caracteriza por tener $^{143}Nd/^{144}Nd$ más bajo que CHUR y $^{87}Sr/^{86}Sr$ más alto que UR es la corteza. Sería pues factible que la corteza, oceánica o continental, al subducir, pueda haber fundido en los niveles apropiados del manto superior, y su composición isotópica haber contribuido a las características actualmente observadas en las rocas de la corteza oceánica.

La proyección de las relaciones correspondientes a basaltos continentales en un diagrama $^{143}Nd/^{144}Nd$ - $^{87}Sr/^{86}Sr$ (o εNd frente a εSr) muestran una gran dispersión y para facilitar su estudio se divide el diagrama en cuatro cuadrantes (I, II, III y IV), utilizando los valores de εNd=0 y εSr=0 (Fig. 8.1.18).

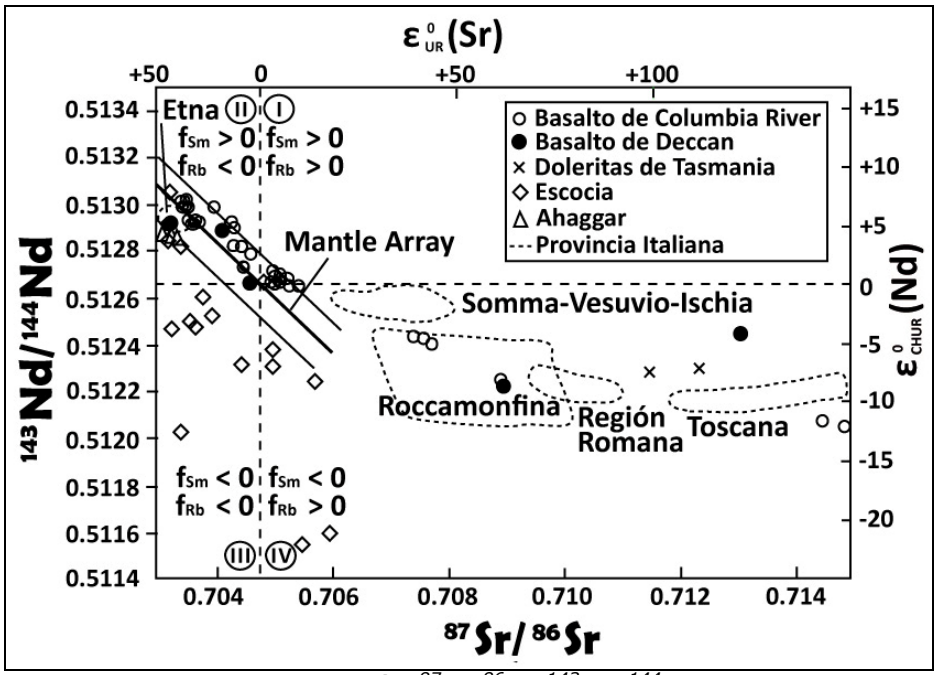


Fig.8.1.18. Diagrama de correlación $^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{143}Nd/^{144}Nd$ (y sus equivalentes εNd frente a εSr) para basaltos continentales en el que están definidos los cuatro cuadrantes (Faure, 1986).

Las rocas que proyectan en el cuadrante I derivan de protolitos cuyas relaciones Sm/Nd y Rb/Sr son más elevadas que los correspondientes valores en CHUR y UR. Las diferencias serán tanto más elevadas cuanto mayor sea el enriquecimiento en Sm y Rb, y

mayor sea la edad del protolito. El factor de enriquecimiento, f, relativo a los modelos de referencia, se define como:

$$f_{Sm} = [(^{147}Sm/^{144}Nd)/(\ ^{147}Sm/^{144}Nd)^{0}_{CHUR}] - 1$$

$$f_{Rb} = [(^{87}Rb/^{86}Sr)/(\ ^{87}Rb/^{86}Sr)^{0}_{UR}] - 1$$

Valores de f positivos indican relaciones Sm/Nd o Rb/Sr más elevadas que los respectivos materiales de referencia, y negativos lo contrario.

Los protolitos de las rocas que proyectan en el cuadrante I tienen $f_{Sm}>0$ y $f_{Rb}>0$. La gran mayoría de las rocas del *mantle array* se proyectan en el cuadrante II. Los protolitos de estas rocas tienen $f_{Sm}>0$ y $f_{Rb}<0$, características que corresponden a sólidos residuales resultado de la extracción de fundidos generados por fusión parcial de un manto indiferenciado. El cuadrante III se caracteriza por $f_{Sm}<0$ y $f_{Rb}<0$, lo cual implica relaciones Sm/Nd y Rb/Sr más bajas que los modelos de referencia y entra en conflicto con las características geoquímicas de Sm y Rb, como en el caso del cuadrante I, por lo que pocas rocas se proyectan en ellos.

En el cuadrante IV caracterizado por $f_{Sm}<0$ y $f_{Rb}>0$ proyectan rocas que derivan de protolitos enriquecidos en Rb y empobrecidos en Sm, que han permanecido aislados intervalos de tiempo suficientemente largos como para permitirles desarrollar composiciones isotópicas distintas. Otra posibilidad es que estas rocas se hayan formado por contaminación de magmas derivados de los sólidos residuales dejados tras la extracción, correspondientes al segundo cuadrante, con Nd y Sr derivado de rocas ígneas y metamórficas de la corteza continental (Faure, 1986). Las rocas continentales están enriquecidas en Rb y empobrecidas en Sm, tal como corresponde a los productos finales de la diferenciación geoquímica del manto.

Las relaciones isotópicas de Sr y Nd de las rocas correspondientes a arcos de islas y márgenes continentales se proyectan en los cuadrantes II y IV (Fig. 8.1.19). Estas rocas derivan de magmas producidos en zonas de subducción, resultado de la fusión parcial y mezcla, en distintas proporciones, de corteza oceánica alterada hidrotermalmente, sedimentos oceánicos, porción del manto por encima de la placa que subduce y rocas de corteza continental. En general, los valores correspondientes a los arcos de islas proyectan en las proximidades del *mantle array* y tienen relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ más bajas y $^{87}Sr/^{86}Sr$ más altas que MORB, lo cual excluye la posibilidad de que estas rocas procedan únicamente de la fusión de

un material tipo MORB y debe existir algún componente adicional en la formación del magma a partir del cual estas rocas cristalizaron.

Las relaciones isotópicas de Sr y Nd de las rocas detríticas responden no solo a su propia historia como roca sedimentaria, sino también a las relaciones propias del material del que proceden. Todas las rocas sedimentarias proyectan en el cuadrante IV en el diagrama de correlación $^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{143}Nd/^{144}Nd$.

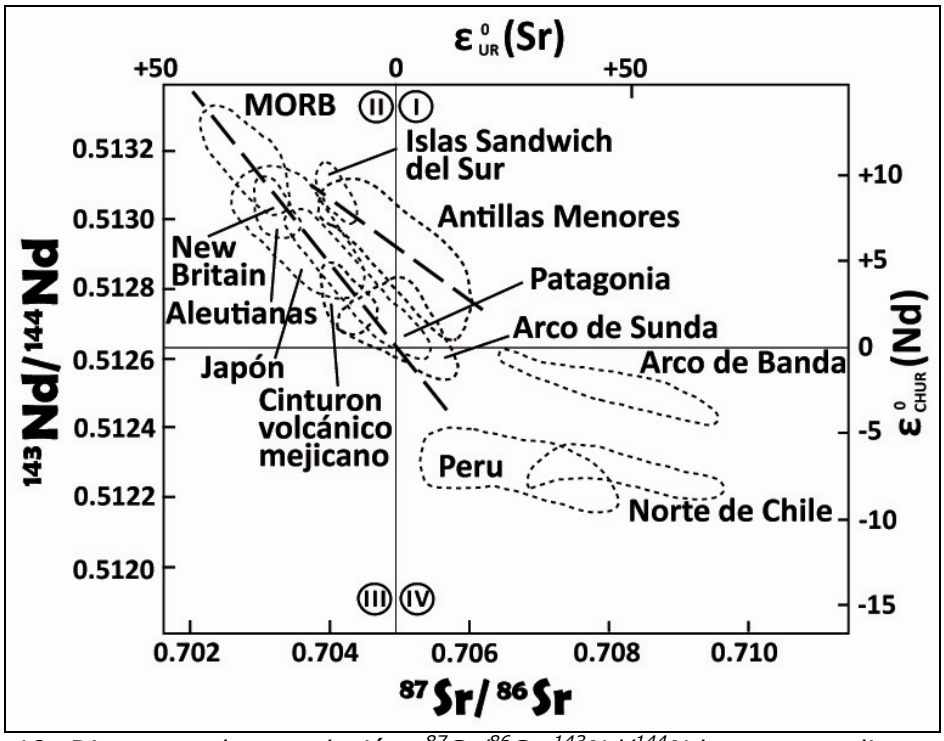


Fig.8.1.19. Diagrama de correlación $^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{143}Nd/^{144}Nd$ correspondiente a rocas volcánicas de arcos de islas y márgenes continentales activos. Los datos de las Antillas Menores definen un recta de regresión propia con una pendiente distinta a la de MORB, a pesar de tratarse de OIBs (Faure, 1986).

8.2 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL AZUFRE

La realización de 39 análisis isotópicos puntuales mediante laser cubre el amplio espectro textural de las facies más representativas del depósito de Arroyo Rojo: masiva, semimasiva y diseminada. Los valores de $\delta^{34}S_{CDT}$ muestran una amplia variabilidad, fluctuando entre -27.5 ‰ y 2.6 ‰, con un valor medio de -7.4 ‰, correspondiendo los valores más negativos (-27.5 ‰) a la pirrotita masiva presente a gran profundidad en el sondeo AR6 (ver Descripción del cuerpo mineralizado; Capítulo 6; Apartado 6.3).

En general, los valores más negativos corresponden a las muestras diseminadas (-21.7‰ a -2.0 ‰), y los valores más altos a

muestras masivas (-12.1‰ a 2.6 ‰), estando los valores intermedios en muestras semimasivas (-27.5‰ a 1.3 ‰) (Fig.8.2.1). Sin embargo, más de la mitad de ellos se sitúan en el estrecho rango de -4‰ a 2.6 ‰, especialmente las muestras de calcopirita, esfalerita y pirita masivas y semimasivas (Fig.8.2.1 y Fig.8.2.2.A).

Esta distribución de los valores $\delta^{34}S_{CDT}$ se aleja bastante de la observada en otros depósitos VMS, que guardan una intima relación con el agua marina contemporánea, como los depósitos de Kuroko, que presentan valores ampliamente positivos y una mínima variabilidad (Kajiwara, 1971; Ohmoto, et al., 1983; Urabe y Marumo, 1991), los depósitos de Woodlawn (Ayres et al., 1979) y Mt. Morgan (Eadingtong et al., 1974), o los de Bathurst Mining Camp o BMC (Goodfellow y McCutcheon, 2003) también con valores positivos (Fig.8.1.1), y es más próxima a los valores observados en los depósitos de la FPI (Velasco, 1998; Tornos, 2006), que presentan también una amplia variabilidad.

Esta diferencia puede deberse a la diferente edad de formación y valor de $\delta^{34}S_{CDT}$ del sulfato de agua marina, aunque es más que probable que indique una mayor variabilidad en el origen del azufre o en el mecanismo de depósito que dio lugar al yacimiento.

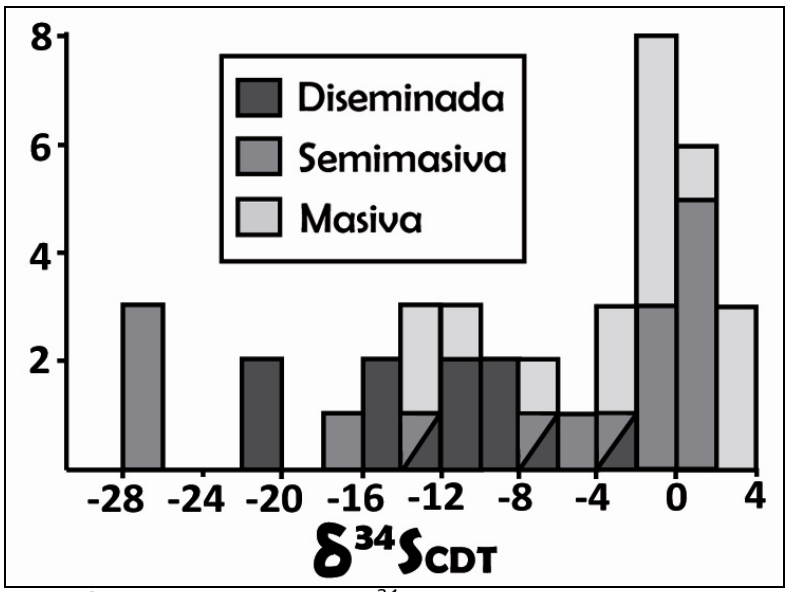


Fig.8.2.1. Distribución de los valores $\delta^{34}S_{CDT}$ en muestras de facies masivas, semimasivas y diseminadas del depósito.

La distribución de los valores $\delta^{34}S_{CDT}$ de Arroyo Rojo en profundidad muestra valores más negativos en la mineralización diseminada a techo y muro del cuerpo masivo, que presenta valores más pesados (Fig.8.2.2.A). Esta distribución es inversa a la observada en otros depósitos VMS en los que, en general, se

observan valores más positivos en las zonas diseminadas del stockwork y valores más negativos en la zona masiva, como ocurre en la gran mayoría de los depósitos australianos (Large, 1992) o los canadienses de BMC (Solomon, 2008) y en algunos de la Faja Pirítica (FPI) como Tharsis, Aznalcóllar, Concepción, San Telmo, San Miguel o Peña del Hierro (Tornos et al., 1998; Velasco et al., 1998; Sánchez-España, 2000; Tornos, 2006). Este enriquecimiento ha sido interpretado en los dos primeros casos como reflejo de la composición primaria del fluido, que se ha ido fraccionando como consecuencia de la entrada progresiva de agua del mar en las zonas más superficiales donde tiene lugar el depósito de los sulfuros masivos (Green et al., 1981; Gemell y Large, 1992; Solomon, 1988). En la FPI, se han postulado diferentes hipótesis para explicar esta distribución: reducción inorgánica hidrotermal a alta temperatura, o acompañada de lixiviación de S de las rocas volcánicas y sedimentarias que los fluidos atraviesan, azufre procedente de fluidos magmáticos o juveniles, o mezclas de ellos y agua marina en diferentes proporciones (Arnold et al., 1977; Kase et al., 1990; Yamamoto et al., 1993; Almodóvar et al., 1998; Tornos et al., 1998; Tornos, 2006).

En Arroyo Rojo, la diferencia entre estos dos tipos de mineralización no es muy acusada y la ausencia de zonas de alimentación de tipo stockwork, y su clasificación como un posible depósito *brine pool*, pueden explicar la distribución inversa de los valores de $\delta^{34}S_{CDT}$. Valores más ligeros en las zonas de stockwork y diferencias menores entre los valores de $\delta^{34}S$ de éstas y las zonas masivas han sido observados también en otros depósitos *brine pool* como el de Feitais en la FPI (Inverno et al., 2008), Hellyer y Rosebery en Tasmania (Solomon y Gaspar, 2001; Solomon et al., 2004) o el de Rammelsberg en Alemania, considerado análogo del único depósito *brine pool* encontrado en la actualidad (Mueller, 2008).

En Arroyo Rojo, al igual que ocurre en otros depósitos en los que es muy amplio el rango de valores de $\delta^{34}S$, como en la FPI, la pirita es el mineral que muestra una mayor variabilidad del valor $\delta^{34}S$, seguida de esfalerita y calcopirita (Fig.8.2.2.B).

El valor de $\delta^{34}S_{CDT}$ del agua marina para la edad de formación de la serie volcánica de Lemaire, 145±1.5 m.a. (Calderón et al., 2007), es 16.8 ‰ según Claypool (1980). De acuerdo con Sangster (1968) y Huston (1999), la mayoría de los valores isotópicos de Arroyo Rojo se situarían fuera del rango esperado para depósitos VMS con un aporte importante de agua marina como fuente de S ($\delta^{34}S_{CDT}$ entre -3.2 y 1.8), con un valor medio de $\delta^{34}S_{CDT}$ en torno a un 24.2 ‰ más ligero que los valores del agua marina existentes en el tiempo de su formación (Jurásico Medio) (Fig.8.2.3).

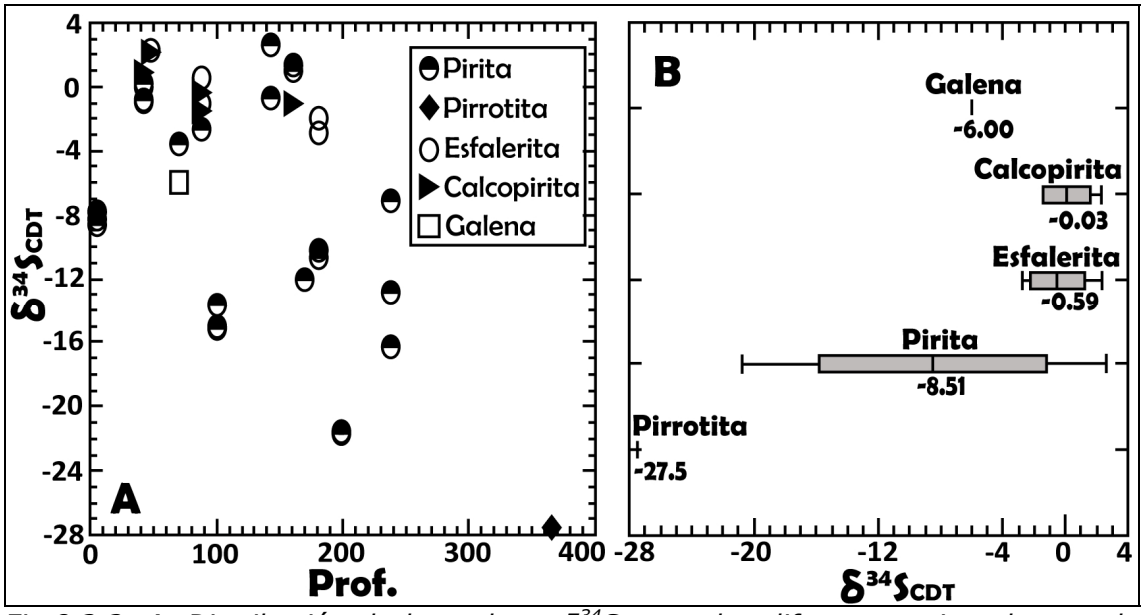


Fig.8.2.2. A. Distribución de los valores $\delta^{34}S_{CDT}$ en los diferentes minerales con la profundidad. B. Distribución de los valores medios, máximos, mínimos y desviación estándar de $\delta^{34}S_{CDT}$ en los diferentes minerales.

Según Ohmoto y Rye (1979), los valores más negativos observados en el depósito de Arroyo Rojo corresponderían con un origen por reducción bacteriogénica de sulfato marino, en ambientes marinos de abiertos (medio euxínico) a algo restringidos o cerrados, mientras que los valores más pesados parecen indicar un origen por reducción inorgánica probablemente a altas temperaturas (Fig.8.2.3). Estos últimos sí que presentan un rango dentro del esperado para los depósitos de sulfuros relacionados con el sulfato de agua marina coetáneo.

Las variaciones observadas con anterioridad (Fig.8.2.2.B) en el valor de $\delta^{34}S_{CDT}$ de los diferentes minerales, reflejan la amplia variabilidad textural de los mismos, máxima para pirita y mínima para galena y pirrotita, fruto de las diferentes etapas de mineralización y transformación que ha sufrido el depósito. La pirita es el mineral que muestra de una forma más coherente estos cambios con valores muy negativos para texturas primarias, como estructuras framboidales y coloformes, y valores algo superiores para granos idiomorfos, fruto de la transformación de los anteriores en la diagénesis y primeras etapas hidrotermales (Fig.8.2.4). Los valores negativos, más próximos a cero, corresponden a texturas de deformación frágil, y los positivos a texturas de deformación dúctil. En muestras masivas que llegaron a sufrir recristalización en zonas de mayor intensidad del metamorfismo, los valores de $\delta^{34}S_{CDT}$ de la pirita alcanzan sus valores más pesados (Fig.8.2.4 y 8.2.5). Esta distribución parece indicar un aumento en el isotopo pesado con la evolución textural y metamórfica del depósito (Fig.8.2.5). Estas

diferencias isotópicas en función de la evolución textural del depósito han sido también observadas en otros depósitos VMS como los de la FPI; Tharsis, Aznalcóllar, Concepción (Velasco et al., 1998), San Telmo, San Miguel y Peña del Hierro (Sánchez-España, 2000; Sánchez-España et al., 2003), y Feitais en Portugal (Inverno et al., 2008).

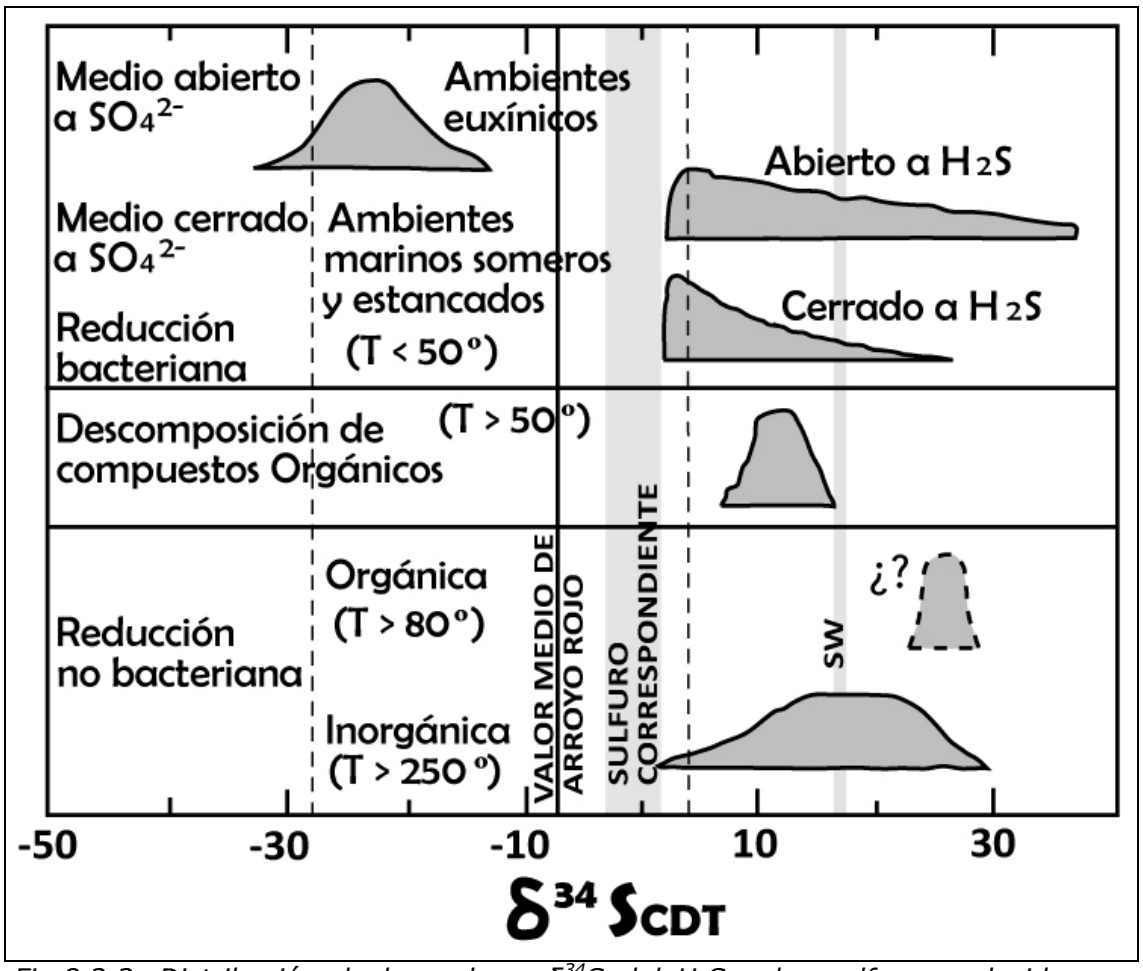


Fig.8.2.3. Distribución de los valores $\delta^{34}S$ del H_2S y los sulfuros reducidos por distintos mecanismos del agua marina con el valor de $\delta^{34}S$ del sulfato de 16.8 ‰ (Jurásico Superior) (Adaptado de Ohmoto y Rye, 1979). Las líneas discontinuas marcan los límites del rango de valores de $\delta^{34}S$ de los sulfuros de Arroyo Rojo, siendo la línea continua el valor medio. Las bandas grises indican el valor de $\delta^{34}S$ del sulfato del agua marina del Jurásico medio (Claypool et al., 1980) y el rango de valores esperado para un depósito de sulfuros masivos relacionado con el agua marina contemporánea según Sangster (1968) y Huston (1999).

Sin embargo, en contra de lo observado en la FPI, en Arroyo Rojo parece haber cierta tendencia a la homogeneización isotópica en las zonas masivas más afectadas por el metamorfismo con desarrollo de texturas de deformación y de recristalización, que viene indicada por una disminución progresiva del rango de variabilidad de los valores $\delta^{34}S_{CDT}$ observados en las texturas primarias hasta valores mínimos en las muestras recristalizadas (-1 a +1 ‰) (Fig.8.2.4 y

8.2.5). A pesar de que Cook y Hoefs (1997) postularon que, bajo condiciones de metamorfismo de esquistos verdes, superiores a las alcanzadas en Arroyo Rojo, los fraccionamientos isotópicos originales tienden a conservarse, se ha observado que conforme aumenta el grado metamórfico aumenta la homogeneización isotópica de acuerdo con lo observado por Sangster (1971). Por otro lado, Crowe et al. (1990) observaron que el grado de reequilibrio de los sulfuros durante el metamorfismo depende entre otros del tamaño del cristal y de si está en contacto físico con otros, de forma que los cristales aislados conservan sus valores $\delta^{34}S_{CDT}$ originales, mientras que los agregados masivos tienden al reequilibrio y homogeneización de sus signaturas isotópicas. Esta podría ser una explicación a la conservación de las signaturas originales en cristales framboidales, coloformes e idiomorfos aislados, mientras que en los sulfuros masivos la tendencia ha sido a la homogeneización. La influencia del metamorfismo en la homogeneización de la signatura isotópica del azufre ha sido observada también en otros depósitos VMS como los de Bathurst Mining Camp (Lusk y Crocket, 1969; Lusk, 1972).

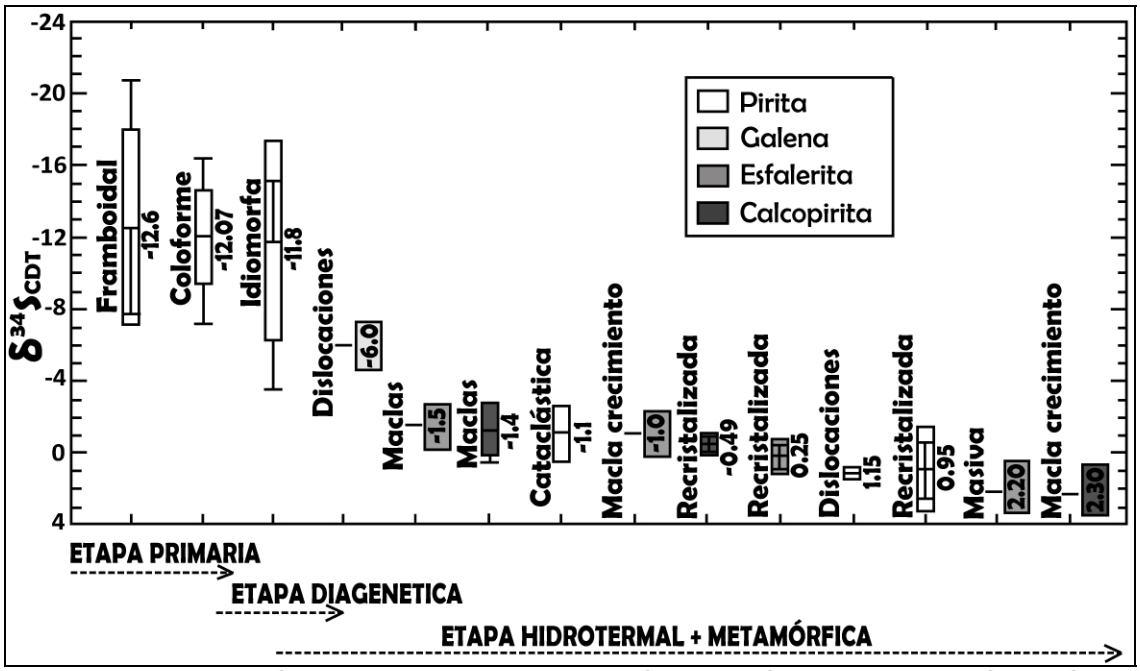


Fig.8.2.4. Distribución de los valores medio, máximo, mínimo y desviación estándar de $\delta^{34}S_{CDT}$ por texturas en los diferentes minerales y su relación con las etapas mineralizadoras.

Suponiendo un equilibrio isotópico entre los diferentes sulfuros de Arroyo Rojo, el valor de $\delta^{34}S$ del fluido (H_2S) que los originó debería ser inferior al de la esfalerita y mayor que el de la galena (Sakai, 1968; Bachinski, 1969), por lo que se situaría en torno a -5 ‰ (Fig.8.2.4). Este valor está en el límite del valor propuesto por Ohmoto y Goldhaber (1997) para un origen magmático (-5 a +5 ‰), sugiriendo una formación de los sulfuros más negativos mediante

reducción bacteriana del sulfato de agua marina en un medio cerrado o parcialmente cerrado al sulfato (Ohmoto, 1986; Yamamoto et al., 1993) (Fig.8.2.3). Esta información confirma que la reducción biogénica del sulfato, y por tanto los estadios primarios de la mineralización han tenido lugar en los poros de la serie volcánica encajante, formada por tobas y brechas con una porosidad importante, mediante la entrada de agua marina subsuperficialmente y su mezcla lenta con el fluido hidrotermal ascendente impidiendo la oxidación del mismo (Ohmoto et al., 1983). La reducción del sulfato de agua marina vía microbiológica o biogénica en un sistema parcial o totalmente cerrado ha sido también propuesta como mecanismo de formación en otros depósitos considerados como *brine pool*, como el de Tharsis (Tornos et al., 2008) o el de Feitais (Inverno et al., 2008) en la FPI. Tornos (2006) considera el grueso de los depósitos de la FPI con tendencia a valores muy negativos formado por reducción biogénica de sulfato marino en medios parcialmente cerrados al sulfato. La reducción biogénica ha sido descrita en numerosos yacimientos VMS a nivel mundial como mecanismo de fijación del sulfuro, como en los depósitos canadienses de Bathurst Mining Camp, New Brunswick (Solomon, 2008) y Brunswick 12 (Goodfellow y Peter, 1996), el estadounidense de Big Mike (Rye et al., 1984), el de Greens Creek en Alaska (Taylor et al., 1999), los australianos de Rosebery y Hellyer (Solomon y Gaspar, 2001; Solomon et al., 2004), o el de Eastern Black Sea en Turquía (Çagatay y Eastoe, 1995).

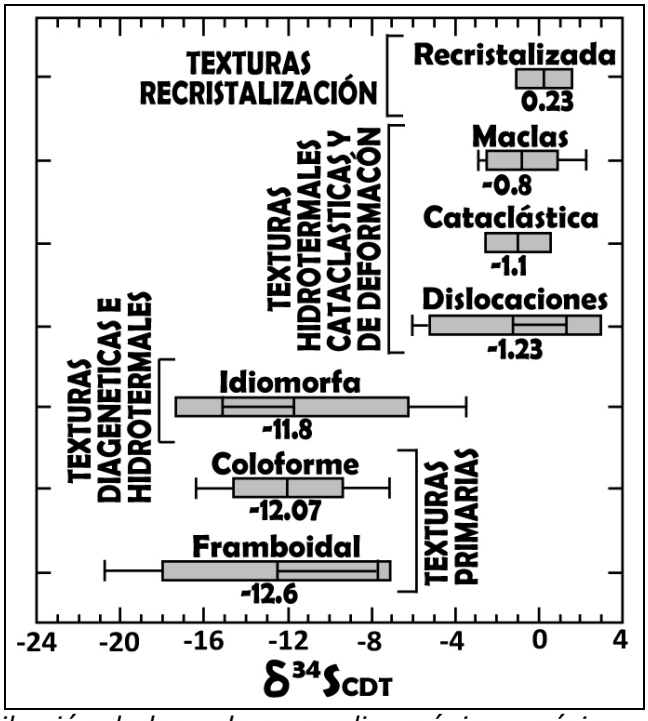


Fig.8.2.5. Distribución de los valores medio, máximo, mínimo y desviación estándar de $\delta^{34}S_{CDT}$ por texturas y su relación con las etapas mineralizadoras y metamórficas.

El origen de los valores de $\delta^{34}S$ más pesados correspondientes a las etapas hidrotermal y metamórfica, descritas en el yacimiento de Arroyo Rojo, no está tan claro y puede representar diferentes fuentes de S. Tres son las hipótesis posibles sobre el origen del S: la más común en depósitos VMS de tipo Kuroko, reducción inorgánica del sulfato de agua marina a altas temperaturas (>250ºC); la misma que para los valores más ligeros, reducción biogénica del sulfato de agua marina; y por último, lixiviación de la serie infrayacente (rocas volcánicas y volcanoclásticas, y rocas sedimentarias).

La posibilidad de que la reducción inorgánica de sulfato se haya realizado a altas temperaturas se ha comprobado dando diferentes valores de temperatura a la ecuación de Ohmoto y Rye (1979) y utilizando los datos de las signaturas isotópicas de S de los diferentes minerales y texturas. En la figura 8.2.6 se muestra como exceptuando la pirita primaria y diagenética (framboidal, coloforme e idiomorfa) el resto de minerales requiere unas temperaturas superiores a 300ºC para producirse la reducción, por lo que parece poco probable que el sulfato de agua marina haya actuado como fuente de azufre de los sulfuros masivos. A pesar de ello, si consideramos esta hipótesis como posible, se necesita un agente reductor que permita obtener H_2S, que puede ser el Fe^{2+} procedente de la alteración de los minerales de las rocas que el agua marina atraviesa (pirita, clorita…) o formarse por la acción del H_2 generado por la ruptura de la materia orgánica (Ohmoto, 1986; Solomon et al., 1988; Huston, 1999). Si hubiera existido suficiente materia orgánica para crear un ambiente reductor, la acción del agua marina circulando por rocas ricas en ésta, hubiera generado la transformación de SO_4^{2-} en H_2S, con idénticos valores de $\delta^{34}S$ que el del sulfato marino (Orr, 1974), y además la oxidación de la misma por efecto del agua marina a CO_3H^- hubiera generado depósito de carbonatos con valores $\delta^{13}C$ ligeros, ya que la oxidación de la materia orgánica no genera fraccionamiento (Hoefs, 1987). La ausencia tanto de restos de materia orgánica como de cantidades importantes de carbonatos, tanto a nivel local como regional, y un valor inferido de $\delta^{34}S$ de H_2S de -5 ‰, un 20 ‰ más ligero que el sulfato de agua marina coetáneo, invalida por completo esta hipótesis. La presencia de abundante pirita diseminada en la serie encajante sería el origen más probable de los agentes reductores (Fe^{2+}), que reaccionarían con el sulfato del agua del mar si se alcanzaran las temperaturas necesarias, según la reacción:

$$SO_4^{2-} + 8\ Fe^{2+} + 10H^+ \rightarrow H_2S + 8\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

Este mecanismo es el más aceptado en la actualidad para el origen de sulfuros con signaturas isotópicas de S más pesadas en

zonas de dorsales (Bluth y Ohmoto, 1988; Petersen et al., 1997), y en muchos depósitos VMS antiguos como San Telmo, San Miguel y Peña del Hierro en la FPI (Sánchez-España, 2000; Velasco et al., 1998)

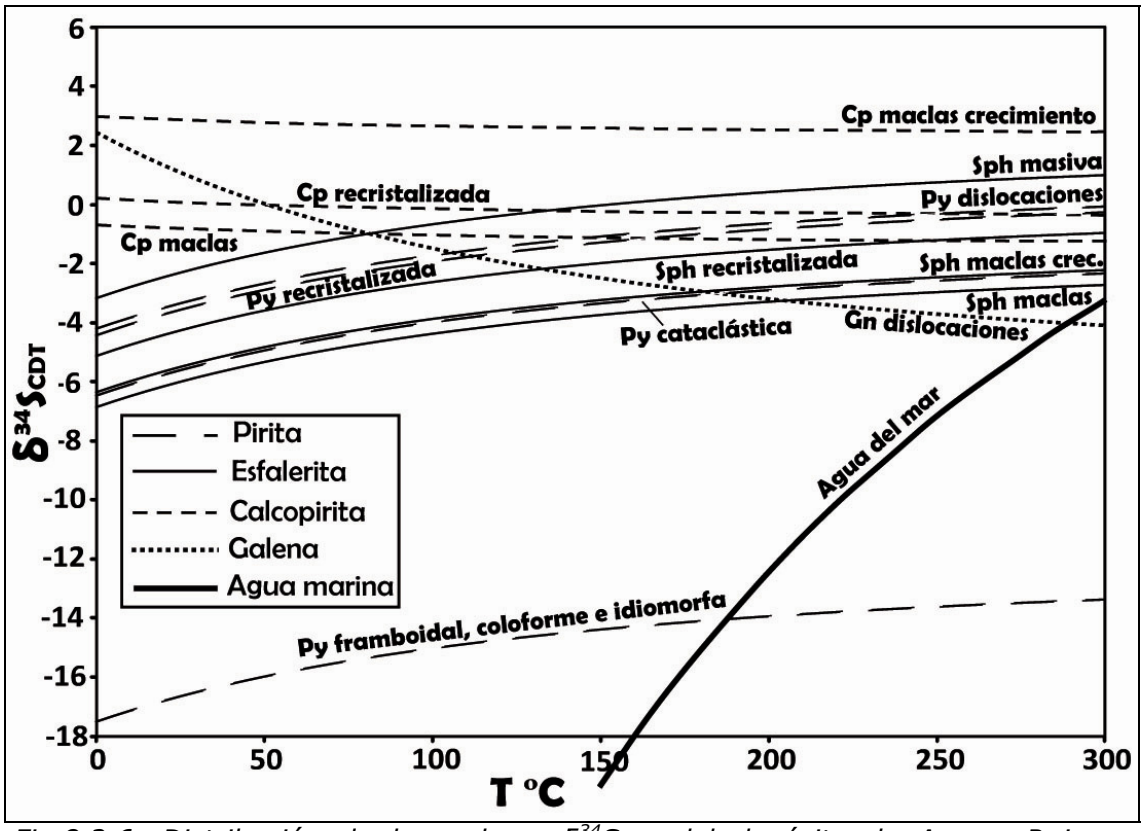


Fig.8.2.6. Distribución de los valores $\delta^{34}S_{CDT}$ del depósito de Arroyo Rojo en función de la temperatura según la ecuación de Ohmoto y Rye (1979).

Un origen común para todo el azufre del depósito por reducción bacteriogénica del sulfato de agua marina es poco probable, puesto que el rango de valores de $\delta^{34}S$ de los sulfuros sería mucho más reducido, y su amplia variabilidad, como se ha comentado anteriormente, es debido a la existencia de más de una fuente de S.

El origen del S por lavado de la series volcánica y/o sedimentaria infrayacentes ha sido descrito en depósitos VMS mundiales, tanto masivos como de zonas de stockwork, en la FPI (Almodóvar et al., 1998; Tornos et al., 1998; Tornos, 2006; Tornos y Heinrich, 2008; Tornos et al., 2008, Inverno et al., 2008), Noranda (Sharman et al., 2010), y en los depósitos australianos de Mount Read Volcanics y Mount Windsor Volcanics (Green et al., 1981; Solomon et al., 1988; Gemell y Large, 1992; Huston et al., 1992; McGoldrick y Large, 1992; Large, 1992)

En Arroyo Rojo, los valores de $\delta^{34}S$ del S extraído químicamente según un método híbrido entre el método de Canfield *et al.* (1986) y

el de Hall *et al.* (1988) (Ver Metodología; Capítulo 4, Apartado 4.2.9) de la porción detrítica de la Formación Lemaire (pizarras y turbiditas) varían entre -9.6 y -0.6 (Fig.8.2.7). Este rango de valores coincide con la gran mayoría de valores más pesados del depósito de Arroyo Rojo, indicando que el lavado de la serie sedimentaria infrayacente es el origen más probable para la mayoría del S de los sulfuros hidrotermales. El origen del S por lavado de la serie detrítica contemporánea o infrayacente es unos de los orígenes propuestos para el S de los sulfuros formados en ambientes tipo *brine pool* (Tornos y Heinrich, 2008), como el de Tharsis (Tornos et al., 2008), o el de Feitais (Inverno et al., 2008) ambos en la FPI. Sin embargo, no se descarta la influencia de una fuente ígnea, procedente del lavado de las rocas volcánicas y volcanoclásticas inferiores, también de la formación Lemaire, teniendo en cuenta que el rango de valores de $\delta^{34}S$ para las rocas ígneas se sitúa según Ohmoto y Goldhaber (1997) entre -5 y 5 ‰ (Fig.8.2.7). Los valores positivos observados en el depósito de Arroyo Rojo, podrían tener cierta influencia ígnea por el lavado de la serie volcanoclástica de Lemaire.

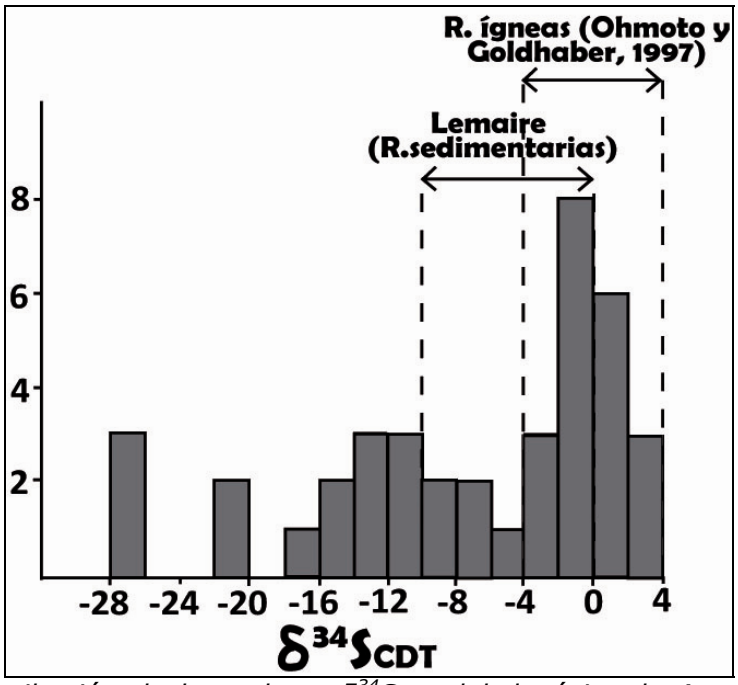


Fig.8.2.7. Distribución de los valores $\delta^{34}S_{CDT}$ del depósito de Arroyo Rojo, con la representación del rango de valores correspondiente a las rocas ígneas según Ohmoto y Goldhaber (1997) y a las rocas sedimentarias de la Formación Lemaire.

En resumen, dos son las fuentes de S principales propuestas como más probables en la formación del depósito de Arroyo Rojo; la reducción biogénica de sulfato marino que dio lugar al desarrollo de mineralización primaria y diagenética (texturas primarias) y el lavado progresivo del S de la serie sedimentaria infrayacente, coincidentes con las propuestas por Tornos y Heinrich (2008) como origen del S

en los depósitos de tipo *brine-pool*. La ausencia de pirita en las turbiditas y pizarras de Lemaire condicionarían el volumen de S disponible como H_2S por lo que el fluido hidrotermal así generado sería pobre en S, de acuerdo con lo indicado por estos autores para los fluidos hidrotermales equilibrados con series sedimentarias responsables de la formación de este tipo de depósitos.

Teniendo en cuenta las paragénesis minerales descritas en el Capítulo 6 (Apartado 6.9), se han seleccionado pares de sulfuros que petrográficamente y químicamente pueden interpretarse como cristalizados en equilibrio. Se han determinado las temperaturas para los pares pirita-esfalerita y calcopirita-esfalerita utilizando las ecuaciones de Kajiwara y Krouse (1971) y Friedman y O'Neil (1977) y se han obtenido temperaturas entre 135º y 339ºC, coherentes con las temperaturas estimadas en los capítulos 6 y 7 para la formación de los diferentes estadios de la mineralización y alteración hidrotermal asociada. Alternativamente, se ha utilizado la ecuación de Ohmoto y Rye (1979) y los factores de fraccionamiento isotópico en equilibrio propuestos por estos autores con respecto al H_2S, y se han obtenido temperaturas muy similares para todos los pares con una desviación de ±4ºC.

Ha sido difícil establecer una relación entre las temperaturas obtenidas y las diferentes etapas de la mineralización, debido a la ausencia de pares en equilibrio con la pirita primaria, a la existencia de galena con un carácter paragenéticamente posterior al resto de los sulfuros, y a la sobreimposición de los eventos metamórficos y de deformación que ha sufrido el yacimiento. Pese a ello parece que las texturas de crecimiento, deformación y cataclasis presentan una temperatura de formación de entre 249 y 339ºC, y las texturas de deformación, recristalización y annealing presentan valores inferiores entre 135 y 249ºC. Estas temperaturas son opuestas a las esperadas, puesto que las texturas primarias menos evolucionadas se suponen formadas a una temperatura inferior. Sin embargo, esta tendencia sería concordante con las observaciones realizadas acerca de la posible homogeneización isotópica en muestras deformadas y recristalizadas, e indicaría que las temperaturas alcanzadas durante el metamorfismo se situarían entre 135 y 249 ºC correspondientes a la facies prenhita-pumpellita alcanzada por la Formación Lemaire, según Caminos (1980) y Biel et al. (2007).

8.3 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL OXÍGENO E HIDRÓGENO

La geoquímica isotópica del oxígeno presenta un rango bastante limitado de valores de $\delta^{18}O_{SMOW}$ que varían entre 4 ‰ y 14 ‰. Los

análisis isotópicos de oxígeno en clorita realizados mediante láser de fluorinación se han determinado *in situ* y deshidratados tras D/H.

Como se ha descrito en la Metodología (Capítulo 4, Apartado 4.2.9), al incidir el láser sobre minerales hidratados; por ejemplo, cloritas, el agua se calienta instantáneamente, y vaporiza, de forma que con mucha frecuencia la muestra puede perderse, problema que aumenta al incrementarse el contenido en agua de un mineral. Si se calienta progresivamente el haz del láser provocando una deshidratación muy lenta evitamos pequeñas explosiones de agua y obtenemos el valor *in situ*. Si se realiza en primer lugar el análisis D/H tiene lugar la deshidratación del mineral, y el residuo de ésta puede usarse para la determinación de O mediante fluorinación láser, valor deshidratado tras D/H. Al ser un residuo esencialmente "anhidro", se evitan los problemas anteriores.

En las muestras de Arroyo Rojo se observa que el valor $\delta^{18}O_{SMOW}$ obtenido *in situ* presenta en general un mayor rango de variabilidad (4.2-13.6‰), mientras que los datos obtenidos por deshidratación previa presentan un rango de valores más reducido e isotópicamente más pesados (7.7-13.4‰) (Fig.8.3.1.A). Este rasgo es característico de las muestras previamente "deshidratadas" ya que en el análisis de las muestras *in situ* al oxígeno estructural de los tetraedros SiO_2 se suma el oxígeno procedente de los grupos OH que constituyen la hidratación del mineral (OH-). Estos enlaces de hidratación son más débiles, por lo que tienden a concentrar el isótopo más ligero y son más fácilmente intercambiables durante el metamorfismo, la interacción con fluidos, u otros procesos, mientras que los O estructurales son mucho más fuertes, tienden a concentrar el isótopo pesado y son más estables frente al fraccionamiento isotópico. Es por esta razón que en el estudio isotópico de Arroyo Rojo se va a utilizar el valor $\delta^{18}O_{SMOW}$ deshidratado, ya que lo que se busca es caracterizar el fraccionamiento isotópico del fluido en el momento de formación de la alteración hidrotermal clorítica coetánea, y es conveniente evitar posibles fraccionamientos producidos durante el metamorfismo, o por mezcla con otros fluidos durante etapas posteriores.

La distribución de $\delta^{18}O_{SMOW}$ deshidratado muestra valores más ligeros para las cloritas formadas dentro los niveles de sulfuros masivos (7-12 ‰), valores intermedios para las cloritas proximales (8-14 ‰) y valores más pesados para las muestras más distales (11-14%) (Fig.8.3.1.B). Esta tendencia es similar a la observada en otros depósitos de sulfuros masivos como los canadienses de Noranda (Barret y MacLean, 1991; Barret et al., 1993) y New Brunswick (Lentz et al., 1997), los de Kuroko (Ohmoto, 1996), o los de Aljustrel (Munhá et al., 1986) y San Telmo, San Miguel y Peña del

Hierro (Sanchez-España, 2000) en la FPI, que muestran todos ellos un descenso del valor $\delta^{18}O$ de los minerales y rocas de alteración desde zonas distales a zonas más proximales al aumentar la alteración hidrotermal. Aunque esta tendencia se ha observado al comparar rocas alteradas y minerales de alteración, fundamentalmente cuarzo, este estudio demuestra que es extrapolable a los cambios isotópicos dentro de un mismo mineral, en este caso, la clorita.

Sin embargo, la identificación de diferentes estadios de mineralización o alteración en función de la temperatura, creciente al aumentar la alteración, no puede utilizarse en el caso de Arroyo Rojo, ya que tanto la termometría isotópica de S como la geotermometría de la clorita (Fig.8.3.3) nos están indicando un rango de T inferiores en las zonas más próximas a los horizontes mineralizados y más altas en las zonas distales.

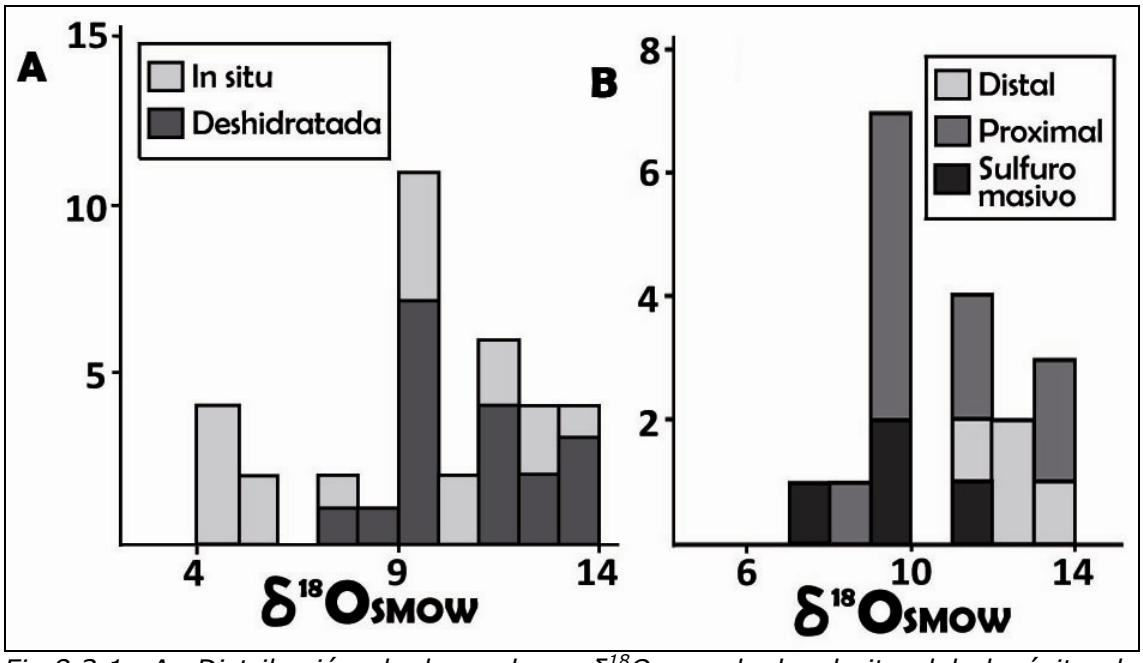


Fig.8.3.1. A. Distribución de los valores $\delta^{18}O_{SMOW}$ de la clorita del depósito de Arroyo Rojo determinados "in situ" y por deshidratación tras H/D. B Distribución de los valores $\delta^{18}O_{SMOW}$ deshidratados de la clorita del depósito de Arroyo Rojo en muestras de sulfuros masivos, proximales y distales.

Las temperaturas de formación de la clorita se han estimado mediante geotermometría según las ecuaciones de Cathelineau (1988), basada en la distribución del Al^{IV} en la estructura de la clorita con la temperatura, y de Kranidiotis y Maclean (1987), basada en el parámetro anterior y en la relación Fe/(Fe+Mg) a.p.f.u. Las temperaturas obtenidas según el método de Kranidiotis y MacLean (1987) (97-201 ºC) son en torno a 100-150 ºC más bajas que las obtenidas por el método de Cathelineau (1988), las cuales varían entre 169 y 381 ºC (Fig.8.3.2). De acuerdo con las temperaturas

estimadas para la formación del depósito y de la alteración hidrotermal asociada (capítulos 6 y 7) y las determinadas por geoquímica isotópica del S para los pares pirita-esfalerita y calcopirita-esfalerita (135º-339ºC), los valores de temperaturas más coherentes son los obtenidos con la ecuación de Cathelineau (1988), y, por tanto, los que se van a utilizar en el cálculo del fraccionamiento isotópico clorita-fluido del $\delta^{18}O$.

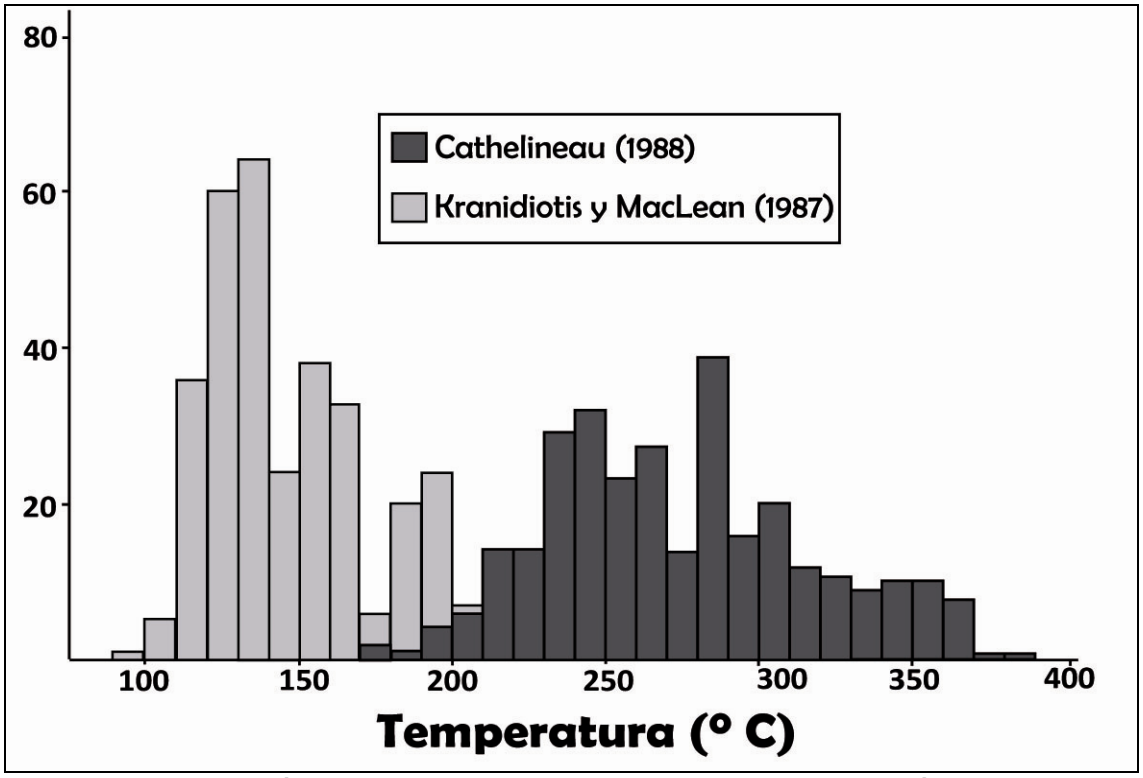


Fig.8.3.2. Distribución de los valores de temperatura de formación de la clorita, obtenidos según las ecuaciones de Cathelineau (1988) y Kranidiotis y Maclean (1987).

La razón de esta elección radica en que la distribución de las temperaturas de Cathelineau (1988) en el depósito de Arroyo Rojo muestra unas temperaturas mayores (200-350 ºC) para las muestras más distales, y menores para las muestras de sulfuros masivos (150-300 ºC), con valores intermedios para las muestras proximales (Fig.8.3.3). Esta distribución es coherente con las altas temperaturas alcanzadas por la alteración hidrotermal regional (300-400ºC; Capítulo 7; Apartado 7.4.3) que desarrolló clorita ferrosa, y con las temperaturas de formación del depósito, que dieron lugar al desarrollo de clorita magnésica asociada, calculadas mediante geoquímica isotópica de S (249-339 ºC).

La signatura isotópica de los fluidos hidrotermales que generaron el depósito de Arroyo Rojo y la alteración clorítica asociada se han calculado a partir del $\delta^{18}O_{SMOW}$ de la clorita y su temperatura de

formación estimada, mediante las ecuaciones de equilibrio mineral-H_2O. Para la determinación del $\delta^{18}O$ del fluido se han utilizado cuatro valores medios de las temperaturas de formación de las cloritas, correspondientes a muestras muy distales, distales, proximales y dentro de sulfuros masivos. El cálculo del valor isotópico del fluido en las muestras muy distales se ha realizado mediante la ecuación de Cole y Ripley (1998), que propusieron una ecuación para cloritas con un contenido de $\Sigma Fe/\Sigma(Fe+Mg)=0.483$ y temperaturas de formación entre 175 y 350ºC. En este grupo se han incluido cloritas con un contenido Fe/(Fe+Mg) entre 0.43 y 0.52 con un valor medio de 0.49, y unas temperaturas de formación entre 214-381 ºC con un valor medio de 344 ºC. Las cloritas distales con unas temperaturas de formación entre 220 y 324 ºC y un valor medio de 285 ºC y un contenido medio de Fe/(Fe+Mg) de 0.29 se han utilizado para determinar el fraccionamiento isotópico del fluido mediante la ecuación e de Savin y Lee (1988), que es la que más se ajusta a su composición. El cálculo del $\delta^{18}O$ del fluido en cloritas proximales y de sulfuros masivos, con temperaturas de formación entre 209 y 329 ºC, (valor medio de 260 ºC) y entre 211 y 282 ºC (valor medio de 254 ºC) y unos valores de Fe/(Fe+Mg) entre 0.04 y 0.34 (valor medio de 0.12) y entre 0.05 y 0.14 (valor medio de 0.10), respectivamente, se ha basado en las ecuaciones c y e de Savin y Lee (1988).

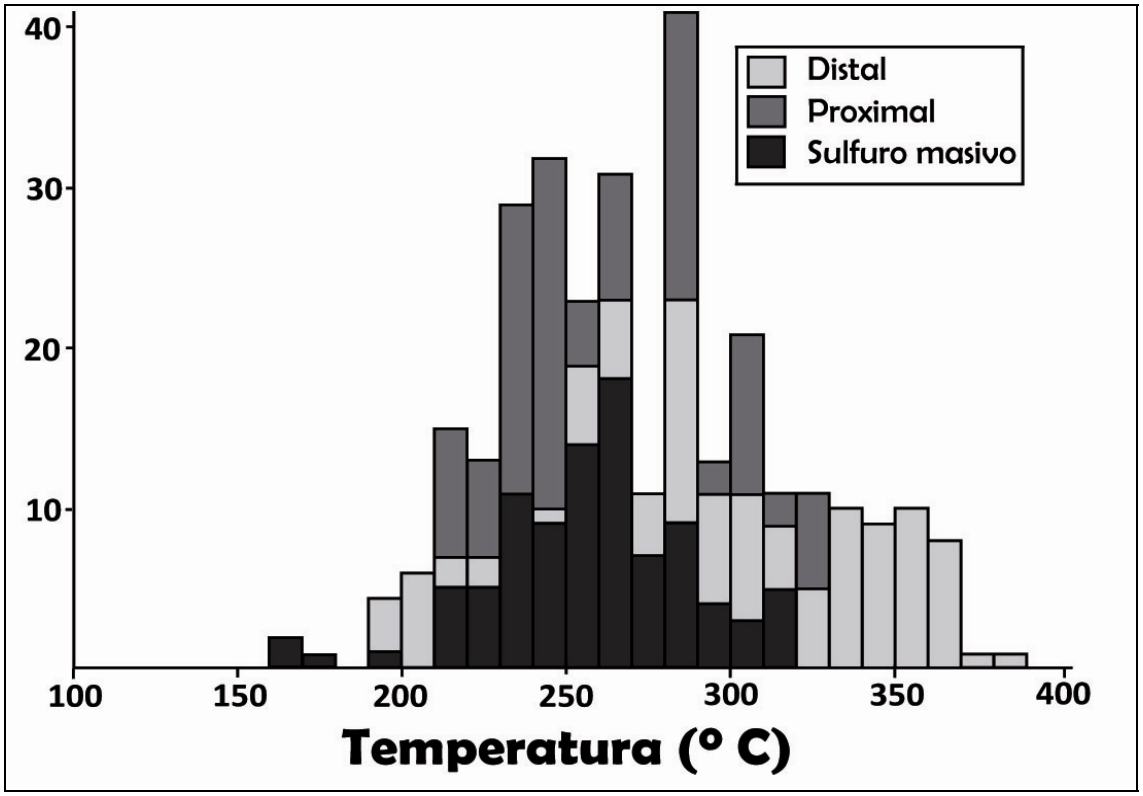


Fig.8.3.3. Distribución de las temperaturas de formación de la clorita obtenidas según la ecuacion de Cathelineau (1988) en muestras distales, proximales y de sulfuros masivos del depósito.

Los cálculos isotópicos han arrojado valores de $\delta^{18}O$ del fluido que varían en un rango entre 6.05 y 13.3 ‰ (Fig.8.3.4). Estos datos de $\delta^{18}O$ son muy altos comparados con otros depósitos VMS a escala mundial como los de Las Cruces (Knight, 2000), Rio Tinto (Nehlig et al., 1998), Valverde y San Miguel (Sánchez-España, 2000), o el de Neves Corvo (Relvas, 2000) en la FPI, el de Amulet Mine en Noranda, (Beaty y Taylor, 1982), o los de Kuroko (Pisutha-Arnond y Ohmoto, 1983). Según Barriga y Kerrich (1984) y Fouillac y Javoy (1988), estos valores tan pesados pueden explicarse por interacción y reequilibrio de los fluidos con una serie siliciclástica. Valores similares a los observados en Arroyo Rojo han sido también descritos en otros depósitos clasificados como *brine pool* como los canadienses de Brunswick 6 y 12 en el BMC (Lentz, 1999), el depósito australiano de Hellyer (Green y Taheri, 1992), para el que se indica un origen por interacción de agua marina a bajas temperaturas, y el de Kidd Creek (Beaty et al., 1988), este último interpretado como interacción del agua marina caliente evaporada con rocas volcánicas.

La distribución de los valores medios de $\delta^{18}O$ de 12.3 ‰ para muestras muy distales, 10 ‰ para muestras distales, 9.4 ‰ para muestras proximales y 7.9 ‰ para muestras de sulfuro masivo, indica una tendencia al incremento de la signatura isotópica del fluido al alejarnos de los niveles mineralizados (Fig.8.3.4).

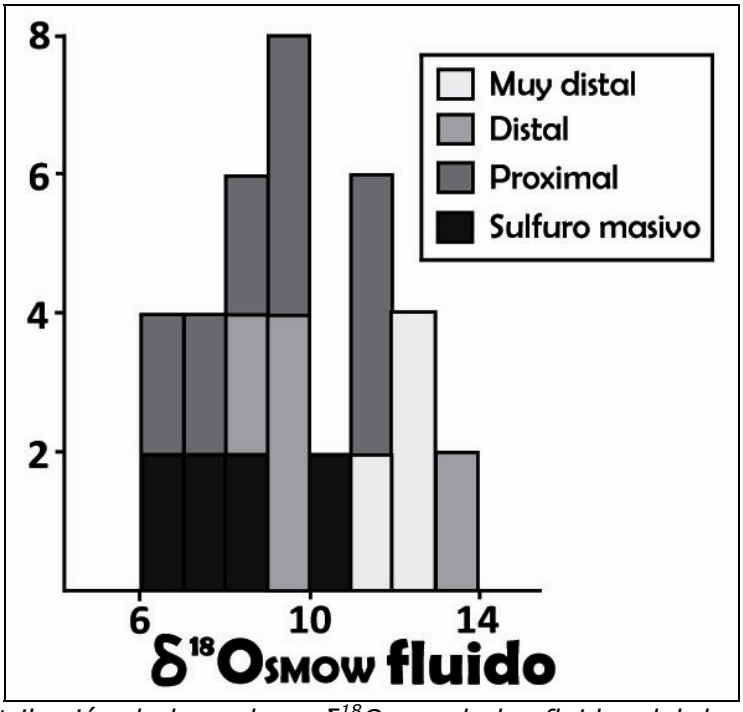


Fig.8.3.4. Distribución de los valores $\delta^{18}O_{SMOW}$ de los fluidos del depósito de Arroyo Rojo.

Los valores $\delta^{18}O$ del fluido, así como los de la clorita, se sitúan por encima del valor medio $\delta^{18}O$ del manto (5.7±0.3 ‰) (Fig.8.3.5). Los

primeros situados dentro del rango de las aguas metamórficas y parte de las magmáticas y los segundos situados dentro del rango de las rocas metamórficas y entre las riolitas y andesitas y sedimentos detríticos (Fig.8.3.5). Estos datos ponen de manifiesto la posible influencia del metamorfismo en el fraccionamiento isotópico, aunque las evidencias petrográficas y geoquímicas reducen la influencia de este factor al mínimo, y la ausencia de influencia marina o meteórica en los fluidos hidrotermales.

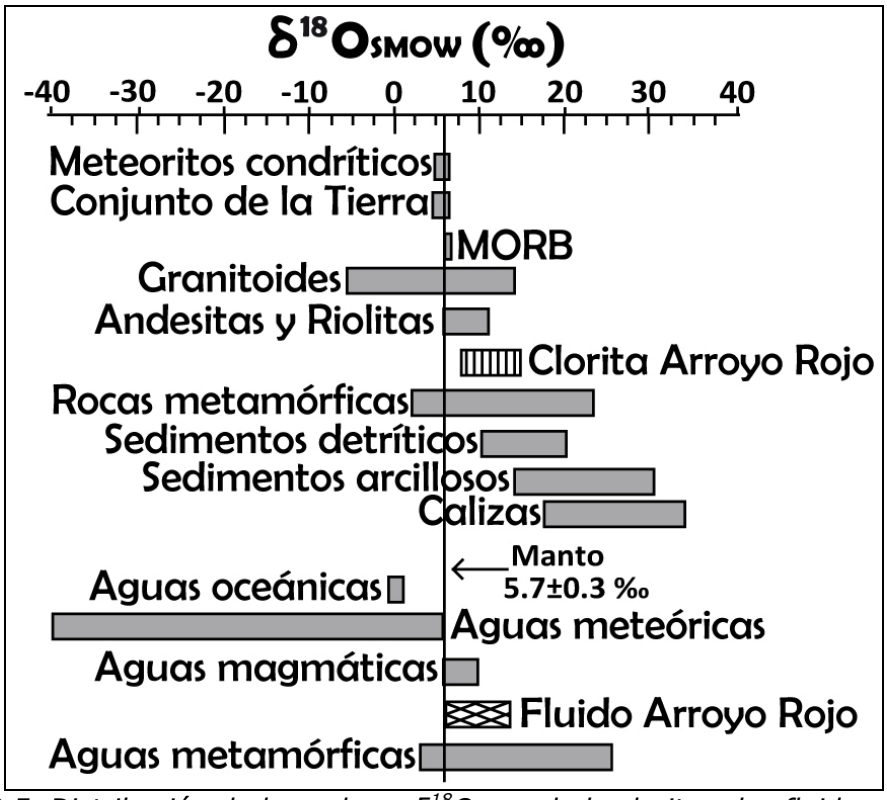


Fig.8.3.5. Distribución de los valores $\delta^{18}O_{SMOW}$ de la clorita y los fluidos del depósito de Arroyo Rojo en un diagrama resumen de Taylor (1974), Onuma et al. (1972), Sheppard (1977), Graham y Harmon (1983) y Hoefs (1987).

La geoquímica isotópica del hidrógeno muestra una distribución de los valores de δD_{SMOW} en la clorita que fluctúan entre -90 ‰ y -40 ‰, correspondiendo en general los valores más ligeros a muestras distales a la mineralización, los valores intermedios a muestras proximales y los valores más pesados a muestras de sulfuros masivos, de forma inversa a lo observado para el $\delta^{18}O$ (Fig.8.3.6.A). Aunque la variación del δD con la alteración hidrotermal no está tan bien documentada, como en el caso del $\delta^{18}O$, algunos autores como Sánchez-España (2000) si han observado un incremento en el valor δD de rocas más distales y menos alteradas a zonas intensamente alteradas próximas a la mineralización, del mismo modo que ocurre con las cloritas distales y proximales de este estudio.

El valor de fraccionamiento del fluido mineralizador obtenido del δD de la clorita a través de la curva de Savin y Lee (1988), indica un valor del αchl-agua para el hidrógeno de -25 ‰ para muestras distales a la mineralización con una temperatura media de formación de 328 ºC y -27 ‰ para muestras proximales y dentro de sulfuros masivos con una temperatura media de formación de 259 ºC. El cálculo del δD del fluido a partir de estos factores de fraccionamiento muestra un rango de valores de δD de -62.7 a -15.4 ‰, siendo los valores más ligeros correspondientes a muestras distales y los más pesados a muestras dentro de sulfuros, con valores intermedios para muestras proximales (Fig.8.3.6.B). Esta amplia variabilidad en los valores del δD_{SMOW} del fluido es poco habitual en un mismo depósito de sulfuros, que presenta normalmente un rango más limitado como se ha observado en muchos depósitos de la FPI (Rio Tinto, Munhá et al., 1986 y Toscano et al., 1997; Valverde, San Miguel y San Telmo, Sánchez-España, 2000) que cuentan con estudios más amplios y detallados de los valores de δD de los fluidos mineralizadores. Sin embargo en algunos depósitos como el de Neves Corvo se han obtenido variaciones en el valor de δD de en torno a un 26 ‰ (Relvas, 2000), que a pesar de ser altas, no llegan a alcanzar los valores obtenidos en Arroyo Rojo (47 ‰).

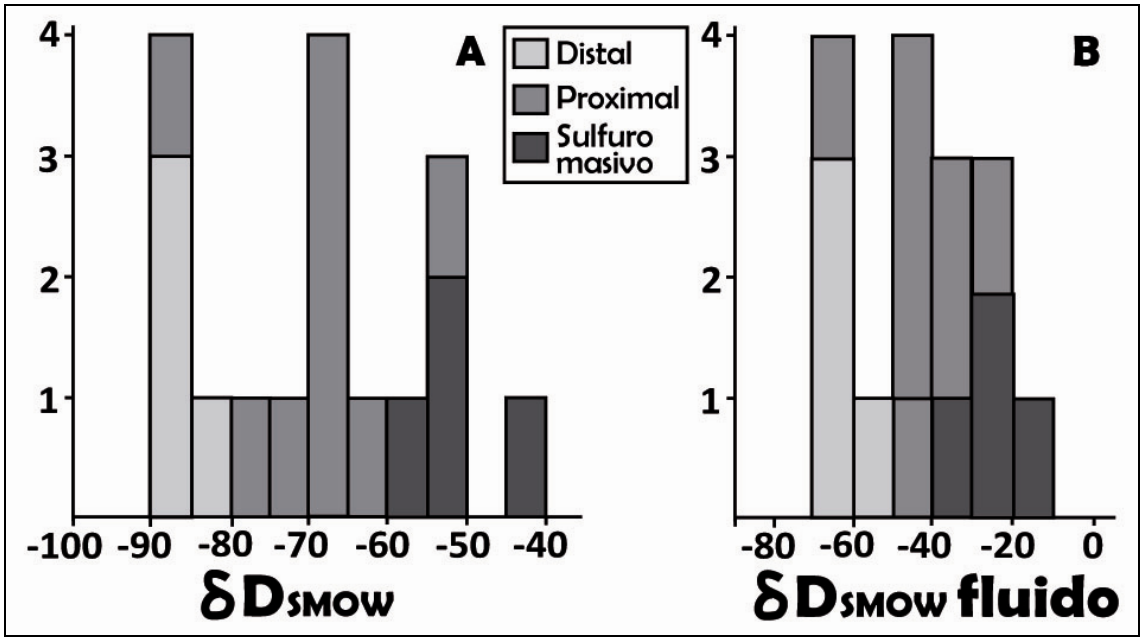


Fig.8.3.6. A. Distribución de los valores δD_{SMOW} en la clorita del depósito de Arroyo Rojo, de zonas de sulfuros masivos, proximales o distales a ellos. B. Distribución de los valores δD_{SMOW} del fluido en el sulfuro masivo, zonas proximales y distales.

De acuerdo con el diagrama de Sheppard (1986) los valores de δD de la clorita de Arroyo Rojo se situarían dentro del rango correspondiente a rocas sedimentarias y parte de las rocas ígneas y

metamórficas, de forma similar al valor de $\delta^{18}O$, mientras que los valores δD del fluido se situarían dentro del rango de las aguas meteóricas y aguas juveniles (Fig.8.3.7).

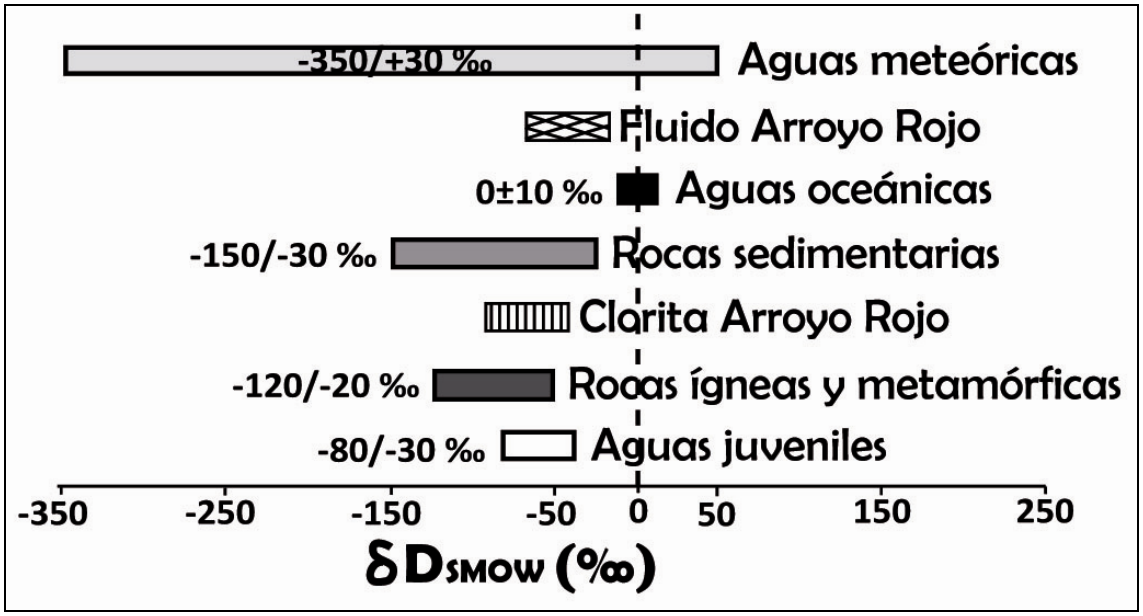


Fig.8.3.7. Distribución de los valores δD_{SMOW} de la clorita y el fluido del depósito de Arroyo Rojo dentro del diagrama de Sheppard (1986).

La interpretación conjunta de los datos de δD y $\delta^{18}O$ permite formular hipótesis más completas sobre la naturaleza y origen de los fluidos hidrotermales responsables de la formación del depósito de Arroyo Rojo y de la alteración hidrotermal asociada.

De acuerdo con lo observado en el estudio individual de la signatura isotópica de O y H (Fig.8.3.5 y Fig.8.3.7), los fluidos mineralizadores encuadran dentro del campo de las "aguas metamórficas", con influencia de aguas marinas, metasedimentos y aguas magmáticas (Shepard, 1986) (Fig.8.3.8). La mayoría de los valores de este estudio se sitúan dentro del rango esperable para los depósitos de sulfuros masivos, excepto las muestras con valores más ligeros de δD que corresponden a cloritas distales a la mineralización, más ferrosas (hasta un 0.52 de Fe/(Fe+Mg)), a las que se les supone un origen diferente (Capítulo 5; Apartado 5.4) y que en el capítulo anterior (Capítulo7; Apartado 7.7) se les atribuye un origen por alteración hidrotermal regional. Los límites entre la alteración hidrotermal regional y el metamorfismo son en ocasiones difusos (Iijima, 1974; Ohmoto, 1978; Gifkins et al., 2005) y las zonas de mayor alteración hidrotermal regional correspondientes a la zona basal (rica en clinozoisita y clorita ferrosa) alcanzan condiciones de metamorfismo térmico de grado bajo-medio (Gifkins et al., 2005). Es por lo tanto plausible suponer un origen metamórfico para los fluidos responsables de la alteración hidrotermal regional, con unas

signaturas isotópicas de H inferiores al resto de valores. Esta podría ser una explicación a la gran variabilidad de valores de δD encontrada en el depósito de Arroyo Rojo.

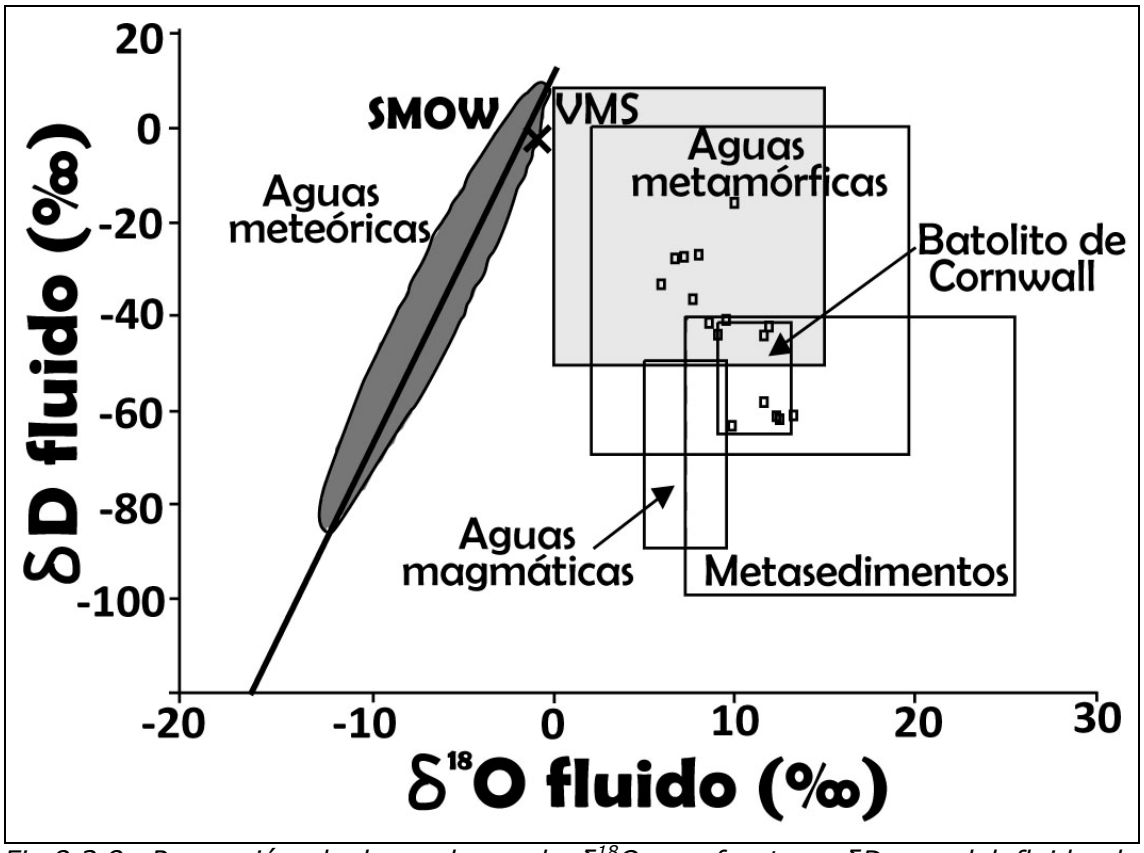


Fig.8.3.8. Proyección de los valores de $\delta^{18}O_{SMOW}$ frente a δD_{SMOW} del fluido de Arroyo Rojo en el diagrama de distribución de las aguas naturales de Sheppard (1986). El cuadro gris indica el rango de valores obtenido en los principales tipos de depósitos de sulfuros masivos.

A pesar de que todos los datos del estudio isotópico de O e H se sitúan dentro del rango de las aguas metamórficas, a excepción de las cloritas de origen regional, cuya composición, disposición y texturas refrendarían un origen metamórfico, el resto de muestras con una composición más magnésica, una mayor proximidad a los cuerpos mineralizados y una morfología y textura típicas de reemplazamiento de vitroclastos y fenoclastos en tobas vítreas y cristalinas (Capítulo 5; Apartado 5.4.1 y 5.4.2), y deformadas por el efecto del metamorfismo posterior, se excluyen de este posible origen.

Si consideramos exclusivamente los valores dentro del rango de sulfuros masivos, que corresponderían a los fluidos hidrotermales responsables de la mineralización, encontramos unos altos valores de $\delta^{18}O$ y bajos de δD, muy similares a los encontrados en la FPI (Munhá et al., 1986; Relvas, 2000; Sánchez España et al., 2003; Tornos et al., 2008). Estos datos pueden ser interpretados como fluidos

derivados de una fuente ígnea (Sanchez-España et al., 2003), o reequilibrados con rocas sedimentarias o metasedimentarias a bajas relaciones fluido/roca (Fouillac y Javoy, 1988, Tornos, 2006) que se mezclan posteriormente con agua marina cerca de la superficie marina (Tornos y Heinrich, 2008). Si tenemos en cuenta que ninguno de los valores se encuentra dentro del campo de rocas magmáticas (Shepard, 1986), parece que el origen más probable de los fluidos hidrotermales sea por interacción y reequilibrio con la serie sedimentaria o metasedimentaria infrayacente (Barriga y Kerrich, 1984; Fouillac y Javoy, 1988; Tornos y Heinrich, 2008), en este caso constituida por las pizarras y turbiditas de la Formación Lemaire, y el basamento metamorfizado de la Formación Lapataia (Capítulo 3; Apartado 3.2.1 y 3.2.2), aunque no se podría excluir por completo cierto aporte magmático.

El origen de los fluidos hidrotermales por lavado de la serie siliciclástica infrayacente ha sido el mecanismo propuesto por Tornos y Heinrich (2008) para explicar la formación de depósitos exhalativos ricos en Fe en salmueras pobres en sulfuro, encajados fundamentalmente en series pizarrosas y que puede aplicarse a depósitos de tipo *brine pool*. Este origen de los fluidos ha sido también descrito en otros depósitos clasificados como *brine pool* como los de Brunswick 6 y 12 en el BMC (Lentz, 1999).

8.4 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL PLOMO

La geoquímica isotópica del Pb en el yacimiento de Arroyo Rojo muestra unos valores de $^{206/204}$Pb que varían entre 18.622 y 18.692 para los sulfuros del depósito, entre 18.629 y 18.729 para las cloritas de alteración hidrotermal, entre 18.817 y 19.452 para las rocas volcánicas de caja de la formación Lemaire, y entre 18.581 y 18.769 para las rocas detríticas de la base de la formación Lemaire. Para la muestra de basamento estudiada este valor se sitúa en 20.081 (Fig.8.4.1; Tabla.8.4.2). La relación $^{207/204}$Pb de la mineralización del depósito se sitúa en el rango entre 15.628 y 16.693, siendo entre 15.635 y 15.650 para las cloritas de alteración hidrotermal. Los valores de la relación para la formación Lemaire varían entre 15.649 y 15.728 para la porción volcánica y entre 15.605 y 15.656 para la parte sedimentaria, mientras que las rocas del basamento presentan un valor de la relación de 15.728 (Fig.8.4.1; Tabla.8.4.2). La mineralización muestra una relación $^{208/204}$Pb entre 38.443 y 38.647, la alteración hidrotermal entre 38.466 y 38.568, la serie volcánica de Lemaire entre 38.811 y 39.185, la serie detrítica de Lemaire entre 38.531 y 38.776, y el basamento de 39.647 (Fig.8.4.1; Tabla.8.4.2).

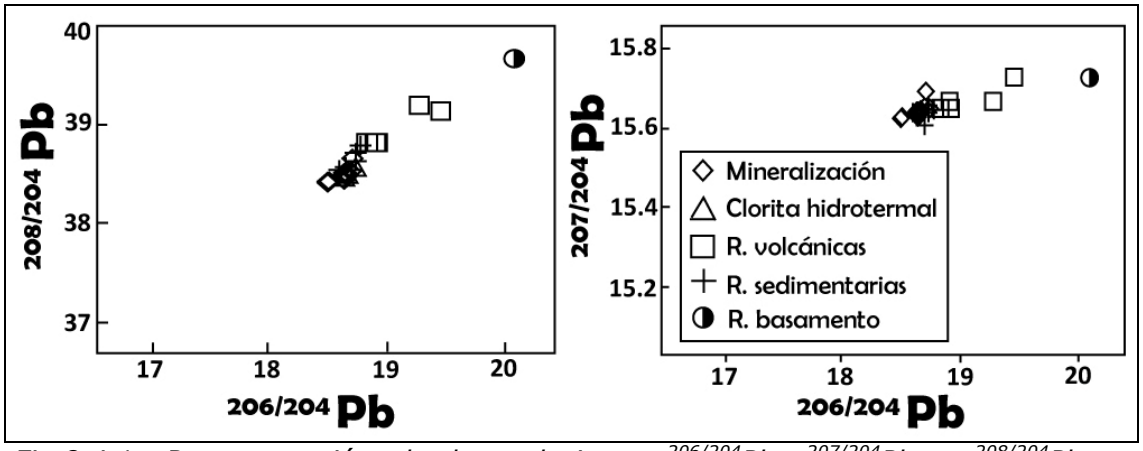


Fig.8.4.1. Representación de las relaciones $^{206/204}Pb$, $^{207/204}Pb$ y $^{208/204}Pb$ no corregidas correspondientes a sulfuros y cloritas del depósito de Arroyo Rojo, rocas volcánicas y sedimentarias de la Formación Lemaire y del basamento regional.

No se dispone de datos de todas las concentraciones de Th, Pb y U, aunque sí de algunas muestras de sulfuros y de la gran mayoría de rocas volcánicas, para el cálculo del contenido de Pb uranogénico y toriogénico adquirido por las muestras desde el momento de la cristalización hasta la actualidad. Se han calculado los valores de μ y ω de estas muestras, y en el caso de los sulfuros se ha interpolado al resto de muestras en función de la proximidad de sus valores respecto a los de la galena, que carece de Pb radiogénico (μ y ω ~ 0).

Las diferencias isotópicas entre la galena y los sulfuros son prácticamente inexistentes en la mayoría de los casos, con unos valores de μ y ω muy bajos (<0.02), por lo que la influencia de Pb radiogénico se considera despreciable y los valores de las relaciones isotópicas de Pb en los sulfuros no requieren una corrección (Tabla.8.4.2). Sin embargo en el caso de la muestra AR6-364.8, de pirrotita, los valores de μ y ω son mayores (1.04 y 3.80), por lo que se ha corregido el valor de $^{206/204}Pb$ y $^{208/204}Pb$.

A pesar de la ausencia de datos de concentración de U y Th para las rocas sedimentarias y cloritas, sus composiciones isotópicas, muy próximas a las de los sulfuros y galena del depósito (Tabla.8.4.2), y su escasa dispersión en los gráficos $^{207/204}Pb$ y $^{206/204}Pb$ y $^{208/204}Pb$ y $^{206/204}Pb$ (Fig.8.4.1), situándose en un mismo punto junto con los valores correspondientes a sulfuros hacen pensar, debido al carácter estratoligado del depósito, que los valores correspondientes de μ y ω son muy bajos y por tanto la influencia del Pb radiogénico en las mismas despreciable. Sin embargo las muestras correspondientes a rocas volcánicas muestran una mayor dispersión en estos gráficos y los valores de μ y ω obtenidos son altos, entre 6 y 50, y entre 37 y 134, respectivamente (Tabla.8.4.2). Debido a ello se han realizado las correcciones de las relaciones isotópicas de Pb ($^{206/204}Pb$, $^{207/204}Pb$,

$^{208/204}$Pb) correspondientes, para obtener el valor inicial de las relaciones en el momento de la cristalización.

Muestra	Mineral /roca	$^{206/204}$Pb	$^{207/204}$Pb	$^{208/204}$Pb	μ	ω	$^{206/204}$Pb (correg)	$^{207/204}$Pb (correg)	$^{208/204}$Pb (correg)
AR2-20-70.6	Galena	18.641	15.639	38.478	---	---	18.641	15.639	38.478
AR2-42.8-C4	Calcopirita	18.648	15.646	38.500	---	---	18.648	15.646	38.500
AR2-42.8-C5-1	Esfalerita	18.630	15.628	38.443	---	---	18.630	15.628	38.443
AR2-42.8-C5-2	Esfalerita	18.648	15.643	38.495	---	---	18.648	15.643	38.495
AR2-42.8-1	Pirita	18.634	15.640	38.484	---	---	18.634	15.640	38.484
AR2-42.8-2	Pirita	18.630	15.641	38.495	---	---	18.630	15.641	38.495
AR3-180.5	Esfalerita	18.637	15.641	38.484	0.01	0.03	18.637	15.641	38.484
AR3-88.4-C3	Esfalerita	18.643	15.643	38.496	---	---	18.643	15.643	38.496
AR3-88.4-C6	Esfalerita	18.640	15.642	38.490	---	---	18.640	15.642	38.490
AR4-238-1	Pirita	18.692	15.693	38.647	---	---	18.692	15.693	38.647
AR4-238-2	Pirita	18.648	15.646	38.479	---	---	18.648	15.646	38.479
AR6-171	Pirita	18.622	15.643	38.507	---	---	18.622	15.643	38.507
AR6-364.9	Pirrotita	18.683	15.654	38.524	1.04	3.80	18.659	15.654	38.497
AR2-57-C3	Clorita	18.629	15.635	38.466	---	---	18.629	15.635	38.466
AR2-105.8- C1	Clorita	18.652	15.638	38.497	---	---	18.652	15.638	38.497
AR3-1-3-C3	Clorita	18.729	15.650	38.568	---	---	18.729	15.650	38.568
LM07-1	Sedimentaria	18.581	15.639	38.531	---	---	18.581	15.639	38.531
LM07-2	Sedimentaria	18.682	15.605	38.532	---	---	18.682	15.605	38.532
LM07-3	Sedimentaria	18.716	15.638	38.618	---	---	18.716	15.638	38.618
LM07-4	Sedimentaria	18.636	15.634	38.568	---	---	18.636	15.634	38.568
LM07-5	Sedimentaria	18.769	15.645	38.776	---	---	18.769	15.645	38.776
LM07-6	Sedimentaria	18.720	15.656	38.714	---	---	18.720	15.656	38.714
MLP	Basamento	20.081	15.728	39.647	---	---	21.081	16.728	39.647
LMO	Volcánica	19.273	15.668	39.185	50.1	134	18.134	15.668	38.215
PC4	Volcánica	18.910	15.650	38.817	---	---	18.910	15.650	38.817
BC-6.4	Volcánica	18.817	15.649	38.813	6.07	44.5	18.679	15.649	38.493
BS1-4	Volcánica	19.452	15.728	39.118	15.0	37.5	19.111	15.728	38.848
BS1-6	Volcánica	18.896	15.667	38.811	7.59	37.2	18.723	15.667	38.543

Tabla.8.4.2. Composiciones isotópicas de $^{206/204}$Pb, $^{207/204}$Pb y $^{208/204}$Pb, valores de μ y ω correspondientes, y relaciones isotópicas corregidas para sulfuros y cloritas del depósito de Arroyo Rojo, rocas volcánicas y sedimentarias de la formación Lemaire y basamento regional metamorfizado.

Las relaciones isotópicas corregidas, exceptuando los valores del basamento, que por su antigüedad son más radiogénicos, presentan variaciones pequeñas (< 0.9 unidades para la relación $^{206/204}$Pb), lo que indica similitudes en el tiempo de formación y en la fuente de plomo, así como una marcada homogeneización (Tabla.8.4.2). Esta variación es mucho menor en el caso de la comparación de las relaciones $^{206/204}$Pb de sulfuros, rocas sedimentarias y cloritas de alteración hidrotermal (< 0.2 unidades), indicando una relación entre la mineralización, la actividad hidrotermal que la formó y la serie sedimentaria de muro. Esta observación es concordante con las aportaciones realizadas en este trabajo a cerca del origen estratoligado y singenético del yacimiento (Capítulo 6), la existencia

de una alteración hidrotermal clorítica asociada (Capítulo 7), y del origen de los fluidos hidrotermales y S por lavado de la serie sedimentaria infrayacente (Apartados 8.2 y 8.3 del presente capítulo). Las variaciones isotópicas entre los sulfuros masivos de Arroyo Rojo son mínimas <0.07% para $^{206/204}$Pb y $^{207/204}$Pb, en consonancia con otros estudios isotópicos realizados en yacimientos VMS australianos con variaciones isotópicas inferiores a 0.2% (Ostic et al., 1967; Gulson et al., 1984), y la FPI <0.26% (Marcoux, 1998; Pomiès et al., 1998), y difiriendo de los de tipo Kuroko con una heterogeneidad importante (Sato., 1975; Sasaki et al., 1982).

La representación de estas relaciones corregidas sobre las curvas de evolución isotópica de Doe y Zartman (1979) y Zartman y Haines (1988) muestra una alineación de la mayoría de los datos sobre la curva de evolución del orógeno (Fig.8.4.3. A y B), con algunos valores principalmente de rocas magmáticas próximos a la curva de evolución de la corteza superior. Según estos autores esta distribución indicaría un origen del Pb (sulfuros, alteración y roca de caja) fundamentalmente orogénico con aporte de Pb de la corteza superior durante la formación del orógeno. Esta característica es coincidente con el origen por fusión parcial o anatexia de corteza continental para esta formación dado por Nelson et al., (1980) y con el modelo de origen propuesto para el magmatismo de la Formación Lemaire (Capítulo 5; Apartado 5.5), mixto, con influencia del arco magmático asociado a la subducción en el margen pacífico de Gondwana (Orogenia Patagodínica; Capítulo 3; Apartado 3.3), e influencia de una pluma mantélica que generó el rifting dando lugar a fusión parcial de la corteza continental.

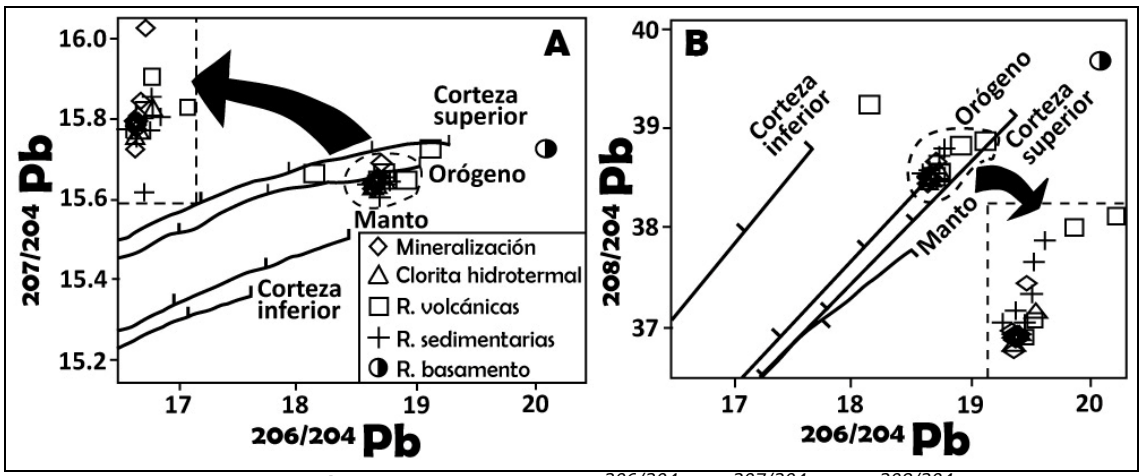


Fig.8.4.3. Representación de las relaciones $^{206/204}$Pb, $^{207/204}$Pb y $^{208/204}$Pb corregidas correspondientes a sulfuros y cloritas del depósito de Arroyo Rojo, rocas volcánicas y sedimentarias de la formación Lemaire y del basamento regional metamorfizado sobre las curvas de evolución isotópica de la corteza inferior y superior, manto y orógeno de Doe y Zartman (1979) y Zartman y Haines (1988).

Los valores correspondientes a la mineralización, alteración hidrotermal y la serie detrítica de la Formación Lemaire, se sitúan aproximadamente en el mismo punto de la curva de evolución del orógeno lo que sugiere como se ha citado anteriormente un origen similar para los mismos, o una homogeneización de la fuente de plomo debido a un proceso homogeneizador. El valor correspondiente a las rocas del basamento está muy alejado del resto con un alto contenido en Pb radiogénico, lo cual es compatible con su origen más antiguo. Además se ha observado que existe una buena correlación lineal en el diagrama ampliado del Pb toriogénico, que indica un aumento del Pb radiogénico desde la mineralización hasta las rocas más antiguas del basamento, a excepción de una muestra de roca volcánica que parece no adaptarse a esta tendencia (Fig.8.4.3.B)

Los valores medios de la relación μ calculada según el modelo de Stacey y Kramers (1975) para la mineralización, rocas y cloritas fluctúan entre 9.78 y 9.94 (Tabla.8.4.4), corroborando un origen del plomo orogénico con cierta influencia de la corteza superior. Estos valores son ligeramente inferiores a los de la FPI (μ=9.8-10) (Marcoux, 1998; Tornos, 2006) y a los calculados para el depósito marroquí de Dra Sfar, a partir de los datos de Marcoux et al. (2008) (μ=9.85-9.95), ambos con una fuente de plomo cortical superior, y a su vez superiores a los de otros depósitos como el chino de Keketale (μ=9.3-9.6) (Wan et al., 2010), calculado según el modelo de una etapa y un modelo del plomo derivado de un reservorio mixto mantélico-cortical.

Estos valores de μ del depósito de Arroyo Rojo varían para los sulfuros entre 9.72 y 10, para las rocas sedimentarias entre 9.64 y 9.85, para las rocas volcánicas entre 9.80 y 10.1, y para las cloritas entre 9.78 y 9.82, mientras que para el basamento este valor se sitúa en torno a 14, debido a la mayor abundancia de Pb radiogénico. Los valores medios de la relación ω calculada según el modelo de Stacey y Kramers (1975) para la mineralización, rocas y cloritas fluctúan entre 36.18 y 36.80 (media=36.36) (Tabla.8.4.4), de nuevo algo inferiores a los de la FPI (ω=36.8) y a los del depósito de Dra Sfar (ω=38.25) (calculados a partir de Marcoux et al., 2008).

La explicación a la homogeneidad de las composiciones isotópicas de Pb de este estudio puede ser una fuente común de metales. En este caso la fuente sería la serie sedimentaria infrayacente al depósito, debido a la proximidad de sus composiciones isotópicas a las de la mineralización, con unos valores medios de $^{206/204}$Pb de 18.68 y 18.65, de $^{207/204}$Pb de 15.64 y 15.65 y de μ de 9.78 y 9.82 respectivamente (Fig.8.4.3; Tabla.8.4.4). Por otro lado, las composiciones isotópicas de la alteración hidrotermal, muy próximas a las de la mineralización y a las de las rocas sedimentarias, con

valores medios de $^{206/204}$Pb de 18.67, de $^{207/204}$Pb de 15.64 y de μ de 9.80, podrían indicar un efecto homogeneizador de los fluidos hidrotermales al atravesar la serie sedimentaria, que no afectó tan ampliamente a las rocas volcánicas. Otra hipótesis sería la existencia de una fuente profunda de plomo común a las rocas sedimentarias y a los fluidos mineralizadores y no a las rocas magmáticas. Sin embargo, la homogeneidad general de todos los datos apoya la primera hipótesis.

Según Marcoux (1998) esta importante homogeneidad isotópica es incompatible con un modelo hidrotermal de células convectivas independientes, y se adecuaría más a un sistema hidrotermal de convección por *magmatic floor heating* ampliamente desarrollado en el muro del depósito, en el que los fluidos no están formando células convectivas sino que fluyen a través de sistemas de fracturas. Este modelo de alteración hidrotermal de descarga difusa coincide con el propuesto en este trabajo en el capítulo 7 (Apartado 7.7), para explicar la evolución de la alteración hidrotermal estratoligada del depósito de Arroyo Rojo. En él, los fluidos hidrotermales se canalizan a través de las rocas más permeables, tobas y brechas tobáceas.

Marcoux (op. cit.) consideró la hipótesis de un acuífero profundo muy poroso, en el que los fluidos estuvieran retenidos durante un tiempo suficiente como para producirse tal homogeneización. Este almacén profundo de fluidos correspondería en nuestro caso a la serie sedimentaria de Lemaire compuesta por turbiditas, conglomerados y pizarras (Capítulo 3; Apartado 3.2.2), en las que como indicaba el apartado 8.2 y 8.3 del presente capítulo se habría producido el lavado de S y serían origen de los fluidos hidrotermales. A diferencia del estudio de Marcoux para la FPI, los fluidos hidrotermales de Arroyo Rojo si habrían adquirido una signatura "sedimentaria" común a mineralización, rocas sedimentarias y cloritas de alteración, lo que daría más peso a esta hipótesis. Tras permanecer almacenados en la parte basal de la formación durante un tiempo suficiente para producir la homogeneización isotópica, el avance de las soluciones hidrotermales hacia la superficie se realizó a través de fracturas y vesículas presentes fundamentalmente en niveles tobáceos de la serie volcánica suprayacente (capítulo 7; Apartado 7.7) en los que no residió el tiempo suficiente como para generar una homogeneización tal como la de la parte sedimentaria de la serie, y sobre los cuales se produjeron múltiples descargas poco localizadas, generando sucesivas lentes de sulfuros apiladas (*stacked lenses-style* o *stacked*).

Muestra	Mineral/roca	$^{206/204}$Pb (correg)	$^{207/205}$Pb (correg)	$^{208/204}$Pb (correg)	μ (S-K)	ω (S-K)
AR2-20-70.6	Galena	18.641	15.639	38.478	9.80	36.08
AR2-42.8-C4	Calcopirita	18.648	15.646	38.500	9.82	36.19
AR2-42.8-C5-1	Esfalerita	18.630	15.628	38.443	9.72	35.90
AR2-42.8-C5-2	Esfalerita	18.648	15.643	38.495	9.81	36.16
AR2-42.8-1	Pirita	18.634	15.640	38.484	9.80	36.11
AR2-42.8-2	Pirita	18.630	15.641	38.495	9.81	36.16
AR3-180.5	Esfalerita	18.637	15.641	38.484	9.81	36.11
AR3-88.4-C3	Esfalerita	18.643	15.643	38.496	9.81	36.17
AR3-88.4-C6	Esfalerita	18.640	15.642	38.490	9.81	36.14
AR4-238-1	Pirita	18.692	15.693	38.647	10.0	36.92
AR4-238-2	Pirita	18.648	15.646	38.479	9.82	36.08
AR6-171	Pirita	18.622	15.643	38.507	9.82	36.22
AR6-364.9	Pirrotita	18.659	15.654	38.497	9.86	36.16
	MAX	18.692	15.693	38.647	10.0	36.92
	MIN	18.622	15.628	38.443	9.72	35.90
	MED	18.646	15.646	38.500	9.82	36.18
AR2-57-C3	Clorita	18.629	15.635	38.466	9.78	36.02
AR2-105.8-C1	Clorita	18.652	15.638	38.497	9.79	36.17
AR3-1-3-C3	Clorita	18.729	15.650	38.568	9.82	36.52
	MAX	18.729	15.650	38.568	9.82	36.52
	MIN	18.629	15.635	38.466	9.78	36.02
	MED	18.670	15.641	38.510	9.80	36.24
LM07-1	Sedimentaria	18.581	15.639	38.531	9.81	36.34
LM07-2	Sedimentaria	18.682	15.605	38.532	9.64	36.35
LM07-3	Sedimentaria	18.716	15.638	38.618	9.78	36.77
LM07-4	Sedimentaria	18.636	15.634	38.568	9.78	36.52
LM07-5	Sedimentaria	18.769	15.645	38.776	9.80	37.56
LM07-6	Sedimentaria	18.720	15.656	38.714	9.85	37.25
	MAX	18.769	15.656	38.776	9.85	37.56
	MIN	18.581	15.605	38.531	9.64	36.34
	MED	18.684	15.636	38.623	9.78	36.80
MLP	Basamento	21.081	16.728	39.647	14.0	46.87
LMO	Volcánica	18.134	15.668	38.215	10.1	34.26
PC4	Volcánica	18.910	15.650	38.817	9.80	37.76
BC-6.4	Volcánica	18.679	15.649	38.493	9.83	35.99
BS1-4	Volcánica	19.111	15.728	38.848	10.1	37.78
BS1-6	Volcánica	18.723	15.667	38.543	9.90	36.27
	MAX	19.111	15.728	38.848	10.1	37.78
	MIN	18.134	15.649	38.215	9.80	34.26
	MED	18.711	15.672	38.583	9.94	36.41

Tabla.8.4.4. Valores corregidos de las relaciones $^{206/204}$Pb, $^{207/204}$Pb y $^{208/204}$Pb de sulfuros y cloritas del depósito de Arroyo Rojo, de rocas volcánicas y sedimentarias de la formación Lemaire y del basamento regional metamorfizado, y sus correspondientes valores de μ y ω calculados según Stacey y Kramers (1975).

El depósito de la Formación Lemaire tuvo lugar durante el rifting, que genero fusión parcial de la corteza continental, asociado a la apertura de la cuenca marginal de trasarco "Rocas Verdes" (Hanson y Wilson 1991; Biddle et al. 1996; Galeazzi, 1996), desarrollada en el margen pacífico de Gondwana durante la orogenia patagodínica, con

influencia del arco magmático asociado a la subducción y con importantes aportes terrígenos principalmente en los primeros estadios del rifting. Este modelo de depósito explica muy bien la correspondencia de las composiciones isotópicas analizadas con la curva de evolución del orógeno y cierta influencia de plomo de origen cortical, fundamentalmente para las rocas sedimentarias que según Doe y Zartman (1979), indicarían que fueron generadas durante la orogénesis a partir de la corteza superior por erosión del continente. Las rocas volcánicas se habrían formado durante el rifting por fusión parcial de la corteza superior debido al adelgazamiento de la misma, y por aportes efusivos provenientes del arco magmático desarrollado asociado a la subducción. Este fenómeno podría explicar el comportamiento anómalo de una de las muestras de rocas volcánicas que tiene influencia de Pb de la corteza inferior.

Se han realizado los cálculos de edad modelo del Pb del depósito según Stacey y Kramers (1975) y Cumming y Richards (1975) obteniéndose unos valores entre 54 y 145 para los primeros, con un valor medio de 82, y entre 90 y 130 para los segundos, con un valor medio de 116 (Tabla.8.4.5). La datación U-Pb sobre circón en granitos y Rb-Sr sobre roca total reportan unas edades para la Formación Lemaire de 164.1 m.a. (Mukasa y Dalziel, 1996) y 157 ±7 m.a. (Hervé et al., 1981), respectivamente. Mientras que la datación U-Pb de circones en tobas de la Formación Tobífera (Chile) es de 145±1.5 m.a. (Calderón et al., 2007).

Muestra	Mineral	$^{206/204}$Pb (correg)	$^{207/204}$Pb (correg)	$^{208/204}$Pb (correg)	Edad (S-K)	Edad (C-R)
AR2-20-70.6	Gn	18.641	15.639	38.478	69	119
AR2-42.8-C4	Cp	18.648	15.646	38.500	79	115
AR2-42.8-C5-1	Sph	18.630	15.628	38.443	54	125
AR2-42.8-C5-2	Sph	18.648	15.643	38.495	73	115
AR2-42.8-1	Py	18.634	15.640	38.484	77	123
AR2-42.8-2	Py	18.630	15.641	38.495	82	125
AR3-180.5	Sph	18.637	15.641	38.484	77	121
AR3-88.4-C3	Sph	18.643	15.643	38.496	76	118
AR3-88.4-C6	Sph	18.640	15.642	38.490	76	119
AR4-238-1	Py	18.692	15.693	38.647	145	90
AR4-238-2	Py	18.648	15.646	38.479	79	115
AR6-171	Py	18.622	15.643	38.507	92	130
AR6-364.9	Po	18.657	15.654	38.494	88	95

Tabla.8.4.5. Relaciones isotópicas $^{206/204}$Pb, $^{207/204}$Pb y $^{208/204}$Pb corregidas de los minerales del depósito y sus edades modelo correspondientes según Stacey y Kramers (1975) y Cumming y Richards (1975).

De acuerdo a un modelo de depósito estratoligado, las edades modelo calculadas, más jóvenes, demuestran que el Pb ha tenido una historia de desintegración corta lo que nos lleva a descartar cualquier

tipo de influencia del basamento con Pb más radiogénico. Además, se observa una diferencia sistemática en los valores calculados para Cumming y Richards y Stacey y Kramers, siendo los primeros en general 35 m.a. mayores que los segundos (Tabla.8.4.5). De este modo, el modelo de evolución del Pb de Cumming y Richards es el que mejor se adapta a la evolución del Pb en el depósito de Arroyo Rojo y las edades modelo calculadas con este modelo son las que mejor concuerdan con las dataciones previas.

8.5 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE Sr-Rb Y Sm-Nd.

Se han determinado las relaciones isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ y $^{143}Nd/^{144}Nd$ de 5 rocas volcánicas y 6 rocas sedimentarias, correspondientes a la Formación Lemaire, una muestra del basamento, y en el caso del $^{87}Sr/^{86}Sr$ además 5 muestras correspondientes a cloritas de alteración hidrotermal.

Los valores actuales de $^{87}Sr/^{86}Sr$ varían entre 0.70621 y 0.74312, y los de $^{143}Nd/^{144}Nd$ entre 0.512301 y 0.512712 (Tabla.8.5.1). Las rocas detríticas presentan valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ entre 0.70621 y 0.72559 y de $^{143}Nd/^{144}Nd$ entre 0.512519 y 0.512712, las rocas ígneas entre 0.71106 y 0.72803 para $^{87}Sr/^{86}Sr$ y entre 0.512301 y 0.512418 para $^{143}Nd/^{144}Nd$, y la clorita de alteración hidrotermal entre 0.70934 y 0.74312 para $^{87}Sr/^{86}Sr$. El basamento presenta un valor de $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0.71301 y de $^{143}Nd/^{144}Nd$ de 0.512443

Los valores iniciales de estroncio muestran una gran dispersión variando entre 0.68779 y 0.71854, correspondiendo los valores extremos a las rocas ígneas que presentan las mayores variaciones (Tabla.8.5.2). Valores de la composición isotópica de Sr inicial extraños en rocas ígneas son relativamente comunes y pueden deberse al uso de una edad demasiado antigua, lo cual no es factible ya que se ha utilizado el valor de 145 m.a., datación absoluta de rocas de la formación Tobífera, análoga de Lemaire (Calderón et al., 2007), y en el caso de las rocas sedimentarias los valores obtenidos se sitúan dentro del rango de la normalidad. Otra posibilidad es que las concentraciones de Rb y Sr de las rocas estén mal calculadas, pero además de por FRX se han determinado las concentraciones de Sr y Rb de estas rocas por ICP-masas, obteniendo valores muy similares entre sí, que se sitúan dentro del rango de valores obtenidos para las rocas volcánicas de la Formación Tobífera por Bruhn et al. (1978). Las composiciones químicas de todas las rocas ígneas determinadas por FRX y discutidas en el capítulo 5 (Apartado 5.5; Tabla.5.5.3) no muestran ninguna heterogeneidad importante que explique el distinto comportamiento isotópico de Sr de las

mismas por lo tanto la opción más probable que pueda explicar esta disparidad de valores es que Sr y Rb no hayan permanecido en sistema cerrado desde que se produjo la cristalización. Esta hipótesis es compatible con la geoquímica de elementos traza que muestra para las rocas volcánica de Lemaire (riolitas, dacitas, tobas y brechas) un empobrecimiento en Sr respecto a MORB (Capitulo.5; Apartado.5.5).

Muestra	Roca/mineral	$^{87}Sr/^{86}Sr$ (actual)	$^{143}Nd/^{144}Nd$ (actual)
LM07-1	Arenisca	0.72559	0.512519
LM07-2	Lutita	0.70621	0.512672
LM07-3	Lutita	0.71516	0.512544
LM07-4	Arenisca	0.71639	0.512543
LM07-5	Lutita	0.71342	0.512573
LM07-6	Lutita	0.71622	0.512712
MLP	Basamento	0.71301	0.512443
LMO	Riolita	0.71121	0.512418
BC-6.4	Riolita	0.71975	0.512353
B1-4	Riolita	0.72314	0.512320
BS1-6	Toba crist.riolítica	0.71106	0.512301
PC4	Toba crist.dacítica	0.72803	0.512335
AR2-57-C3	Clorita	0.71145	---
AR3-1-3-C2	Clorita	0.74312	---
AR7-37-133.4-C1	Clorita	0.70991	---
AR2-57-C2	Clorita	0.71133	---
AR7-38-134.7 C1	Clorita	0.70934	---

Tabla.8.5.1. Relaciones isotópicas actuales de $^{87}Sr/^{86}Sr$ y $^{143}Nd/^{144}Nd$ determinadas en rocas volcánicas y detríticas de la Formación Lemaire, el basamento y cloritas de alteración hidrotermal.

En rocas ígneas valores iniciales de la relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ por debajo de 0.700 son geológicamente imposibles en el Fanerozoico, y por lo tanto dichos valores no se van a utilizar ni en la discusión ni en la interpretación de los datos. De este modo el valor medio de las rocas ígneas estudiadas se sitúa en 0.71145, con un valor mínimo de 0.70030 y máximo de 0.71854, que correspondería a rocas ígneas de origen continental según Faure (1986) (Fig.8.5.3). Este valor está bastante alejado del valor determinado por Rapela y Pankhurst (1993) para la provincia riolítica de Chon Aike a la que esta formación pertenece ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0.7067), y que asimilaron a una fuente heterogénea de corteza superior aunque sin descartar posibles aportes de corteza inferior o mantélicos, y del determinado por Calderón et al. (2007) para las tobas metamorfizadas de la Fm. Tobífera, análoga chilena de la Fm. Lemaire (0.707 a 150 m.a) a la que asimiló un origen también continental.

Sin embargo, se distinguen dos grupos de valores uno, por encima del valor medio calculado para las rocas ígneas, formado por

las muestras PC-4 y BC-4 con una media 0.71702, y otra muestra, por debajo BS1-6 (0.70030) (Tabla.8.5.2). A pesar de que ninguna de las muestras cae dentro de los campos delimitados en Faure (1986) para los diferentes tipos de rocas ígneas, y de que ha podido haber aportes de Rb o Sr, que hayan variado las relaciones al no comportarse como un sistema cerrado, los dos grupos de muestras parecen definir dos patrones claros uno (BS1-6) con tendencia hacia valores de magmatismo continental y otro (PC-4 y BC-4) con tendencia hacia valores de arco-isla e isla oceánica (Fig.8.5.3).

Muestra	Roca/mineral	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr$ (actual)	2σ	$^{87}Sr/^{86}Sr$ (t=145)	εSr (t=145)
LM07-1	Arenisca	139	38	10.255	0.725593	12	0.704455	1.8
LM07-2	Lutita	33	133	0.694	0.706206	8	0.704775	6.3
LM07-3	Lutita	73	47	4.350	0.715164	18	0.706198	26.5
LM07-4	Arenisca	102	80	3.571	0.716391	10	0.709030	66.7
LM07-5	Lutita	49	73	1.880	0.713419	10	0.709545	74.0
LM07-6	Lutita	109	79	3.865	0.716216	8	0.708250	55.6
MLP	Basamento	24	136	0.494	0.713013	8	0.711995	108.8
LMO	Riolita	131	62	5.919	0.711210	3	0.699011	-75.5
BC-6.4	Riolita	143	195	2.059	0.719747	12	0.715502	158.6
BS1-4	Riolita	252	41	17.152	0.723142	17	0.687790	-234.9
BS1-6	Toba crist.riol.	190	102	5.223	0.711063	15	0.700298	-57.3
PC4	Toba crist.dac.	218	133	4.605	0.728033	27	0.718542	201.8
AR2_57, C3	Clorita	2	18	0.329	0.711445	20	0.710767	91.4
AR3, 1-3, C2	Clorita	121	21	15.824	0.743123	31	0.710507	87.7
AR7-37, 133.4 C1	Clorita	13	18	1.997	0.709909	13	0.705793	20.7
AR2,57 C2	Clorita	2	18	0.329	0.711333	26	0.710655	89.8
AR7-38, 134.7 C1	Clorita	2	10	0.620	0.709338	14	0.708061	52.9

Tabla.8.5.2. Concentraciones de Sr y Rb, y relaciones $^{87}Rb/^{86}Sr$ de las muestras analizadas, relaciones isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ actuales, e iniciales corregidas a la edad jurásica de 145 m.a y valores de εSr para esa edad. Las concentraciones de Sr y Rb se han determinado por ICP-masas para las rocas ígneas y por FRX para las rocas detríticas, basamento y para las rocas totales alteradas (cloritas) de las que se extrajo la clorita para el estudio isotópico.

Esta distribución bimodal de las relaciones $^{87}Sr/^{86}Sr$ de las rocas volcánicas de la Formación Lemaire es concordante con el origen mixto con influencia del arco magmático asociado a la subducción y de fusión parcial de corteza continental, dado para el volcanismo ácido de esta formación en el Capítulo 5 (Apartado.5.5) de la presente memoria y con los datos de geoquímica isotópica de Pb del apartado anterior (Apartado.8.4) que muestran una curvas de evolución isotópica del Pb asimilable al orógeno.

El valor de la relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ del agua marina jurásica media es de 0.7068 (Burke et al., 1982), y para la edad de la Formación Lemaire datada en 145±1.3 (Calderón et al., 2007) este valor es de 0.7070. La composición isotópica de Sr inicial de las rocas

sedimentarias estudiadas varía entre 0.70445 y 0.70954 (Tabla.8.5.2), valores por debajo de los observados en la FPI para el grupo PQ (0.7113-0.7171; Tornos, 2006), fuente de los metales y en el que residieron los fluidos durante un tiempo considerable para dar lugar a un depósito de tipo *brine pool* (Tornos, 2006; Tornos et al., 2008).

El valor inicial medio de estas rocas es 0.70704 coincidiendo con el valor del agua marina. Sin embargo, se pueden distinguir claramente dos grupos de rocas con valores por encima y por debajo del valor del agua marina, correspondientes a la zona baja de la serie LM07-1, LM07-2, LM07-3 ($^{87}Sr/^{86}Sr_{medio}$ = 0.70514), y a la zona superior de la serie LM07-4, LM07-5, LM07-6 ($^{87}Sr/^{86}Sr_{medio}$ = 0.70894), por lo que la posibilidad de que el Sr se haya incorporado a las rocas por precipitación directa del agua del mar es poco probable (Tabla.8.5.2 y Fig.8.5.3). Además, según Faure (1986), el mayor aporte de Sr a la fracción autigénica de los sedimentos marinos proviene de los carbonatos, prácticamente ausentes en estas rocas de acuerdo con el estudio de Biel et al. (2007). Por todo ello la presencia de Sr autigénico en la porción detrítica de Lemaire es improbable y si lo hubiera sería una pequeña fracción, posiblemente proveniente de micas autigénicas, mineral principal de estas rocas junto con cuarzo y feldespatos (Biel et al., 2007).

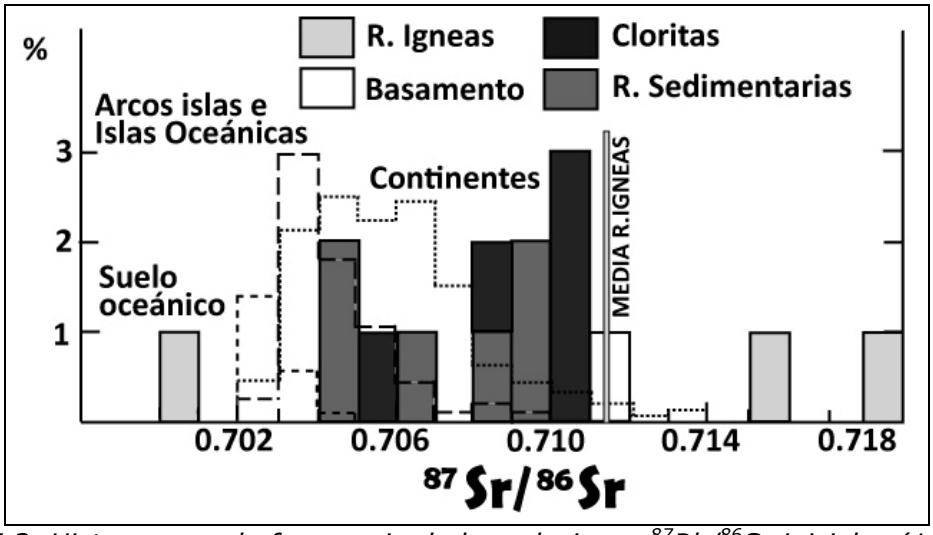


Fig.8.5.3. Histogramas de frecuencia de las relaciones $^{87}Rb/^{86}Sr$ iniciales (145 m.a.) para las rocas ígneas, rocas detríticas, basamento y cloritas. En línea discontinua se representan la distribución de estas relaciones para suelo oceánico, arcos islas e islas oceánicas y continentes tomados de Faure (1986).

La ausencia de componentes autigénicos en el Sr de la serie sedimentaria requiere la búsqueda del origen de los componentes alogénicos del mismo. La zona baja de la serie ($^{87}Sr/^{86}Sr_{medio}$ = 0.70514) presenta unos valores concordantes con la meteorización de rocas ígneas jóvenes o el depósito de ceniza volcánica (0.704 ±

0.002), mientras que la zona alta de la serie ($^{87}Sr/^{86}Sr_{medio}$ = 0.70894) parece responder a una mezcla de fracciones volcanogénicas con una composición isotópica más baja y de rocas siálicas de áreas continentales (0.720 ± 0.005), en la que es mayor la proporción relativa de la fracción volcanogénica (Faure, 1986). Esta distribución coincide con la del histograma de frecuencia de las $^{87}Rb/^{86}Sr$ iniciales de la Fig.8.5.3., de acuerdo con la idea de Faure y Hurley (1963) de que la relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ permite diferenciar el Sr que ha residido en la corteza continental por su elevado $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio del originado en el manto superior independientemente de los procesos geológicos (meteorización, transporte y sedimentación) sufridos.

Estas hipótesis son consistentes con la coincidencia del valor medio de las rocas sedimentarias de Lemaire con el valor que Dasch (1969) propuso para la relación de $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la fracción detrítica no carbonatada del Océano Pacífico en las proximidades de Tierra del Fuego ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0.7072), relacionado según este autor con la geología de los continentes de los que estas rocas derivan.

Este modelo de depósito de la serie explica muy bien la correspondencia de las composiciones isotópicas estudiadas con la curva de evolución del orógeno del plomo, fundamentalmente para las rocas sedimentarias que según Doe y Zartman (1979) indicaría que fueron generadas durante la orogénesis por erosión del arco magmático desarrollado sobre la zona de subducción.

La composición isotópica inicial de Sr de la clorita del depósito correspondiente a la alteración hidrotermal contemporánea a la formación del mismo varía entre 0.705793 y 0.710767, con un valor medio de 0.709156 (Tabla.8.5.2). Estos valores son similares a los obtenidos en rocas de alteración hidrotermal cloritizadas de los depósitos de VMS estratoligados de Folldal en Noruega (Bjerkgård y Bjørlykke, 1996) pero difieren de los valores isotópicos obtenidos para las rocas cloritizadas de alteración hidrotermal de los depósitos VMS Bent Hill en la dorsal Juan de Fuca (Goodfellow y Blaise, 1988). La proximidad de estos valores del depósito con los de las rocas sedimentarias (0.70704) sugeriría un origen de los fluidos por lavado de la serie sedimentaria infrayacente.

La representación de los valores máximos y mínimos actuales e iniciales de rocas ígneas, sedimentarias y basamento junto con la clorita en la Fig.8.5.4 da una idea de las posibles fuentes de Sr disponibles en el momento de formación del depósito de Arroyo Rojo. Hacia los 145 m.a. de años la línea que define la relación del basamento se encuentra por encima de los valores de la clorita, con valores más radiogénicos de forma que se imposibilita como posible

fuente de Sr. En el momento inicial el rango de variación de las relaciones isotópicas de Sr de las cloritas y las rocas sedimentarias es prácticamente coincidente, y aunque en la actualidad la clorita ha llegado a alcanzar valores más radiogénicos que las rocas sedimentarias, la evolución de ambas en el tiempo ha sido paralela. Estos dos factores sugieren un origen de los fluidos ricos en Sr proveniente del lavado de la serie sedimentaria. Sin embargo el amplio rango de variación de las relaciones $^{87}Sr/^{86}Sr$ iniciales y actuales de las rocas ígneas hace, que a pesar de que el Sr en ese caso puede no haberse mantenido en un sistema cerrado, no se pueda desechar por completo un aporte ígneo a los fluidos mineralizadores.

Esta hipótesis es concordante con un origen de los fluidos hidrotermales y S por lavado de la serie sedimentaria infrayacente (Apartados 8.2 y 8.3 del presente capítulo), y la coincidencia de las signaturas isotópicas de alteración y rocas sedimentarias podría ser explicada del mismo modo que en el apartado anterior (Apartado 8.4), considerando la serie sedimentaria de Lemaire como un acuífero profundo. En este "almacén" profundo los fluidos estuvieron retenidos durante un tiempo suficiente como para producirse cierta homogeneización de las signaturas isotópicas de Sr y Pb de las rocas y de los fluidos mineralizadores.

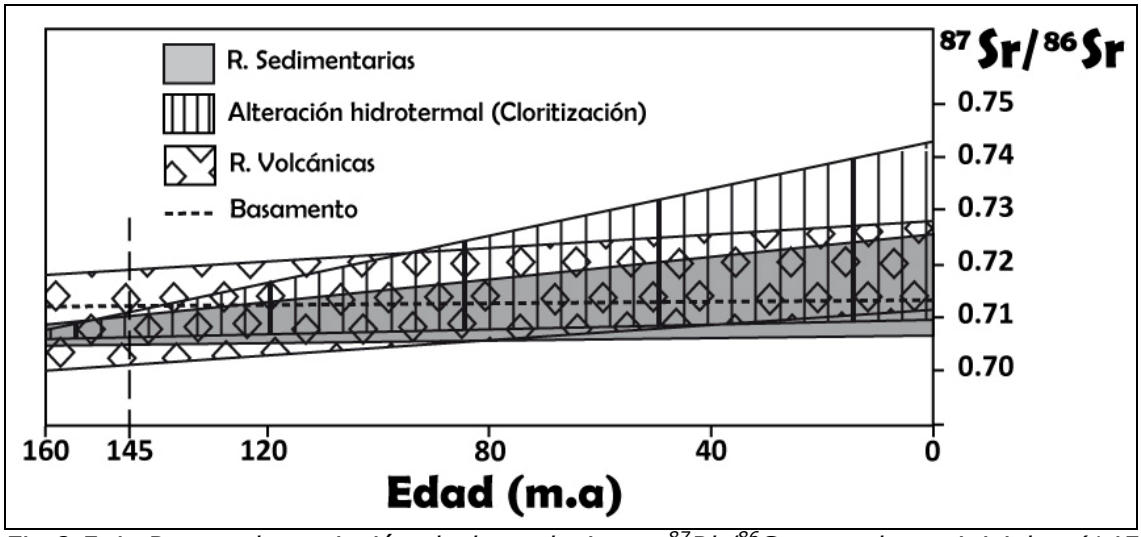


Fig.8.5.4. Rango de variación de las relaciones $^{87}Rb/^{86}Sr$ actuales e iniciales (145 m.a.) para las rocas ígneas, detríticas, basamento y cloritas.

La representación de los valores de εSr de los diferentes tipos de rocas y minerales analizados, confirma esta tendencia teniendo un rango de variación de este valor prácticamente idéntico las rocas sedimentarias y la clorita (Fig.8.5.5).

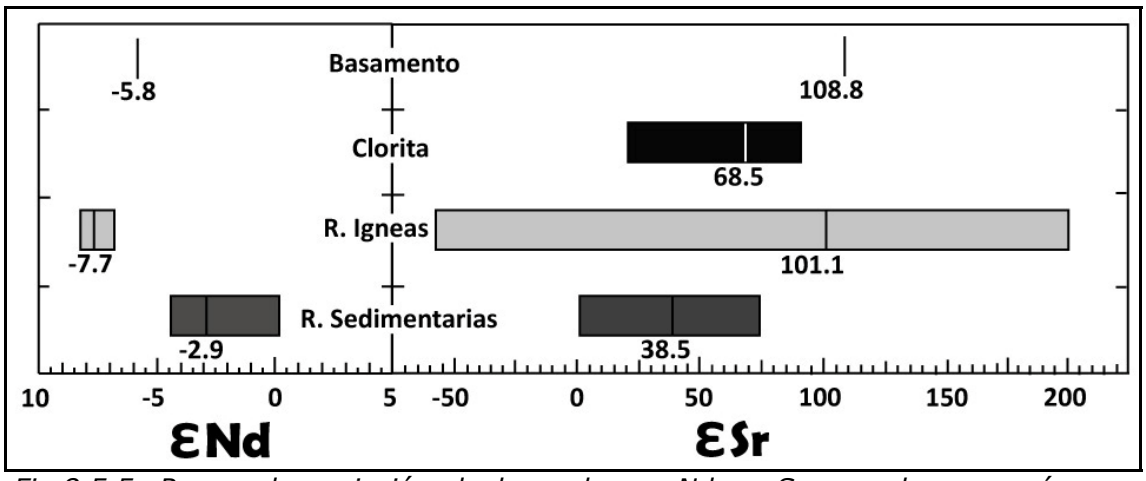


Fig.8.5.5. Rango de variación de los valores εNd y εSr para las rocas ígneas, detríticas, basamento y cloritas.

La relación inicial de $^{143}Nd/^{144}Nd$ determinada para el basamento es de 0.512321 y εNd -5.8 (Tabla.8.5.6; Fig.8.5.5). Los valores iniciales de la relación para la serie encajante varían entre 0.512197 y 0.512627 y los de εNd entre -8.2 y 0.2. Todos las muestras analizadas menos una presentan valores de εNd <0 lo que indica que el Nd presente tanto en el basamento, como en rocas ígneas y sedimentarias de la Formación Lemaire deriva de una fuente enriquecida con una relación Sm/Nd más baja que CHUR (Tabla.8.5.6).

Muestra	Roca/mineral	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$ (actual)	2σ	$^{143}Nd/^{144}Nd$ (t=145)	εNd (t=145)
MLP	Basamento	5	24	0.128	0.512443	4	0.512321	-5.8
LM07-1	Arenisca	4	19	0.134	0.512519	4	0.512392	-4.4
LM07-2	Lutita	6	24	0.158	0.512672	6	0.512522	-1.9
LM07-3	Lutita	4	21	0.130	0.512544	3	0.512421	-3.9
LM07-4	Arenisca	6	28	0.132	0.512543	16	0.512418	-3.9
LM07-5	Lutita	5	20	0.138	0.512573	5	0.512442	-3.5
LM07-6	Lutita	6	38	0.089	0.512712	4	0.512627	0.2
LMO	Riolita	5	21	0.153	0.512418	4	0.512273	-6.8
BC-6.4	Riolita	7	33	0.123	0.512353	3	0.512236	-7.5
B1-4	Riolita	5	27	0.116	0.512320	4	0.512210	-8.0
BS1-6	Toba crist.riol.	7	36	0.109	0.512301	8	0.512197	-8.2
PC4	Toba crist.dac.	8	39	0.123	0.512335	3	0.512218	-7.8

Tabla.8.5.6. Concentraciones de Sm y Nd, y relaciones $^{147}Sm/^{144}Nd$ de las muestras analizadas, relaciones isotópicas $^{143}Nd/^{144}Nd$ actuales, e iniciales corregidas a la edad jurásica de 145 m.a y valores de εNd para esa edad. Las concentraciones de Sm y Nd se han determinado por FRX.

Al contrario que las relaciones isotópicas de Sr, las relaciones de Nd iniciales muestran una mayor dispersión en las rocas sedimentarias (0.512392-0.512627) que en las rocas ígneas cuyo rango de variación es muy estrecho (<0.00008) (Tabla.8.5.6).

Las rocas ígneas estudiadas presentan unas relaciones iniciales de $^{143}Nd/^{144}Nd$ entre 0.512197 y 0.512273, con un valor medio de 0.51227 (Tabla.8.5.6) y su distribución en un histograma de frecuencias muestra un patrón de distribución correspondiente a rocas volcánicas continentales (Fig.8.5.7). Estos valores difieren de los observados por Winter (2001) para magmas del margen activo de la zona volcánica sur (SVZ) de Chile-Argentina, que son superiores y derivados del manto litosférico subyacente a la corteza oceánica, de la misma forma que difieren de ellos los datos litogeoquímicos como se observó en el capítulo 5 (Apartado 5.5). Si bien los valores de la SVZ determinados por este autor muestran un amplio rango de dispersión y su estudio no incluye muestras de la zona de Tierra de Fuego, situada al Sur de las zonas estudiadas (> 52º S).

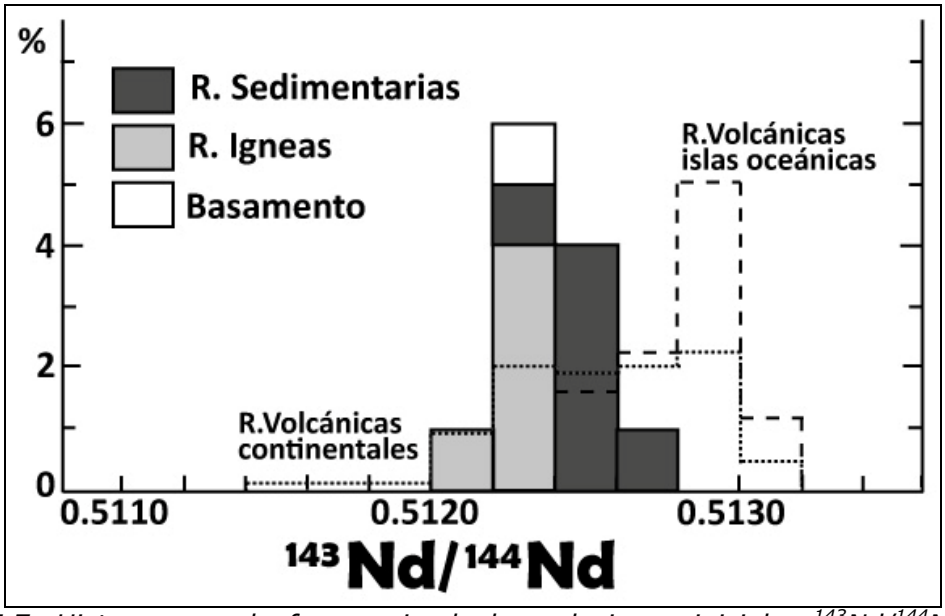


Fig.8.5.7. Histogramas de frecuencia de las relaciones iniciales $^{143}Nd/^{144}Nd$ (145 m.a.) para las rocas ígneas, sedimentarias y basamento. En línea discontinua se representan la distribución de estas relaciones para rocas volcánicas de islas oceánicas y continentes tomados de Faure (1986).

Los valores de εNd de las rocas ígneas varían entre -6.8 y -8.2 (Tabla.8.5.6; Fig.8.5.5), valores más negativos que los datos disponibles en la bibliografía para las metatobas de la Formación Tobífera (-5.1 y -5.4) situadas en Chile, al NE de Tierra de Fuego, en contacto discordante sobre el complejo ofiolítico Sarmiento, para las cuales se sugirió una afinidad fundamentalmente cortical (Calderón et. al., 2007).

Las diferencias encontradas con la bibliografía parecen estar en concordancia con la correspondencia de Lemaire en Tierra de Fuego a los primeros estadios del rifting de apertura de la cuenca marginal de trasarco "Rocas Verdes" en la que tuvo lugar fusión parcial de la corteza continental (Hanson y Wilson 1991; Biddle et al. 1996;

Galeazzi, 1996), y en la que habría una intervención menor o no intervención de corteza oceánica que proporcionaría unos valores menos radiogénicos de Nd. Estos datos indican la mayor contribución de la fusión parcial de corteza continental frente a la influencia del arco magmático para el origen de las rocas volcánicas de la Formación Lemaire inferido mediante litogeoquímica en el capítulo 5 (Apartado 5.5) y permite una mayor discriminación en la fuente del volcanismo que la geoquímica isotópica del Pb (Apartado 8.4) y del Sr anteriormente discutidas.

El valor medio de la relación inicial $^{143}Nd/^{144}Nd$ de las rocas sedimentarias es 0.512470, y se sitúa dentro del rango de valores de la relación para las aguas del océano Pacífico (Piepgras et al., 1979; Piepgras y Wasserburg, 1980) coincidiendo con la idea de estos autores de que las concentraciones de Sm y Nd del agua marina son tan bajas que la composición isotópica de los océanos está controlada por los aportes de las rocas continentales.

Los valores de εNd varían entre 0.2 y -4.4 (Tabla.8.5.6), siendo los valores más altos de todos los estudiados llegando incluso a tener un valor de εNd muy próximo a 0 con una relación Sm/Nd similar a CHUR. Como se observa en la Fig.8.5.5. el valor εNd de las rocas del basamento es intermedio entre las rocas ígneas y sedimentarias, indicando que las rocas sedimentarias no derivaron del basamento ni de la misma fuente que las rocas ígneas. De acuerdo con Faure (1986) el aumento del valor de las relaciones $^{143}Nd/^{144}Nd$ en estas rocas se debe a la adición de material mantélico durante el depósito de los sedimentos, que según Michard et al. (1985) tendría lugar durante un episodio orogénico probablemente por aporte de detritos volcanogénicos, que en este caso procederían de la erosión del arco volcánico en los primeros estadios de subsidencia de la cuenca, previos a la evolución del rifting y desarrollo de volcanismo asociado. Esta distribución es totalmente coincidente con la geoquímica isotópica del Pb que mostraba un origen del Pb de la mineralización, alteración y rocas sedimentarias, orogénico (Apartado 8.4), y destacaría el aporte durante la orogénesis de material de origen mantélico, y no únicamente de material cortical, por erosión del continente.

Se han calculado las edades modelo para el basamento, rocas ígneas y sedimentarias con respecto a CHUR y al manto empobrecido (DM). Las edades calculadas respecto a CHUR son 1000 m.a. más jóvenes que las calculadas para DM (Tabla.8.5.8). Además se observa que las edades modelo en rocas ígneas son mayores que en rocas sedimentarias, y esta diferencia es mucho más evidente en las edades modelo respecto a CHUR. La edad modelo del basamento

(CHUR=0.43 Ga y DM=1.16 Ga) es intermedia entre las rocas ígneas y sedimentarias, del mismo modo que ocurría con los valores de εNd.

La ausencia de componentes autigénicos en las rocas sedimentarias no permite el cálculo de la edad modelo Rb-Sr, y por tanto nos impide comparar la edad de depósito de los sedimentos con las edades en las que el Nd fue separado de su reservorio, de forma que no se puede comprobar si la adición de cierto componente mantélico viene reflejada por una disminución de la diferencia entre estas dos edades.

Las edades modelo CHUR y DM de las rocas sedimentarias varían entre 0.17 y 0.29 Ga (~0.23 Ga) y entre 1.00 Y 1.10 (~1.04) respectivamente, exceptuando dos muestran que proporcionan edades CHUR negativas y valores dispares de DM, mostrando en el primer caso valores próximos a su edad de depósito (145 m.a.) e indicando que la roca madre del sedimento tenía un origen mantélico (Tabla.8.5.8). Mientras que si consideramos una roca madre proveniente de un reservorio empobrecido por un proceso de fusión parcial previo, que incrementó la relación Sm/Nd respecto a CHUR, en ese caso las edades modelos obtenidas serían en torno a 900-1000 m.a. mayores que su edad de depósito.

Muestra	Roca	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$ (actual)	2 σ	Edad modelo CHUR (Ga)	Edad modelo DM (Ga)
MLP	Basamento	0.1282	0.512443	4	0.43	1.16
LM07-1	Lutita	0.1338	0.512519	4	0.29	1.10
LM07-2	Arenisca	0.1579	0.512672	6	-0.13	1.16
LM07-3	Lutita	0.1298	0.512544	3	0.22	1.00
LM07-4	Lutita	0.1315	0.512543	16	0.22	1.02
LM07-5	Arenisca	0.1382	0.512573	5	0.17	1.05
LM07-6	Lutita	0.0891	0.512712	4	-0.11	0.47
LMO	Riolita	0.1530	0.512418	4	0.77	1.72
B1-4	Riolita	0.1231	0.512335	3	0.63	1.28
BC-6.4	Riolita	0.1157	0.512320	4	0.60	1.21
BS1-6	Toba crist.riolítica	0.1094	0.512301	8	0.59	1.16
PC4	Toba crist.dacítica	0.1232	0.512353	3	0.59	1.25

Tabla.8.5.8. Edades modelo calculadas con respecto a CHUR y DM para rocas ígneas, sedimentarias y basamento.

Las edades modelo DM de las rocas volcánicas estudiadas varían entre 1.16 y 1.28 Ga (Tabla.8.5.8), salvo una muestra que alcanza 1.72 Ga, y son muy similares a las obtenidas por Calderón et al. (2007) para las metatobas de la Formación Tobífera (1.14-1.16 Ga), mientras que las edades modelo calculadas con respecto a CHUR varían entre 0.59 y 0.63. Ambas presentan valores muy superiores a su edad de cristalización (145 m.a) de forma que el magma que

originó estas rocas asimiló material cortical preexistente. Las evidentes diferencias entre las edades modelo de Sm-Nd de las rocas ígneas de la Formación Lemaire y el basamento con las rocas sedimentarias de la misma formación indican que estas últimas no derivaron del basamento ni de la misma fuente que las rocas ígneas.

De acuerdo con los datos isotópicos analizados el volcanismo ácido fueguino muestra una importante componente cortical, en consonancia con las observaciones realizadas por Nelson et al. (1980) que interpretó el origen de la porción volcánica de la Formación Lemaire por contaminación cortical o anatexia de corteza continental. Por esta razón la interpretación conjunta de la geoquímica isotópica de Sr y Nd debería hacerse de acuerdo a la clasificación de los basaltos continentales de Faure (1986) (Fig.8.5.9).

En esta figura se observa como las rocas sedimentarias y el basamento se sitúan en el cuadrante IV caracterizado por $f_{Sm}<0$ y $f_{Rb}>0$ y en el que se proyectan rocas que derivan de protolitos enriquecidos en Rb y empobrecidos en Sm. La falta de datos de isótopos de Nd para la clorita y los dispares valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ de las rocas ígneas suponen un hándicap en la interpretación de este tipo de gráficos. Sin embargo, el rango de valores isotópicos de Sr de la clorita define un campo que abarca parte del cuadrante I y IV, de la misma forma que el rango de valores isotópicos de Nd de las rocas ígneas definen un estrecho campo que cruza los cuadrantes III y IV. Las características geoquímicas de Sm y Rb hacen que la probabilidad de que las rocas se proyecten en los cuadrantes I y III sea escasa, por lo que es de suponer que las muestras correspondientes a rocas ígneas y cloritas seguirán la tendencia general proyectándose sobre el cuadrante IV. Los protolitos de las rocas proyectadas en este cuadrante pueden haber permanecido aislados, durante periodos de tiempo considerables, de forma que desarrollen composiciones isotópicas distintas o pueden corresponder a magmas derivados de sólidos residuales dejados tras la extracción de los magmas que dieron lugar a basaltos del segundo cuadrante. Estos magmas habrían sido contaminados en su ascenso por rocas ígneas y metamórficas de la corteza continental. Esta última opción parece la más viable de las dos para el origen de la Formación Lemaire, y está en consonancia con las hipótesis anteriormente descritas, ya que el comienzo del rifting sobre corteza continental dio lugar al ascenso de magmas que al atravesar la corteza habrían adquirido valores de la relación Sm/Nd propios de corteza continental.

Sin embargo, tanto la litogeoquímica como la geoquímica isotópica no permiten descartar del todo cierto aporte mantélico, como fue descrito por Bruhn et al. (1978) que defendieron que este fenómeno cortical habría ocurrido simultáneamente con un proceso

de subducción e inyección de lavas calcoalcalinas provenientes del arco volcánico y toleíticas derivadas de diapiros ascendentes del manto. De este modo la distribución de las muestras analizadas respecto a los basaltos MORB y arco-isla queda reflejada en la Fig.8.5.10. Siguiendo la misma deducción que en el caso anterior las relaciones isotópicas de Sr y Nd de las rocas estudiadas se proyectan en el cuadrante IV (Fig. 8.5.10), en las proximidades de los valores de otras rocas volcánicas originadas en el margen de subducción pacífico (Perú y Norte de Chile). Estas rocas procederían de magmas producidos en zonas de subducción, resultado de la fusión parcial y mezcla, en distintas proporciones, de rocas de corteza continental, corteza oceánica alterada hidrotermalmente, sedimentos oceánicos, y de la porción del manto por encima de la placa que subduce. En este caso la proporción de rocas de corteza continental y sedimentos oceánicos sería preponderante debido a la distancia existente entre la cuenca marginal de tras-arco y el borde de subducción.

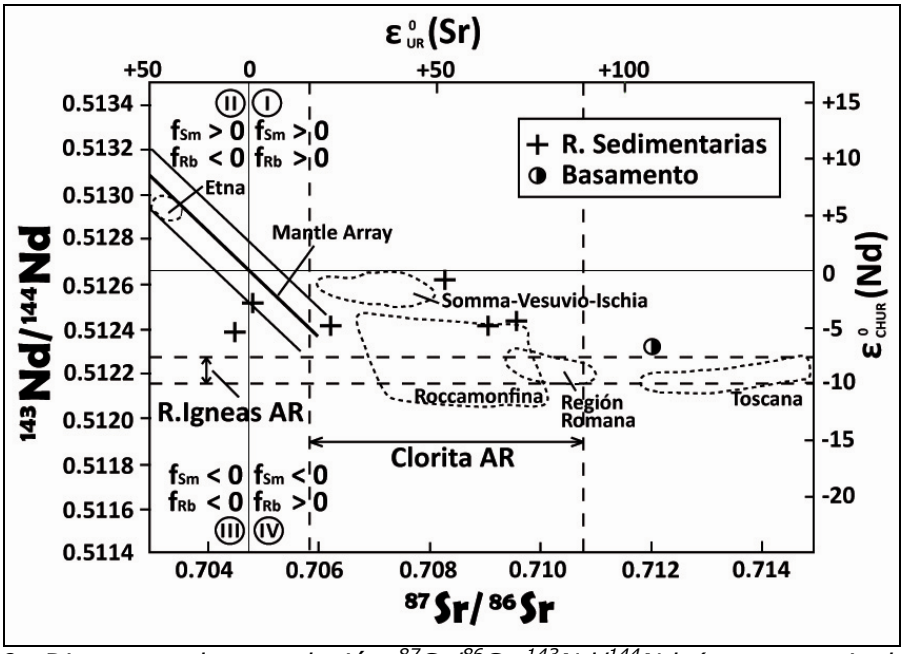


Fig.8.5.9. Diagrama de correlación $^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{143}Nd/^{144}Nd$ (y sus equivalentes εNd frente a εSr) para rocas las sedimentarias de la formación Lemaire y el basamento regional de acuerdo a la distribución de los basaltos continentales de Faure (1986). En línea discontinua gruesa el rango de valores $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la clorita de Arroyo Rojo y de $^{143}Nd/^{144}Nd$ de las rocas volcánicas de Lemaire.

Comparando la distribución de las composiciones isotópicas Sr-Nd de las cloritas de alteración hidrotermal y rocas asociadas al depósito de Arroyo Rojo con las de otros depósitos VMS a nivel mundial encontramos que la dispersión de los datos del presente estudio difiere de la de los depósitos de Kuroko (Terakado y Walker, 2005), pero se proyecta en el mismo área que otros depósitos como el de Keketale (Wan et al., 2010) o la FPI (Tornos et al., 2005) (Fig.8.5.11). Ambos depósitos fueron asimilados a un origen mixto

entre mantélico y cortical, y en el caso de Ketekale asociado a una cuenca de tras-arco debido a la excesiva contaminación cortical. Esta última característica es común al depósito de Arrojo Rojo y por analogía le correspondería un origen similar en concordancia con los datos de geoquímica isotópica del Pb que proponían un origen de los metales orogénico con influencia mantélica y cortical (Apartado 8.4).

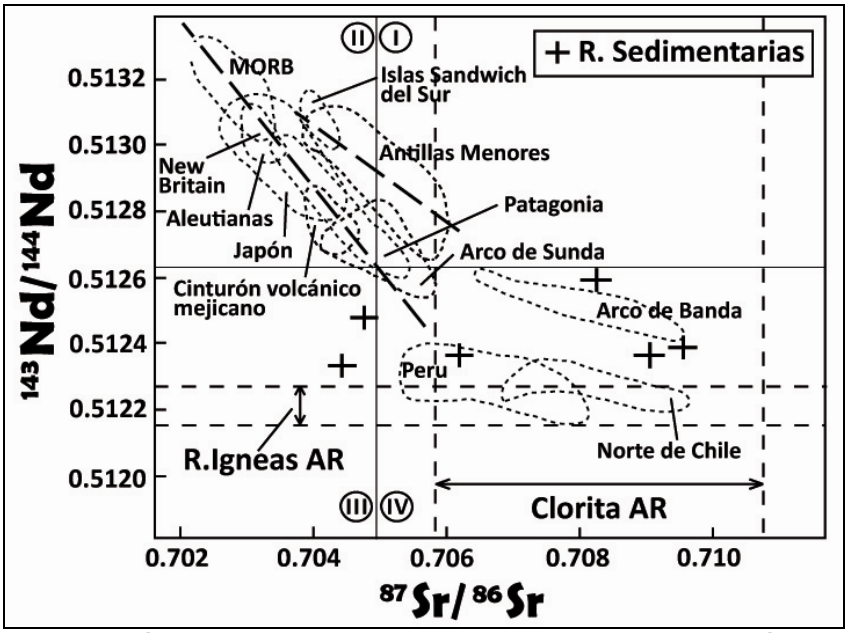


Fig.8.5.10. Proyección de las rocas sedimentarias de la formación Lemaire en el diagrama de correlación $^{87}Sr/^{86}Sr$-$^{143}Nd/^{144}Nd$ (y sus equivalentes εNd frente a εSr) para rocas volcánicas de arcos de islas y márgenes continentales activos de Faure (1986). En línea discontinua gruesa el rango de valores $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la clorita de Arroyo Rojo y de $^{143}Nd/^{144}Nd$ de las rocas volcánicas de Lemaire.

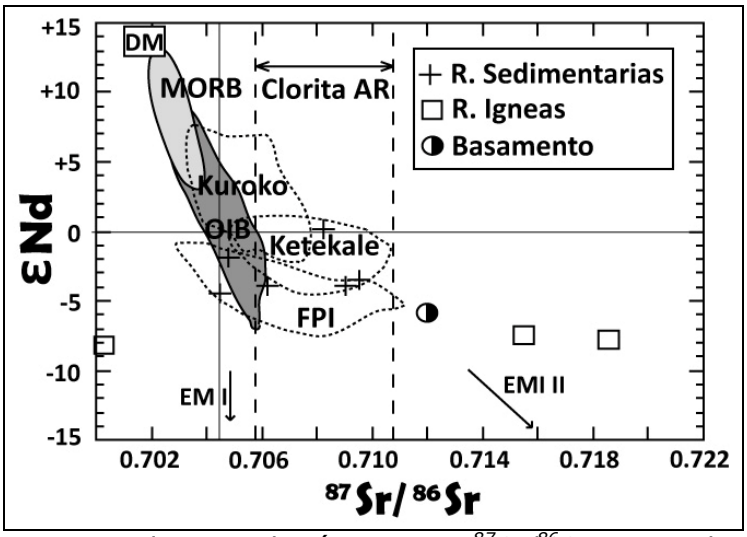


Fig.8.5.11. Diagrama de correlación entre $^{87}Sr/^{86}Sr$ y εNd de las rocas sedimentarias, ígneas y basamento de Arroyo Rojo. En línea discontinua gruesa el rango de valores $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la clorita. En color gris están representados los basaltos MORB y OIB, y en línea discontinua fina los valores de las menas y rocas relacionadas de los depósitos VMS de Kuroko (Terakado y Walker, 2005), Ketekale (Wan et al., 2010) y la FPI (Tornos et al., 2005).

8.6 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE LOS FLUIDOS

El estudio de inclusiones fluidas aporta gran cantidad de información acerca de la temperatura de formación y composición de los fluidos hidrotermales responsables de los diferentes estadios de mineralización de un depósito. Esta técnica ha sido utilizada en numerosos estudios sobre depósitos VMS y es clave en la diferenciación entre un depósito VMS de tipo Kuroko y de tipo *brine pool* (Solomon et al., 2004; Tornos y Heinrich, 2008; Tornos et al., 2008).

La importante deformación sufrida en el depósito de Arroyo Rojo, ha dificultado el hallazgo de inclusiones fluidas de origen primario. Sin embargo se han observado zonas de crecimiento de cuarzo hidrotermal con una marcada zonación, delimitada por la alineación de inclusiones fluidas en planos cristalográficos preferentes (Capítulo 5; Apartado 5.4.1), que permite el estudio petrográfico de inclusiones fluidas primarias.

La mayoría de ellas debido a su reducido tamaño (<5 μm), no permiten un estudio microtermométrico (Fig.8.6.1), y aquellas que presentan mayor tamaño se encuentran abiertas y/o estranguladas (*stretching*) debido a las condiciones de metamorfismo (P-T) y deformación alcanzadas en la zona (Fig.8.6.2), y no es posible por tanto utilizarlas para el estudio de la temperatura y salinidad de los fluidos hidrotermales (Roedder, 1984).

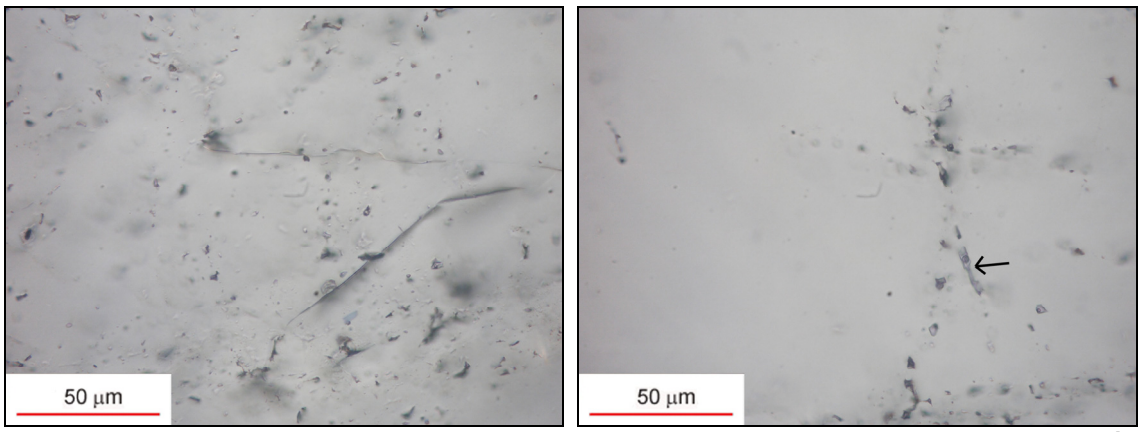
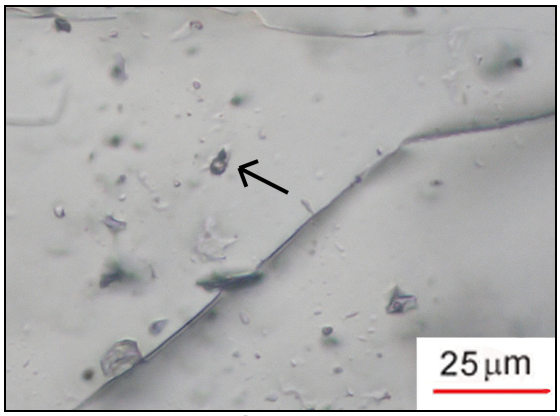


Fig.8.6.1. Inclusiones fluidas sellando microfracturas (FIPs). Fig.8.6.2. Inclusión fluida de mayor tamaño que ha sido abierta y ha sufrido "stretching".

A pesar de ello, existen algunas inclusiones, que aunque no son aptas para su estudio microtermométrico, su estudio petrográfico ha revelado la existencia de cristales cúbicos de precipitación en su interior (Fig.8.6.3 y 8.6.4), que según Roedder (1984) y Wilkinson (2001) representarían inclusiones saturadas en halita (>30 % NaCl eq.). Fluidos con salinidades tan altas son típicos de cuencas

sedimentarias (Sverjensky, 1984; Sheppard, 1986; Hanor, 1994; Nesbitt y Muelenbach, 1994; Gleeson et al., 2003; Yardley, 2005). De acuerdo con Solomon et al. (2002) son necesarias salinidades entre 3 y 10 veces mayores que el agua del mar, dependiendo de la T de exhalación estimada, para que los fluidos hidrotermales permanezcan con una flotabilidad negativa y den lugar a la formación de depósitos estratiformes en cuencas *brine pool*.



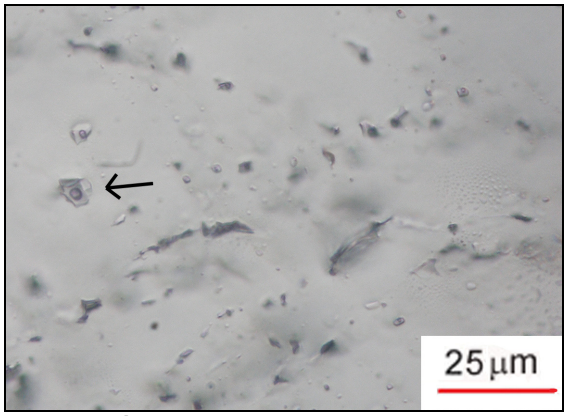


Fig.8.6.3. Inclusión fluida (<3 µm) con precipitación de un cristal hijo de halita en su interior. Fig.8.6.4. Inclusión fluida de mayor tamaño (~ 6 µm) con precipitación de un cristal hijo de halita en su interior.

En Arroyo Rojo, con temperaturas de depósito primarias estimadas entre 249 y 339 ºC (Apartado.8.2), se necesitarían mayores salinidades que las descritas en otros depósitos *brine pool*, como el de Hellyer en Australia (>15 % NaCl eq., T ~ 150-250ºC ºC; Solomon et al., 2004) o Tharsis en la FPI (<14 % NaCl eq., T ~ 70-120ºC; Tornos et al., 2008) para que los fluidos hidrotermales se comportaran como un fluido de flotabilidad negativa. De esta forma salinidades >30 % NaCl eq. estarían dentro del rango de los fluidos con un comportamiento de flotabilidad inversa en contacto con agua del mar (salmuera) de acuerdo con Turner y Cambell (1987), y su expulsión en la superficie del agua del mar daría lugar a la formación de lentes exhalativas de tipo *brine pool*.

Muchos son los orígenes propuestos para estas salmueras salinas connatas, resumidos en Tornos y Heinrich (2008); presencia de agua marina evaporada en los poros de sedimentos pizarrosos (Leach et al., 2001), disolución de evaporitas próximas (Hanor, 1994), incremento del contenido en cloro del agua marina atrapada en los sedimentos (Graf, 1982; Garavito, 2006), maduración diagenética de ilita rica en Cl a mica blanca con la consecuente liberación de Cl (Michalik, 1997) e hidratación diagenética de minerales clásticos a filosilicatos (Gleeson et al., 2003). La ausencia de evaporitas en la zona, y los datos de geoquímica isotópica de S, H/D, Pb y Sr que sustentan un modelo de los fluidos hidrotermales del depósito confinados en un acuífero profundo (conglomerados, pizarras y

turbiditas de la porción detrítica de Lemaire), son concordantes con un origen de los fluidos salinos a partir de la evolución del agua marina atrapada en los poros de la pizarras y turbiditas de la serie. Las fluctuaciones en el régimen extensivo responsable del *rifting* que generó las cuencas de *pull-apart* donde se sedimentó esta formación, pudieron provocar periodos de exposición y evaporación en las que la concentración de sales del agua marina atrapada en los poros se hubiera incrementado hasta alcanzar valores altos (>30 % NaCl eq.). Sin embargo, no pueden excluirse ninguno de los otros posibles mecanismos de formación que incluyen la interacción de agua marina con la serie sedimentaria.

De acuerdo con Sato (1972) estos fluidos hidrotermales corresponderían al tipo I (Fig.7.1.1; Capítulo.7; Apartado.7.1) de gran salinidad, y densidad superior al agua del mar, de forma que permanecerían sobre el sustrato marino, desplazándose a favor de la pendiente y acumulándose en el fondo de depresiones topográficas como *brine pools*.

Según Huston y Large (1998) y Large (1992), las temperaturas estimadas de formación del depósito (249-339ºC), no permiten transportar cantidades importantes de Cu, explicando así la escasez de calcopirita en el depósito de Arroyo Rojo. De acuerdo con este último autor un fluido hidrotermal típico de depósitos VMS está caracterizado por un pH = 4, 1 molal NaCl, $a_{H2S} = 10^{-3}$ y $SO^{-2}{}_4/H_2S = 10^{-1}$. Sin embargo, a partir de estas temperaturas es posible acotar los parámetros físico-químicos del fluido que originó el depósito de Arroyo Rojo.

La presencia en el muro del depósito de la asociación pirita-pirrotita, permite estimar un valor ΣS (0.005) intermedio entre el dado por Ohmoto (1986) para sistemas dominados por pirita (ΣS=0.01) y por pirrotita (ΣS=0.001). En Arroyo Rojo, la presencia de pirrotita predominante sobre pirita a bajas temperaturas (<500ºC) y pH (<6), en la asociación mineral del muro por debajo de los sulfuros masivos, y la ausencia de barita indican según Ohmoto (1972), una baja relación $S0_4/H_2S$ del fluido y, en consecuencia, el predominio de H_2S como especie de azufre dominante en la solución. De acuerdo con Ohmoto (1986) cuando la pirrotita es el sulfuro estable, su $\delta^{34}S$ es prácticamente igual al del H_2S y al del azufre total de la solución, tal y como se indicó en el Capítulo 8 (Apartado.8.2).

La ausencia de feldespato, caolinita y marcasita, escasez de carbonatos coetáneos y abundancia de sericita en la alteración hidrotermal de Arroyo Rojo, sugieren unos pH relativamente ácidos (4-4.5) para temperaturas entre 200 y 300ºC (Khin Zaw et al., 1996;

Ohmoto, 1996; Benning et al., 2000; Solomon y Gaspar, 2001; Solomon et al., 2004).

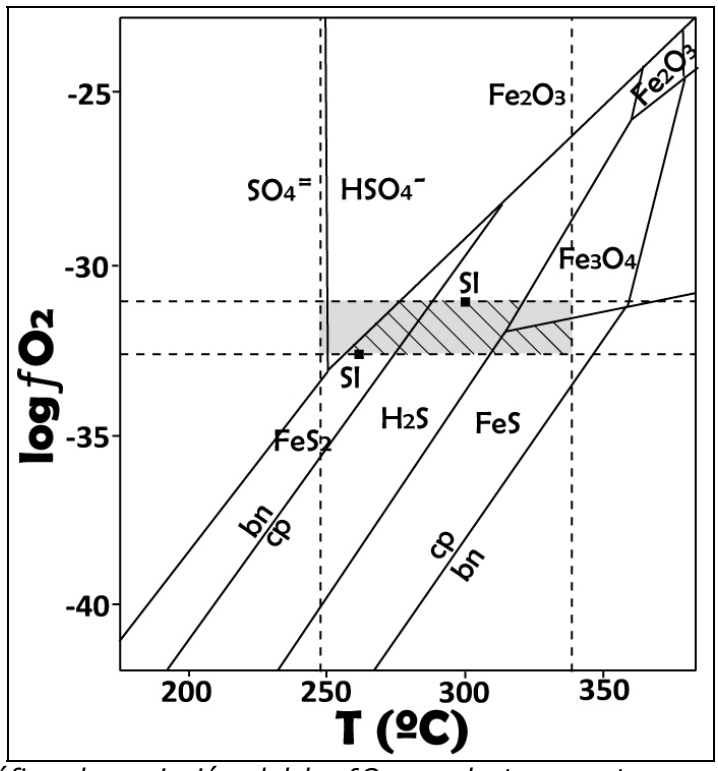


Fig.8.6.5. Gráfica de variación del log$f O_2$ con la temperatura, con los campos de estabilidad de los principales sulfuros, H_2S, $SO_4^=$ y HSO_4^-. El área sombreada limita el rango de valores del log$f O_2$ para las temperaturas de formación de Arroyo Rojo. Las líneas oblicuas demarcan el campo de estabilidad de los sulfuros y H_2S en el depósito.

El log$f O_2$ se ha calculado a partir del contenido en Fe de la esfalerita. La fracción molar de la esfalerita de FeS_{Sph} varía de 5.50 a 7.72 para los valores extremos de temperaturas estimados 249 y 339ºC, correspondiéndoles, según Craig y Scott (1974), una actividad de FeS de 0.1406 y 0.1974, respectivamente. El valor del log$f O_2$ compatible con estos valores, según estos autores, se sitúa entre -31.49 y -32.58 para el campo de estabilidad de la pirita y H_2S (Fig.8.6.5).

Estos valores de $f O_2$ coinciden con los establecidos por Tornos y Heinrich (2008) para los fluidos hidrotermales equilibrados con una serie siliciclástica (-32.2 a una T=325ºC), próximos al límite PPM (pirita-pirrotita-magnetita), y son consistentes por lo tanto con un depósito de sulfuros masivos formado por exhalaciones de salmueras pobres en azufre sobre una cuenca de tipo *brine-pool*.

8.7 CONCLUSIONES

Los valores de $\delta^{34}S_{CDT}$ de la mineralización de Arroyo Rojo muestran una amplia variabilidad (-27.5 - 2.6 ‰), con valores más negativos en la mineralización diseminada a techo y muro, y valores más pesados en el cuerpo masivo, de forma inversa a la observado en otros depósitos VMS, y es coherente con su clasificación como un depósito *brine pool*. Este amplio rango de valores es fruto de la amplia variabilidad textural del depósito y de la existencia de diferentes fuentes de S.

La distribución de los valores de $\delta^{34}S_{CDT}$ del depósito refleja un aumento en el isotopo pesado con la evolución textural y metamórfica del mismo, de forma más evidente en la pirita. A pesar de conservarse los valores de $\delta^{34}S$ originales parece que existe cierta tendencia a la homogeneidad isotópica en los minerales más afectados por el metamorfismo, ya que las texturas metamórficas muestran un rango de variabilidad mínimo, que disminuye al aumentar el grado metamórfico hasta ser mínimo en texturas de recristalización.

Los valores isotópicos de S de Arroyo Rojo se sitúan fuera del rango esperado para depósitos formados a partir del agua marina contemporánea con un valor medio de $\delta^{34}S_{CDT}$ en torno a un 24.2 ‰ más ligero que los valores del sulfato del agua marina existentes en el tiempo de su formación.

Los valores $\delta^{34}S$ más negativos del depósito, correspondientes a la mineralización primaria y diagenética, evidenciarían un origen por reducción bacteriogénica de sulfato marino, en ambientes marinos de abiertos (medio euxínico) a algo restringidos o cerrados. De acuerdo con el valor de $\delta^{34}S$ del fluido (H_2S) que originó el depósito (-5 ‰), en el límite del valor considerado magmático (Ohmoto y Goldhaber, 1997), la formación de estos sulfuros más negativos, correspondientes a los estadios primarios de la mineralización, habría tenido lugar en los poros de tobas y brechas de la serie volcánica encajante por entrada de agua marina subsuperficialmente y mezcla lenta con el fluido hidrotermal ascendente. Este mecanismo de formación ha sido propuesto en otros depósitos considerados *brine pool*.

El origen de los valores de $\delta^{34}S$ más pesados, correspondientes a la etapa hidrotermal y metamórfica, del depósito de Arroyo Rojo, no responden a una reducción inorgánica a alta temperatura. Los valores de $\delta^{34}S$ de las rocas detríticas de la Formación Lemaire (-9.6 a -0.6 ‰) coincidentes con estos valores más pesados indicando el lavado progresivo de la serie sedimentaria infrayacente como origen más

probable del S para estos sulfuros, aunque sin descartar cierta influencia ígnea, procedente del lavado de la serie volcanoclástica de Lemaire.

Se han determinado las temperaturas para los pares pirita-esfalerita y calcopirita-esfalerita utilizando las ecuaciones de Kajiwra y Krouse (1971) y Friedman y O'Neil (1977) y obteniéndose temperaturas (135º-339ºC), coherentes con las estimadas para la formación de los diferentes estadios de la mineralización y alteración hidrotermal asociada. La ecuación de Ohmoto y Rye (1979) aporta temperaturas muy similares para todos los pares. Las texturas de crecimiento, deformación y cataclasis presentan una temperatura de formación mayor (249-339ºC) que las texturas de deformación, recristalización y *annealing* (135- 249ºC) indicando que las temperaturas alcanzadas durante el metamorfismo corresponden a la facies prenhita-pumpellita estimada para la Formación Lemaire.

La distribución de $\delta^{18}O_{SMOW}$ deshidratado en cloritas del depósito muestra un decrecimiento progresivo de este valor al aumentar el grado de alteración, con valores más ligeros dentro los niveles de sulfuros masivos (7-12 ‰), valores intermedios en zonas proximales (8-14 ‰) y valores más pesados en zonas distales (11-14%).

Se han determinado las temperaturas de formación de la clorita según el método de Kranidiotis y MacLean (1987) (97-201 ºC) y el de de Cathelineau (1988) (169-381 ºC), siendo los valores de este último los más coherentes con las temperaturas estimadas para la formación del depósito y alteración hidrotermal asociada y las obtenidas por geoquímica isotópica del S, y los utilizados en el cálculo del fraccionamiento isotópico clorita-fluido del $\delta^{18}O$.

La distribución de las temperaturas de Cathelineau en el depósito de Arroyo Rojo con temperaturas mayores (200-350 ºC) en muestras más distales y menores en muestras de sulfuros masivos (150-300 ºC), ha sido utilizada en la determinación del $\delta^{18}O$ del fluido en muestras muy distales (T_{media} = 344 ºC; $[Fe/(Fe+Mg)]_{medio}$ = 0.49), distales (T_{media} = 285 ºC; $[Fe/(Fe+Mg)]_{medio}$ = 0.29), proximales (T_{media} = 260 ºC; $[Fe/(Fe+Mg)]_{medio}$ = 0.12) y de sulfuros masivos (T_{media} = 254 ºC; $[Fe/(Fe+Mg)]_{medio}$=0.10). Esta distribución es coherente con las altas temperaturas alcanzadas por la alteración hidrotermal de fondo marino (300-400ºC) que desarrolló clorita ferrosa y con las temperaturas de formación del depósito y de la clorita magnésica de alteración hidrotermal asociada.

Los valores de $\delta^{18}O$ del fluido calculados (6.05-13.3 ‰) son muy pesados y pueden explicarse por interacción y reequilibrio de los fluidos con una serie siliciclástica, de forma similar a la descrita en

otros depósitos clasificados como *brine pool*. La distribución de los valores medios de $\delta^{18}O$ indica un incremento de la signatura isotópica del fluido al alejarnos de los niveles mineralizados.

Los valores $\delta^{18}O$ del fluido se sitúan dentro del rango de las aguas metamórficas y parte de las magmáticas, y los de la clorita, dentro del rango de las rocas metamórficas, y entre las riolitas y andesitas y sedimentos detríticos, ambos valores por encima del valor medio $\delta^{18}O$ del manto (5.7±0.3 ‰), poniendo de manifiesto la posible influencia del metamorfismo en el fraccionamiento isotópico.

La geoquímica isotópica del hidrógeno muestra una variación de los valores de δD_{SMOW} en la clorita (-90 ‰ a -40 ‰), incrementándose hacia valores más pesados desde zonas distales a zonas mineralizadas.

El valor de fraccionamiento del fluido mineralizador αchl-agua para el hidrógeno es de -25 ‰ para muestras distales a la mineralización (T_{media} de formación = 328 ºC) y de -27 ‰ para muestras proximales y dentro de sulfuros masivos (T_{media} de formación = 259 ºC). El δD del fluido calculado a partir de estos valores muestra una amplia variabilidad, poco habitual en un mismo depósito de sulfuros (-62.7 a -15.4 ‰), con valores más ligeros para muestras distales y más pesados para muestras dentro de sulfuros, e intermedios para muestras proximales.

Los valores de δD de la clorita de Arroyo Rojo se sitúan dentro del rango correspondiente a rocas sedimentarias y parte de las rocas ígneas y metamórficas, de forma similar al valor de $\delta^{18}O$, mientras que los valores δD del fluido se sitúan dentro del rango de las aguas meteóricas.

Los datos conjuntos de δD y $\delta^{18}O$ de los fluidos mineralizadores proyectan dentro del campo de las "aguas metamórficas", con influencia de aguas marinas, metasedimentos y aguas magmáticas. Las muestras correspondientes a cloritas muy distales a la mineralización muestran signaturas isotópicas de H inferiores al resto, por lo que es plausible suponer un origen metamórfico para los fluidos responsables de la alteración hidrotermal regional, explicando así la gran variabilidad de valores de δD del depósito. El resto de muestras se sitúan dentro del rango esperable para los depósitos de sulfuros masivos, y su composición química, proximidad a los cuerpos mineralizados y deformación sufrida por efecto del metamorfismo posterior invalidan este posible origen.

Considerando únicamente los valores dentro del rango de sulfuros masivos, los altos valores de $\delta^{18}O$ y bajos de δD, indican que el

origen más probable de los fluidos hidrotermales es por interacción y reequilibrio con la serie sedimentaria infrayacente, constituida por las pizarras y turbiditas de la Formación Lemaire, y el basamento metamorfizado de la Formación Lapataia, aunque no se podría excluir por completo cierto aporte magmático.

Las relaciones isotópicas de Pb del depósito corregidas presentan pequeñas variaciones (< 0.9 unidades para la relación $^{206/204}$Pb) indicando similitudes en el tiempo de formación y en la fuente de plomo, así como una marcada homogeneización, exceptuando los valores del basamento, que por su antigüedad son más radiogénicos. Variaciones mucho menores en el caso de sulfuros, rocas sedimentarias y cloritas de alteración hidrotermal (< 0.2 unidades) sugieren una íntima relación entre la mineralización, la actividad hidrotermal que la formó y la serie sedimentaria de muro.

La proyeccción de estas relaciones corregidas sobre las curvas de evolución isotópica de Doe y Zartman (1979) y Zartman y Haines (1988) muestra una alineación de la mayoría de los datos sobre la curva de evolución del orógeno, con algunos valores de rocas magmáticas próximos a la curva de evolución de la corteza superior, indicando un origen del Pb fundamentalmente orogénico con aporte de Pb de la corteza superior durante la formación del orógeno. Los valores de la mineralización, alteración hidrotermal y la serie detrítica de Lemaire, se sitúan sobre el mismo punto de la curva de evolución sugiriendo un origen similar o una homogeneización de la fuente de plomo.

Los valores medios de la relación μ (9.75 y 9.95) y ω (36.18-36.80), calculados según el modelo de Stacey y Kramers (1975), para la mineralización, rocas y cloritas, son muy homogéneos, y corroboran un origen del plomo orogénico con cierta influencia de la corteza superior.

La homogeneidad de las composiciones isotópicas de Pb indican una fuente común de metales, que sería la serie sedimentaria Lemaire infrayacente al depósito, debido a la proximidad entre sus composiciones isotópicas ($^{206/204}Pb_{media}$=18.68; $^{207/204}Pb_{media}$=15.64; μ = 9.78), las de la mineralización ($^{207/204}Pb_{media}$ = 15.65; $^{206/204}Pb_{media}$=18.65; μ=9.82) y las de la alteración hidrotermal ($^{206/204}Pb_{media}$=18.67; $^{207/204}Pb_{media}$=15.64; μ=9.80) e indicaría un posible efecto homogeneizador de los fluidos hidrotermales al atravesar la serie sedimentaria, que no afectó tan ampliamente a las rocas volcánicas.

Las edades modelo de Pb del depósito calculadas según Stacey y Kramers (54-145; ~ 82 m.a.) y Cumming y Richards (90-130; ~116

m.a.), más jóvenes que la edad del depósito, muestran una historia de desintegración del Pb sin influencia del basamento. El modelo de evolución del Pb y las edades modelo calculadas según Cumming y Richards son los que mejor se adaptan a la evolución del Pb y dataciones realizadas en el depósito de Arroyo Rojo.

Las rocas ígneas muestran valores extraños y muy variables de la relación inicial $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0.68779-0.71854) que junto con la litogeoquímica parecen indicar que Sr y Rb no han permanecido en sistema cerrado desde que se produjo la cristalización. A pesar de ello la utilización de los valores superiores a 0.700 muestra una distribución coherente con las rocas volcánicas de origen continental, y se distinguen dos grupos de valores uno con tendencia hacia valores de magmatismo continental y otro con tendencia hacia valores de arco-isla e isla oceánica. De forma concordante con el origen mixto con influencia del arco magmático asociado a subducción y de fusión parcial de corteza continental, dado para el volcanismo ácido de la Formación Lemaire, y con los datos de geoquímica isotópica del Pb, que muestran una evolución isotópica del Pb asimilable al orógeno.

El valor inicial medio de las rocas sedimentarias coincide con el valor de la relación $^{87}Sr/^{86}Sr$ del agua marina para la edad de depósito (145±1.3). La clara diferenciación de dos grupos de rocas con valores superiores e inferiores a este, así como la ausencia de carbonatos, mineral autigénico predominante en este tipo de rocas, sugieren una escasa probabilidad de que el Sr se haya incorporado a las rocas por precipitación directa del agua marina. Los valores medios de estos dos grupos correspondientes a la zona baja de la serie sedimentaria ($^{87}Sr/^{86}Sr_{medio}$ = 0.70514) y a la zona alta ($^{87}Sr/^{86}Sr_{medio}$ = 0.70894) indican unos componentes alogénicos del Sr concordantes con la meteorización de rocas ígneas jóvenes o depósito de ceniza volcánica, para los primeros, y con la mezcla de fracciones volcanogénicas y rocas siálicas de áreas continentales, para los segundos. Este modelo coincide con la curva de evolución del orógeno del plomo para las rocas sedimentarias, indicando un origen por erosión del arco magmático desarrollado sobre la zona de subducción durante la orogénesis.

La composición isotópica de Sr de la clorita del depósito, correspondiente a la alteración hidrotermal contemporánea a la formación del mismo (0.709156), es muy próxima a la de las rocas sedimentarias (0.70704). Además hacia los 145 m.a el rango de variación de $^{87}Sr/^{86}Sr$ de las cloritas y las rocas sedimentarias es prácticamente coincidente, y la evolución de ambas en el tiempo ha sido paralela, sugiriendo un origen de los fluidos ricos en Sr

proveniente del lavado de la serie sedimentaria. Sin embargo la amplia variación de las relaciones $^{87}Sr/^{86}Sr$ iniciales y actuales de las rocas ígneas no permite desechar por completo un origen ígneo de los fluidos mineralizadores.

La relación inicial $^{143}Nd/^{144}Nd$ de las rocas sedimentarias (0.512392-0.512627) y los valores de εNd (-4.4 - +0.2) son mayores que los de rocas ígneas y basamento, indicando la adición de material mantélico durante el depósito de los sedimentos por aporte de detritos volcanogénicos durante el episodio orogénico, debido a la erosión del arco volcánico en los primeros estadios de subsidencia de la cuenca previos a la evolución del rifting y desarrollo de volcanismo asociado.

La relación inicial $^{143}Nd/^{144}Nd$ del basamento (0.512321), y la serie encajante (0.512197-0.512627) y los correspondientes valores de εNd para el primero (-5.8) y el segundo (-8.2 y 0.2) indican que el Nd presente tanto en el basamento, como en rocas ígneas y sedimentarias de la Formación Lemaire deriva de una fuente enriquecida con una relación Sm/Nd más baja que CHUR.

Las rocas ígneas analizadas presentan unas relaciones iniciales de $^{143}Nd/^{144}Nd$ entre 0.512197 y 0.512273 (~0.51227) y unos valores de εNd entre -6.8 y -8.2 con un patrón de distribución correspondiente a rocas volcánicas continentales.

La geoquímica isotópica de Sr-Nd de las rocas sedimentarias e ígneas de la Formación Lemaire, el basamento regional y las cloritas de alteración hidrotermal del depósito se proyectan sobre el cuadrante IV de la clasificación de los basaltos continentales y marinos de Faure (1986). El origen más probable de los magmas que generaron estas rocas es derivado de un sólido residual tras la extracción de magmas basálticos del segundo cuadrante, y contaminado en su ascenso por rocas ígneas y metamórficas de la corteza continental, para el caso de los basaltos continentales, y producido en una zona de subducción por fusión parcial y mezcla, en distintas proporciones, de rocas de corteza continental, corteza oceánica alterada hidrotermalmente, sedimentos oceánicos, y de la porción del manto por encima de la placa que subduce, para el caso de los basaltos marinos.

Ambas hipótesis son compatibles con el comienzo del rifting en la cuenca marginal de tras-arco, que dio lugar por una lado al ascenso de magmas del manto empobrecido que habrían sufrido contaminación cortical al atravesar la corteza continental, y por otro a la fusión parcial y mezcla en mayor proporción de rocas de corteza continental y sedimentos oceánicos, que corteza oceánica y manto,

debido a la distancia existente entre la cuenca y el borde de subducción.

Las edades modelo CHUR de las rocas sedimentarias (0.17 y 0.29 Ga) muy próximas a su edad de depósito (145 m.a.) sustentan un origen mantélico para la roca madre del sedimento. Las edades modelo DM (1.16-1.28 Ga) y CHUR (1.16-1.28 Ga) de las rocas ígneas son muy superiores a su edad de cristalización (145 m.a) indicando que el magma que originó estas rocas asimiló material cortical preexistente. La edad modelo del basamento (CHUR=0.43 Ga y DM=1.16 Ga) es intermedia entre las rocas ígneas y sedimentarias.

La diferencia entre las edades modelo de Sm-Nd de las rocas sedimentarias de la Formación Lemaire con las rocas ígneas de la misma formación y el basamento regional, y un valor de εNd del basamento intermedio entre las rocas ígneas y sedimentarias evidencian que las rocas sedimentarias no derivaron del basamento ni de la misma fuente que las rocas ígneas.

Las composiciones isotópicas Sr-Nd de la alteración hidrotermal y rocas asociadas al depósito de Arroyo Rojo indican un origen mixto para el mismo, entre mantélico y cortical, asociado a una cuenca de tras-arco, por la excesiva contaminación cortical, de forma análoga a la de otros depósitos VMS y en concordancia con los datos de geoquímica isotópica del Pb que proponían un origen de los metales orogénico con influencia mantélica y cortical.

La geoquímica isotópica de S, H/D y Sr sugieren un origen del S y de los fluidos hidrotermales formadores del depósito por interacción y reequilibrio con la serie sedimentaria infrayacente, constituida por las pizarras, conglomerados y turbiditas de la Formación Lemaire, aunque no se podría excluir por completo cierto aporte magmático.

El origen del S y el origen de los fluidos hidrotermales por lavado de la serie siliciclástica infrayacente ha sido el mecanismo propuesto por Tornos y Heinrich (2008) para explicar la formación de depósitos exhalativos ricos en Fe en salmueras pobres en sulfuro, encajados fundamentalmente en series pizarrosas y que puede aplicarse a depósitos de tipo *brine pool*.

De acuerdo con Marcoux (1998) la formación del depósito de Arroyo Rojo habría tenido lugar por la existencia de un sistema hidrotermal de convección (*magmatic floor heating*) en el que las pizarras, conglomerados y turbiditas de la Formación Lemaire se comportaron como un acuífero profundo muy poroso, en el que los fluidos estuvieron retenidos durante un tiempo suficiente como para homogeneizarse de forma que los fluidos hidrotermales de Arroyo

Rojo habrían adquirido una signatura "sedimentaria" común a mineralización, rocas sedimentarias y cloritas de alteración. Tras permanecer almacenados en la parte basal de la formación, el avance progresivo de las soluciones hidrotermales hacia la superficie a través de fracturas y vesículas de niveles tobáceos y brechoides de la serie volcánica suprayacente dio lugar a múltiples descargas poco localizadas generando sucesivas lentes de sulfuros apiladas (*stacked lenses-style* o *stacked*) sobre estos niveles más permeables.

La geoquímica isotópica de Pb, Sr y Nd indica un origen para el Pb, las rocas ígneas y sedimentarias de la Formación Lemaire orogénico, relacionado con la apertura de la cuenca marginal de tras-arco "Rocas Verdes". En los primeros estadios de subsidencia de la cuenca e inicio del rifting, tuvo lugar la sedimentación del grueso de la porción detrítica de Lemaire con gran influencia mantélica procedente de la erosión del arco magmático adyacente. Conforme avanzó el proceso de rifting, se produjo adelgazamiento cortical y fusión parcial de la corteza superior asociada, dando lugar al volcanismo de la porción volcánica de Lemaire, que pudo tener también aportes efusivos provenientes del arco magmático desarrollado asociado a la subducción.

Las condiciones de metamorfismo (P-T) y deformación alcanzadas en el depósito de Arroyo Rojo, han dificultado el hallazgo y estudio de inclusiones fluidas de origen primario, debido a su reducido tamaño, y a la apertura y *stretching* sufrido. A pesar de ello, el estudio petrográfico de inclusiones fluidas, en cuarzo hidrotermal zonado, alineadas en planos cristalográficos preferentes, ha revelado la presencia en algunas de ellas de cristales cúbicos de halita precipitados, que representarían según Roedder (1984) y Wilkinson (2001) inclusiones saturadas en halita (>30 % NaCl eq.), para el rango de temperaturas de depósito primarias estimadas en Arroyo Rojo (249-339 ºC). De acuerdo con Turner y Cambell (1987) y Solomon et al. (2002) estas salinidades y temperaturas se sitúan dentro del rango de los fluidos hidrotermales con un comportamiento de flotabilidad inversa en contacto con agua del mar (salmuera), necesarios para formación de lentes exhalativas en cuencas de tipo *brine pool.*

La ausencia de evaporitas en la zona, y los datos de geoquímica isotópica de S, H/D, Pb y Sr que sustentan un modelo de sistema hidrotermal de acuífero profundo, son concordantes con un origen de los fluidos salinos a partir de la evolución del agua marina atrapada en los poros de la pizarras y turbiditas de la serie, probablemente debido a las sucesivas fluctuaciones en el régimen extensivo responsable del *rifting* que generó las cuencas de *pull-apart* donde se sedimentó esta formación.

Los fluidos hidrotermales responsables de la formación del depósito de Arroyo Rojo serían de tipo I (Sato, 1972) con una salinidad y densidad superior al agua del mar, de forma que permanecerían sobre el sustrato marino, desplazándose a favor de la topografía y acumulándose en el fondo cuencas de tipo *brine pool*.

El $\log f O_2$ calculado a partir del contenido en Fe de la esfalerita, para el rango de temperaturas estimadas en el depósito, entre 249 y 339ºC, es de -31.49 y -32.58, respectivamente, para el campo de la estabilidad de pirita y H_2S, y coincide con los valores propuestos por Tornos y Heinrich (2008) para fluidos hidrotermales equilibrados con una serie siliciclástica (-32.2 a una T=325ºC) formados por exhalaciones de salmueras pobres en azufre sobre una cuenca de tipo *brine-pool*.

De acuerdo a los datos de geoquímica isotópica e inclusiones fluidas el modelo hidrotermal de Arroyo Rojo sería mixto entre el *modelo hidrotermal-oceánico* y el de acuífero estratificado. En él, los fluidos hidrotermales se almacenaron en los poros de la serie sedimentaria infrayacente, que actuó como un acuífero permeable y en la que se produjo el lavado de metales y S. La intrusión de un plutón subvolcánico que actuó de foco de calor desarrolló un sistema hidrotermal de convección (*magmatic floor heating*) de descarga difusa, en el que el flujo de los fluidos hidrotermales se canalizó a través de las rocas más permeables, tobas y brechas tobáceas.

9. Modelo genético. Conclusiones

9. Modelo genético. Conclusiones

9.1 DISCUSIÓN FINAL Y MODELO GENÉTICO

Los trabajos previos realizados sobre Arroyo Rojo lo incluyen dentro del grupo de los VMS de tipo Kuroko (Ametrano et al., 1999; Acevedo et al., 2005). Aunque ya estos últimos autores sugirieron que las lentes mineralizadas podrían representar diferentes horizontes exhalativos, la ausencia de estructuras de tipo *mound* y de chimeneas de alimentación o *stockwork*, características de los depósitos VMS de tipo Kuroko, permiten interpretar este depósito como un *brine pool* tal y como hicieron Biel et al. (2010).

En la actualidad dos son los modelos propuestos para la formación de depósitos exhalativos estratiformes con ausencia de estructuras de *mounds*: (a) La coincidencia de importantes episodios anóxicos mundiales con la formación de los mayores depósitos de sulfuros masivos, de forma que fluidos de baja salinidad podrían elevarse formando plumas flotantes que se extendieran lateralmente hasta alcanzar una flotabilidad neutra, dando lugar a la dispersión y caída de sulfuros sobre el fondo marino (Goodfellow y Peter, 1996; Goodfellow et al., 2003); (b) El desarrollo de ambientes anóxicos locales formados por la acumulación de fluidos hidrotermales reducidos y salinos en cuencas de tercer orden. Este mecanismo de *brine pool* ha sido descrito para la formación de sulfuros masivos tanto SEDEX como VMS (Lydon, 1983; Costa et al., 1983; Large et al., 2001c; Solomon et al., 2002, 2004).

De acuerdo con los criterios propuestos por Solomon et al. (2004) para diferenciar un depósito VMS polimetálico (Zn-Pb-Cu) de tipo Kuroko, de uno de tipo *brine pool*, el depósito de Arroyo Rojo cumpliría ocho de los criterios establecidos además de presentar unas altas salinidades para sus fluidos (>30% eq. NaCl), que indicarían el depósito de una salmuera densa en el fondo de una cuenca. Así, la alta relación de aspecto tanto en superficie como en profundidad (>20), los altos valores en las relaciones Zn/Cu (22) y Fe/Cu (preponderancia de pirita sobre el resto de minerales), la abundancia de pirita framboidal y bandeados minerales primarios (esfalerita-calcopirita), la presencia de asociaciones minerales reductoras (pirita-pirrotita y pirita-arsenopirita) y ausencia de barita, la ausencia de una zona de *refining* y de variación en la composición química de la esfalerita y la geoquímica isotópica de S, y la evidencia de reducción bacteriana de sulfato de agua marina sugieren un depósito a partir de fluidos salinos siguiendo el modelo de *brine pool*. Por el contrario, dos son los criterios que no se adecúan a los modelos *brine pool*: la

ausencia de carbonatos estratiformes asociados y su pequeño tamaño en comparación con los megayacimientos VMS típicamente clasificados como tal.

Tornos y Heinrich (2008) aluden a la presencia de fluidos hidrotermales pobres en S equilibrados con la serie sedimentaria infrayacente como factor clave en el desarrollo de este tipo de depósitos, ya que permiten transportar concentraciones importantes de metales debido al pH intermedio-ácido (4.93) y $f O_2$ intermedia (-32.2) que proporcionan estas rocas fuente, y que son muy similares a los de Arroyo Rojo (pH = 4-4.5; $f O_2$ = -32.05). Cuando los fluidos empobrecidos en S alcanzan la interfase sedimento-agua encuentran la fuente externa de S que necesitan para depositarse. Para estos autores el depósito y posterior evolución térmica de los sulfuros en una cuenca sedimentaria requiere 3 ingredientes fundamentales: (1) un paquete de rocas sedimentarias caracterizado por la presencia de sulfuros diseminados pero ausencia de carbono orgánico, que en Arroyo Rojo correspondería a la porción detrítica de la Formación Lemaire; (2) un elevado gradiente termal en la base de la serie sedimentaria que acelere la diagénesis y promueva la rápida expulsión de salmueras, la intrusión del granito Darwin (batolito patagónico) es la que ha desarrollado este papel de fuente de calor en el depósito y (3) una trampa eficiente para la precipitación de sulfuros masivos por la adición de S cerca de la interfase agua-sedimento mediante reducción biogénica o termogénica del sulfato del agua marina. Esta trampa química viene definida por la existencia de unas condiciones anóxicas en el sistema hidrotermal marcadas por la presencia de las asociaciones pirita-arsenopirita y pirita-pirrotita, predominante en la mineralización del muro y que indica la acción de fluidos que permanecieron reducidos incluso al mezclarse y enfriarse rápidamente con agua marina, de forma que no llegó a precipitar barita ni minerales típicos de condiciones oxidantes (Solomon et al., 2004). Otros autores, como Eastoe y Gustin (1996), apuntan a la existencia de periodos de tiempo con condiciones reductoras generales o locales en los océanos como explicación a la ausencia de barita y de signos de oxidación en este tipo de depósitos.

De acuerdo con estos autores, la presencia de pirrotita en profundidad y su ausencia en los sulfuros masivos superiores, en los que la pirita es el mineral predominante, indica que los fluidos ascendentes eran pobres en sulfuro y ricos en metales.

En Arroyo Rojo, los valores de $\delta^{34}S$ más negativos, indicativos de reducción biogénica de sulfato marino, se corresponden con texturas primarias y diagenéticas y sólo en una pequeña parte con la etapa hidrotermal principal, cuyos valores de $\delta^{34}S$ señalan un origen por lavado progresivo del S de la serie sedimentaria infrayacente. La

ausencia de bacterias sulforeductoras durante la etapa principal de depósito en el fondo de una cuenca *brine pool* podría explicar el menor tamaño de este depósito en comparación con otros megayacimientos de este tipo como Tharsis (Tornos et al., 2008), Hellyer (Solomon y Gaspar, 2001) y Rosebery (Solomon et al., 2004).

Por otro lado, las temperaturas alcanzadas en la etapa hidrotermal del depósito (249-339ºC) podrían ser responsables de la ausencia de actividad bacteriana, junto con la ausencia de sedimentación química y preponderancia del depósito de rocas volcánicas y volcanoclásticas. Según McDougall (1985) y Tornos et al. (2008), estas temperaturas impedirían que el equilibrio de la salmuera estratificada sobre el fondo de la cuenca por debajo del agua marina se mantuviera durante un periodo de tiempo prolongado, lo que también explicaría el reducido tamaño del depósito de Arroyo Rojo frente a los otros megadepósitos anteriormente mencionados.

Teniendo en cuenta estas consideraciones finales sobre el modelo y ambiente de formación del depósito de Arroyo Rojo, se ha desarrollado un modelo genético que abarca desde el inicio del rifting y formación de la cuenca marginal de tras-arco, junto con el depósito sintectónico de la Formación Lemaire y descargas exhalativas de los fluidos mineralizadores sobre el fondo marino, hasta el relleno posterior de la cuenca por la Formación Yahgán.

El ambiente geotectónico de formación de la Fm. Lemaire, según las clasificaciones de Wood (1980) y Pearce et al. (1984), el patrón de distribución de las REE y elementos traza (Betucci et al., 2001), así como la geoquímica isotópica de Pb, Sr y Nd, corresponde a un arco volcánico y un estadio inicial de cuenca de tras-arco.

En el Jurásico inferior y medio comienza el Ciclo Patagonídico con una etapa de extensión generalizada asociada a la apertura del Atlántico Sur, que desarrolló una zona de subducción de tipo Marianas (Ramos, 1988; Mpodozis y Ramos, 1989). El arco magmático asociado y la zona de retroarco correspondiente sufrieron numerosos episodios de extensión, relacionados con el inicio del rifting previo a la fragmentación de Gondwana, que en la Patagonia Fueguina tuvieron su máxima expresión en el desarrollo de la cuenca marginal oceánica de tras-arco "Rocas verdes" (Katz, 1972; Dalziel et al., 1974) en el borde pacífico de Gondwana.

El comienzo del rifting, vinculado a la existencia de una pluma mantélica (Bouvet), desarrolló un amplio volcanismo riolítico subaéreo (provincia de Chon Aike: Kay et al., 1989; Pankhurst y Rapela, 1995; Biddle et al., 1986; Galeazzi, 1996) en la Patagonia extraandina y el norte de Tierra de Fuego. El volcanismo evidenciado

por la Formación Lemaire está restringido solo a una pequeña área marina al sur de Tierra de Fuego (Hanson y Wilson, 1991).

Hacia los 145 m.a., en los primeros estadios de subsidencia de la cuenca e inicio del rifting, tuvo lugar la sedimentación del grueso de la porción detrítica de la Formación Lemaire con gran influencia mantélica procedente de la erosión del arco magmático adyacente, rellenando un sistema de semigrábenes, limitado por fallas de orientación NO (Uliana y Biddle, 1987) (Fig.9.1.1.A).

Los conglomerados, pizarras y turbiditas del miembro epiclástico basal de la Formación Lemaire en contacto con el agua marina y las temperaturas alcanzadas en la base de la formación, debido al adelgazamiento cortical y consecuente ascenso mantélico, hicieron que ésta se comportara como un acuífero profundo muy poroso. En él, los fluidos hidrotermales quedaron retenidos y tuvo lugar un lavado continuo del S y los metales de las rocas (Fig.9.1.1.A).

Conforme avanzó el proceso de rifting, el ascenso mantélico provocó la fusión parcial de la corteza superior asociada, dando lugar al volcanismo de la porción volcánica de Lemaire que pudo tener aportes efusivos provenientes del arco magmático desarrollado, asociado a la subducción, de mucha menor entidad (Fig.9.1.1.B).

La intrusión del equivalente plutónico del volcanismo ácido de Lemaire, dentro del batolito patagónico (granito Cordillera Darwin) generó el calentamiento (T > 400ºC) del agua marina y connata existente en la base de la formación, dando lugar al desarrollo de abundante titanita, junto con clinozoisita, cuarzo y clorita ferrosa, que reemplazaron de manera local y parcheada la matriz de las rocas volcánicas en la zona basal de la alteración hidrotermal regional, de metasomatismo Ca-Fe, próxima a la intrusión (Fig.9.1.1.C). Por encima de esta zona, los fluidos alcanzaron temperaturas inferiores (300-400º) y se produjo el reemplazamiento parcial de la matriz de las rocas ígneas por cuarzo de grano fino y albita, y de los fenocristales y fenoclastos por albita en la zona silicificada de metasomatismo (Fig.9.1.1.C).

La intrusión subvolcánica actuó como fuente de calor en el desarrollo de un sistema hidrotermal de convección local (*magmatic floor heating*), en el que las rocas más permeables (tobas y brechas tobáceas), se comportaron como un denso sistema de fracturas interconectado que favorecieron una convección libre y difusa de los fluidos mineralizadores almacenados en las rocas sedimentarias infrayacentes (Fig.9.1.1.D).

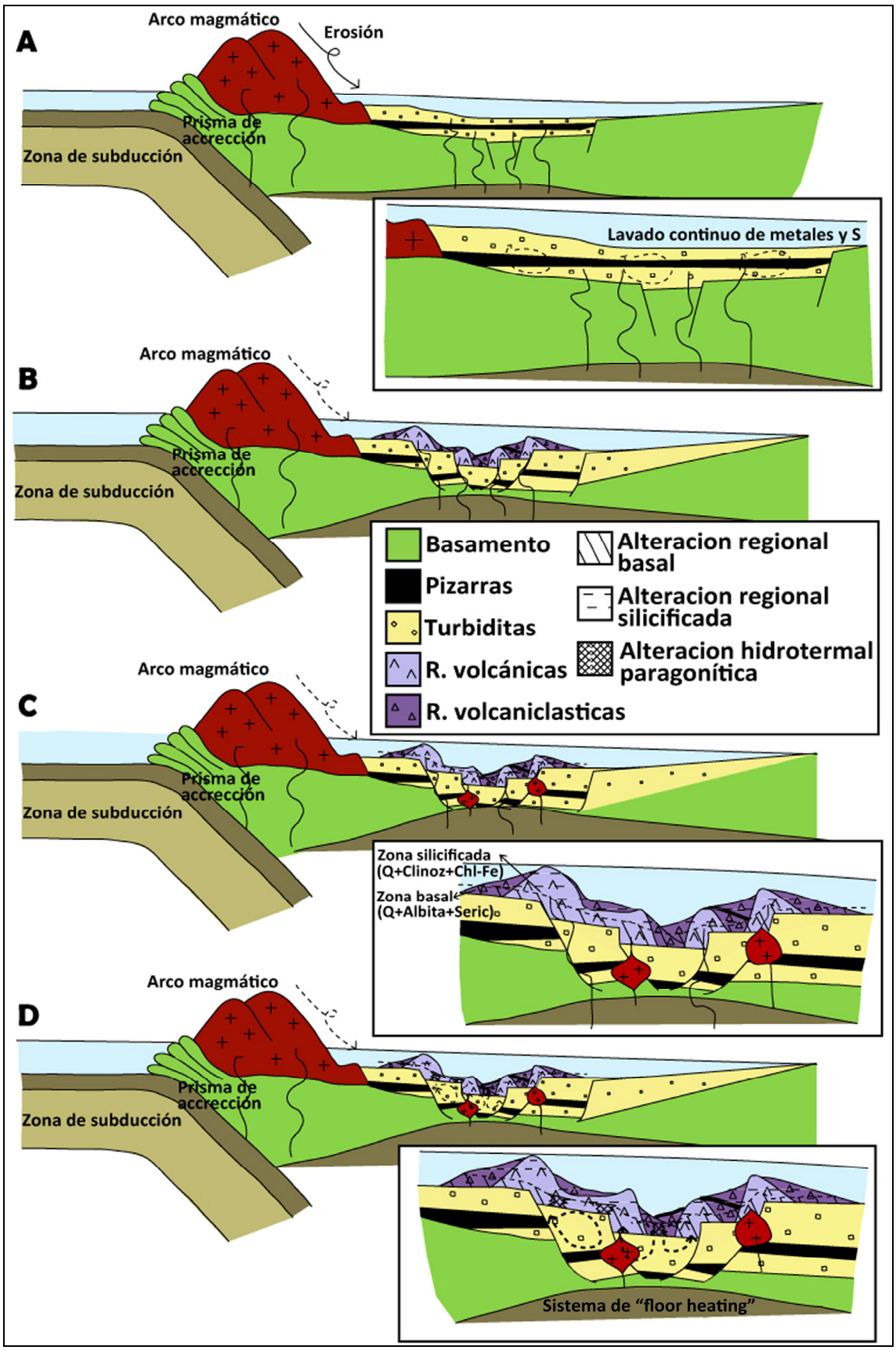


Fig.9.1.1 Evolución del depósito de la Formación Lemaire en la zona de estudio.

Los fluidos hidrotermales, salinos y reductores, ricos en metales y pobres en S, procedentes de la parte detrítica de la Formación Lemaire, comenzaron el avance hacia la superficie a través de fracturas y vesículas presentes en los niveles tobáceos a temperaturas medias (200-250º) y bajas relaciones agua-roca formando paragonita por descarga difusa (Fig.9.1.1.D y 9.1.2.A).

Estos fluidos consecuentemente empobrecidos en Na, más calientes y ácidos (T ~ 200-300ºC y pH ≤ 6) siguieron su descarga difusa a través de estas zonas más susceptibles rellenando vesículas de cuarzo, clorita y sericita, y reemplazando totalmente la matriz de las tobas, y parcialmente los cristales de feldespato potásico por sericita (moscovita). En esta etapa primaria precipitó pirita framboidal y coloforme de grano fino (rica en Co y Ni) por reducción biogénica de sulfato marino en los poros, fracturas de las rocas y paredes de vesículas mediante la entrada de agua marina subsuperficialmente y su mezcla lenta con el fluido hidrotermal denso y salino ascendente. En contacto con la superficie marina este fluido de flotabilidad inversa se extendió lateralmente por el fondo de la cuenca (*brine pool*), generando un ambiente anóxico local y dando lugar a la precipitación de pirrotita masiva y pirita framboidal también por reducción bacteriana (Fig.9.1.2B).

En una etapa posterior (diagenética o hidrotermal incipiente) la evolución de la pirita dio lugar al desarrollo progresivo de texturas *atoll*, recrecimientos coloformes con zonaciones oscilatorias de As, y finalmente pirita idiomorfa rica en As y Cu, con escasa arsenopirita asociada, y se produjo la precipitación de cantidades menores de sulfuros diseminados (esfalerita pobre en Fe, y más raramente de calcopirita).

En un estadio posterior fluidos ricos en Fe y Mg alcanzaron temperaturas de 300-339º y pH de 4.5 descargando clorita y cuarzo, rellenando y reemplazando parte de las vesículas, y sellando la porosidad de la roca, acompañados durante los primeros estadios de cantidades menores de sericita más fengítica (Fig.9.1.2.C).

Los fluidos, más ácidos (pH=4), tras la pérdida de K y Na y enriquecimiento en Fe, Mg, H_2O, Si y S, con cantidades importantes de Zn, y en menor proporción de Cu en disolución, fluyeron lateralmente en zonas muy próximas y sobre la superficie marina, reemplazando la roca de caja por abundante clorita. De esta forma, la precipitación de los sulfuros tuvo lugar en parte por reemplazamiento de la roca de caja, y la mayor parte de ellos por descarga de los fluidos salinos, densos y estratificados en el fondo de la cuenca de tipo *brine pool*, en un ambiente anóxico local por debajo del límite de la quimioclina (Tornos et al., 2008), dando lugar a la formación de

bandeados de esfalerita masiva rica en Fe y en menor medida calcopirita, de forma intersticial a la pirita (Figura.9.1.2.D) y de brechas de sulfuros generadas por mecanismos de transporte de la salmuera densa por el fondo de la cuenca. La galena precipitó posteriormente reemplazando parcialmente a esfalerita, calcopirita, y ganga, junto con algunas sulfosales (tetraedrita y bournonita), debido a un descenso local de la fugacidad de oxigeno de los fluidos ricos en Mg, Si, y excepcionalmente en Pb.

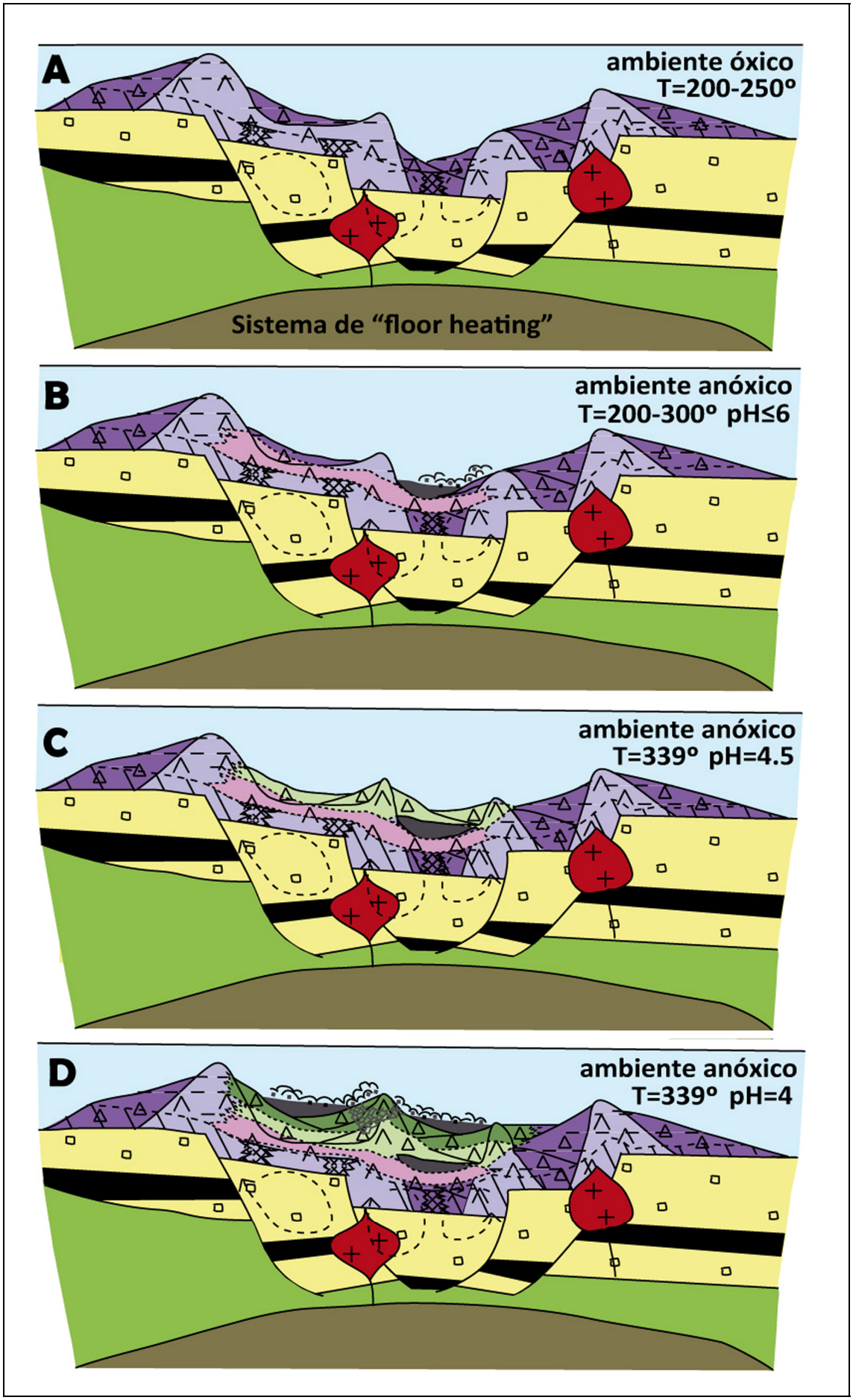
En los últimos estadios del sistema de alteración hidrotermal (T <100-200ºC), tornaron condiciones más oxidantes que dieron lugar a la recristalización de carbonatos y cuarzo, fundamentalmente de grano grueso, y a la precipitación de nuevas generaciones de sulfuros (galena, esfalerita, pirita).

El cambio a un ambiente óxico vino acompañado de una inversión de la densidad de los fluidos hidrotermales, disminución brusca de su salinidad, y aumento del contenido en K y Na, que dio lugar a una débil mineralización diseminada a techo del depósito por caída a partir de la pluma hidrotermal flotante, acompañada de precipitación difusa de sericita (moscovita), cuarzo, y menores cantidades de clorita intermedia a magnésica (Fig.9.1.2.E).

Tras el cese del volcanismo ácido y de su sistema hidrotermal asociado, tuvo lugar un episodio de volcanismo andesítico correspondiente a la Formación Yahgán que selló el depósito (Fig.9.2.1.F), y sobre el que siguió el relleno de la cuenca marginal de tras-arco mediante el depósito de rocas volcanoclásticas y sedimentarias.

Posteriormente el efecto del Ciclo Ándico sobre el depósito dio lugar al desarrollo de una zona de cizalla con una intensa deformación y milonitización asociada, alcanzándose condiciones metamórficas de facies prehnita-pumpellita (135-249ºC), que provocaron el desmembramiento de algunos lentejones mineralizados y la formación de metariolitas, milonitas, y ultramilonitas, así como el desarrollo de texturas cataclásticas, de deformación, *annealing* y recristalización en los sulfuros del depósito.

La disposición actual del depósito en vista 2D y 3D se puede observar en la Fig.9.1.3.


A
ambiente óxico
T=200-250º
Sistema de "floor heating"
B
ambiente anóxico
T=200-300º pH≤6
C
ambiente anóxico
T=339º pH=4.5
D
ambiente anóxico
T=339º pH=4

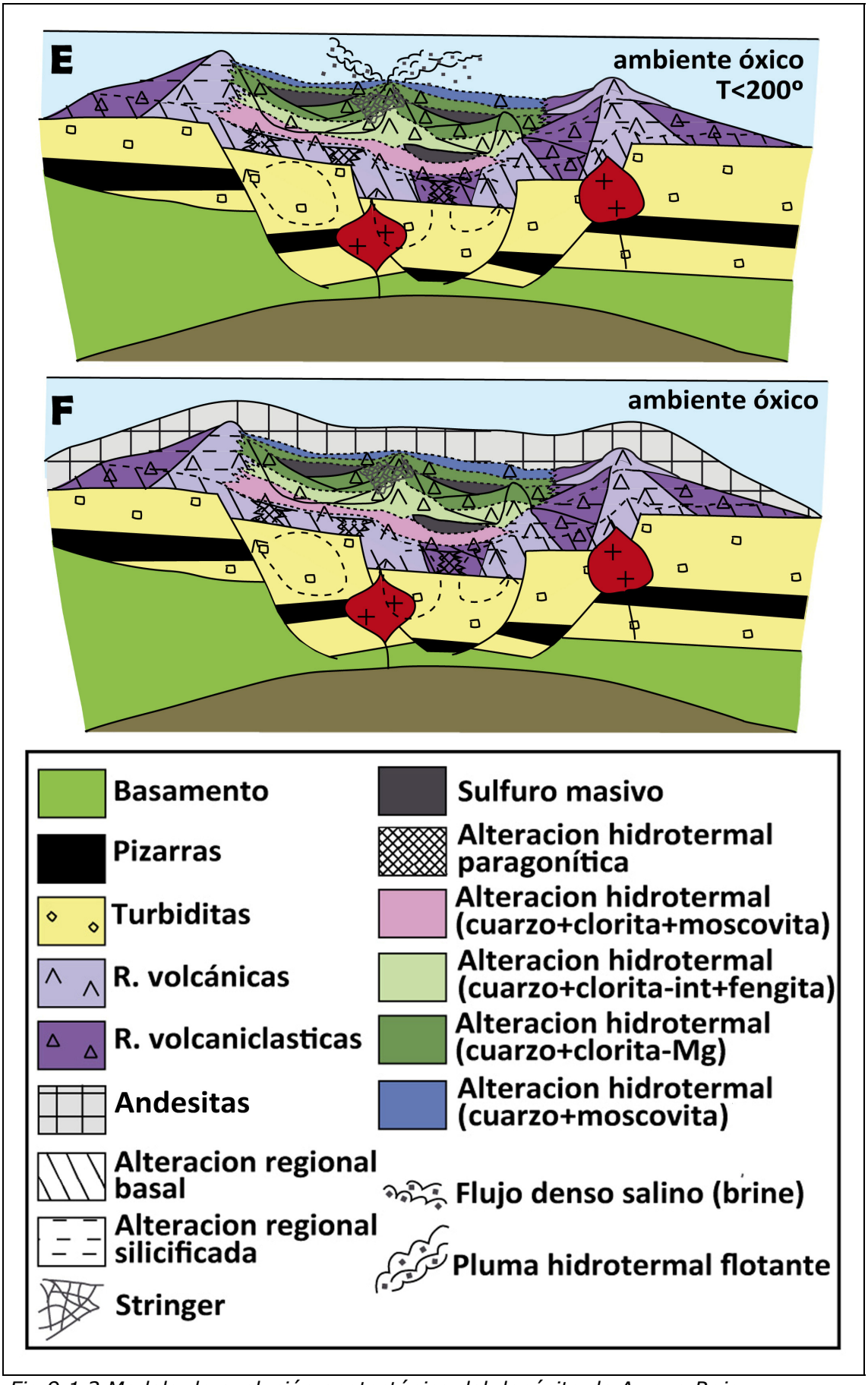


Fig.9.1.2 Modelo de evolución geotectónica del depósito de Arroyo Rojo.

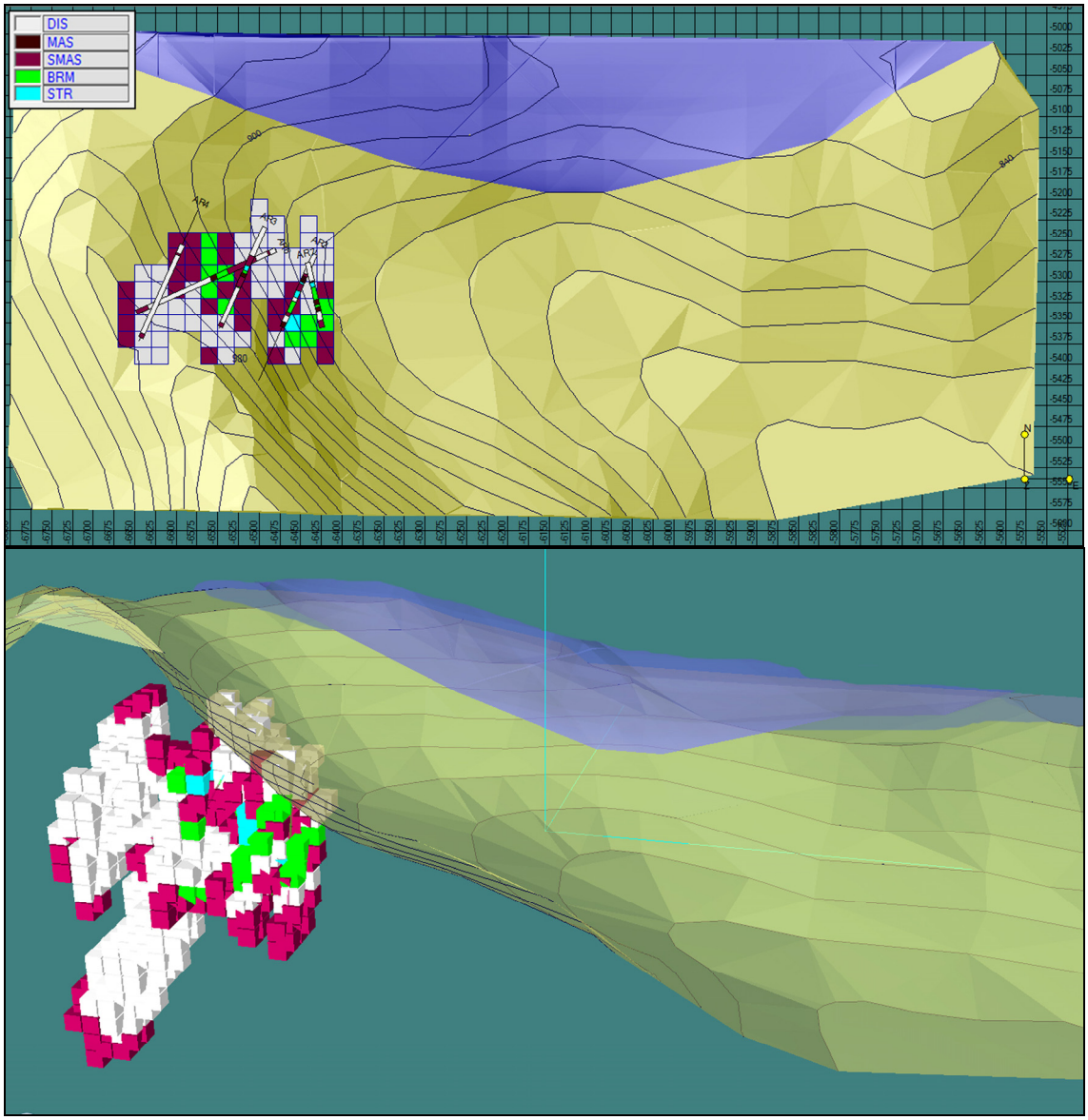


Fig.9.1.3 Aspecto actual del depósito en planta, y vista en 3D en profundidad. En azul la superficie ocupada por el glaciar. En la leyenda: MAS, mineralización masiva; SMAS, semimasiva; BRM, brecha mineralizada; STR, stringer; DIS, mineralización diseminada.

9.2 CONCLUSIONES

El depósito de Arroyo Rojo es un depósito de sulfuros masivos volcanogénicos (VMS) de tipo *brine pool* encajado en una secuencia volcánica y volcanoclástica perteneciente a la Formación Lemaire, que comprende de muro a techo: riolitas, dacitas, ignimbritas, tobas vítreas y vesiculares, tobas cristalinas y lavas, y que yace bajo las andesitas hialoclásticas de la Formación Yahgán.

Presenta morfología lenticular y está divido, por deformación, en dos lentes en superficie, alcanzando un mayor desarrollo en

profundidad donde muestra una alta relación de aspecto (2-70 m. de espesor y traza lateral > 400 m.). Se dispone en capas masivas, semimasivas y bandeados, con zonas de *stringer* y brechas, y alguna zona de mineralización diseminada aislada, intercaladas, dando lugar a una morfología en forma de lentejones apilados (*stacked lenses-style* o *stacked*), con mineralización diseminada a base y techo del depósito. Estas lentes se alojan, preferentemente a favor de tobas cristalinas, o en el contacto de estas, con tobas vítreas, y en relación a niveles de brechas tobíferas.

En función de su contenido metálico puede clasificarse como un depósito polimetálico de tipo Zn-Pb-Cu (Franklin et al., 1981), siendo la mineralogía principal del mismo pirita y esfalerita, con cantidades menores de galena y calcopirita, y trazas de pirrotita, arsenopirita, tetraedrita y bournonita, distribuidos en facies diseminadas, masivas y bandeadas, y brechoides y de stringer.

Las facies diseminadas están constituidas por pirita y esfalerita en las proximidades del cuerpo masivo, y pirita en zonas distales de muro, techo y laterales. La pirita es predominantemente framboidal, poliframboidal, coloforme y con estructuras *atoll*. La abundancia de esfalerita es menor en esta facies y forma granos individuales de gran tamaño.

Las facies de stringer están constituidas por vetillas (mm-cm) de cuarzo con sulfuros asociados, paralelas a la foliación regional, que coalescen en superficie formando una cubierta métrica lateral en la base. La mineralización está constituida por pirita en los bordes del depósito, pirita y esfalerita en zonas intermedias, y pirita, esfalerita, y cantidades menores de calcopirita y galena en zonas centrales. La pirita se presenta en forma de cristales idiomorfos a subidiomorfos y agregados de una amplia variedad de formas y tamaños, y la esfalerita en granos individuales de tamaños hasta milimétricos.

Las brechas están constituidas por clastos de sulfuros, esfalerita y calcopirita, cementados por cuarzo, pirita y galena, y por clastos volcánicos, cementados por cuarzo con sulfuros, pirita y algo de esfalerita principalmente. Pirita y esfalerita se presenta en forma de granos individuales idiomorfos a subidiomorfos en las primeras y alotriomorfos, las segundas.

Las facies masivas están formadas por pirita y esfalerita de grano fino, con cantidades menores de calcopirita y galena y pirita de grano fino agrupada en bandas, en las terminaciones laterales de la lente. Los bandeados semimasivos están consituidos por esfalerita y pirita de grano fino y los masivos, por granos mayores de pirita sobre bandas de esfalerita con calcopirita y galena asociadas. En estas facies predominan la pirita idiomorfa-alotriomorfa y la esfalerita

masiva formando bandeados con calcopirita y galena. Calcopirita y esfalerita presentan maclas de crecimiento y texturas de tipo *chalcopyrite desease*. La galena se dispone de forma masiva posdatando esfalerita y calcopirita.

La pirrotita se presenta de forma masiva o en cristales subidiomorfos, asociada a pirita framboidal a 300 m de profundidad en una paragénesis mineral diferente, y muy raramente como inclusiones en calcopirita.

La arsenopirita es muy escasa y se presenta en forma de cristales euhedrales asociada a piritas arsenicales en facies diseminadas. Tetraedrita y bournonita se disponen asociadas a calcopirita y galena, y son los minerales más tardíos de la asociación. Se han reconocido fantasmas de pirita constituidos por goethita fruto de la alteración supergénica.

La relación Co/Ni de las piritas indica un origen hidrotermal para la mayoría de ellas, excepto la pirita framboidal con una relación mayor que la pirrotita coexistente, prueba de la relación entre ambas y los procesos primarios (Bralia et al., 1979). Algunas piritas pueden alcanzar un 7% de As en peso (piritas arsenicales).

El contenido medio de Ag en galena y pirrotita es superior al de otros depósitos VMS y la relación Sb/Bi de la galena corresponde a temperaturas de formación intermedias-bajas (Malakhov, 1968).

El depósito presenta una débil zonación lateral y vertical, con contenidos en calcopirita en general mayores en las zonas centrales y basales de la lente y hacia techo mayor abundancia de galena y esfalerita, aunque se han observado en las zonas basales algunos niveles de galena masiva. En superficie, por el contrario, se observa esfalerita masiva en la base, aumentando el contenido en calcopirita hacia techo.

La disposición de Pb, Cu y Zn en profundidad, confirma la ausencia de zonación y de zona de *refining*, con una distribución irregular del contenido en Cu, que siempre es inferior al de Pb y Zn, y mayores concentraciones de estos últimos en las zonas superiores del depósito.

La alteración regional de fondo marino, asociada a la intrusión del batolito patagónico, ha sido parcialmente obliterada por la alteración hidrotermal local, y únicamente pueden reconocerse diseminaciones de clinozoisita y clorita ferrosa y abundante titanita, vestigios de la zona de alteración basal (T > 400ºC), y cuarzo y albita secundaria, que definen, por su parte, la asociación mineral típica de la zona silicificada (300-400ºC).

El modelo de alteración hidrotermal local es de tipo estratoligado o concordante, característico de depósitos VMS tabulares, y muy común en depósitos de tipo *brine pool*, pero en el que la sericitización no es la alteración preponderante. La distribución de las zonas alteradas es de muro a techo: Cuarzo-Clorita ± Sericita, Cuarzo-Clorita, Clorita ± Cuarzo–Sericita-Calcita (sulfuros masivos), Cuarzo – Clorita ± Calcita, Sericita + Cuarzo ± Clorita ± Calcita.

La composición química de la mica blanca varía entre composiciones paragoníticas (Fe+Mg~0.03-0.51), en zonas distales a los cuerpos mineralizados, y fengíticas (Fe+Mg~0.33-0.67), en zonas proximales, estando la mayoría de las muestras en el rango moscovita-moscovita fengítica. Por su parte, la composición química de la clorita varía de ferrosa (Mg/(Fe+Mg)~0.48-0.78) en zonas distales a la mineralización, a magnésica (Mg/(Fe+Mg)~0.66-0.96) en las lentes mineralizadas y sus proximidades.

El PIMA puede ser un instrumento de campo muy útil en la exploración de otros depósitos VMS del cinturón Río Encajonado- Río Hambre, para definir variaciones en la composición de las zonas de alteración de clorita y sericita que macroscópicamente son difíciles de discernir.

La composición química de la clorita y el contenido fengítico (Fe+Mg y Si/Al) y paragonítico (Na/(Na+K) de la mica blanca muestran una excelente correlación con la longitud de onda de absorción Fe-OH y Al-OH de la clorita y mica blanca respectivamente, y con la proximidad a la mineralización, de forma que pueden utilizarse con algunas consideraciones como vectores a la mineralización.

Dos longitudes de onda de absorción características de Al-OH y Fe-OH pueden considerarse diagnósticas de la mineralización, aunque no exclusivas, 2220 nm para la mica blanca definiendo una abrupta zona que envuelve la zona de mineralización masiva, y 2252 nm para la clorita, por debajo de esta longitud de onda las muestras mineralizadas son mayoría y por encima casi todas las muestras son no mineralizadas.

Los valores más altos de los índices de alteración AI y CCPI >75, coinciden con los valores de la longitud de onda Al-OH>2215 para la mica blanca y Fe-OH<2255 para la clorita, concordantes con las longitudes de onda diagnósticas de la mineralización.

El grado de metamorfismo alcanzado en el depósito corresponde a facies prehnita-pumpellita con unas temperaturas de entre 135 y 249ºC de acuerdo con los pares termométricos de geoquímica isotópica de S. Este episodio generó una intensa brechificación, y

cataclasis en la pirita, mientras que los minerales más dúctiles (esfalerita, calcopirita y galena) fueron removilizados, y precipitaron como cemento de granos cataclastizados de pirita y rellenando fracturas. La deformación dio lugar al desarrollo de dislocaciones planares en granos de esfalerita y algunas piritas, y ocasionalmente en galena, de maclas de deformación en esfalerita y calcopirita masiva, maclas de annealing en esfalerita, y recristalización en esfalerita, calcopirita y pirrotita masiva.

No produjo cambios importantes en la composición química de las rocas de caja (metamorfismo isoquímico), pero si generó una importante deformación y milonitización paralela al bandeado composicional transformando rocas ligeramente sericitizadas en metariolitas, y rocas fuertemente sericitizadas y cloritizadas en milonitas. Una fase de deformación posterior provocó el desarrollo de esquistosidad de crenulación dando lugar a ultramilonitas.

La acción de la alteración hidrotermal regional y alteración hidrotermal local, si ha alterado la secuencia estratigráfica de Arroyo Rojo. El balance de masas muestra una elevada movilidad de los óxidos mayores, principalmente en la alteración clorítica con ganancias importantes en MgO, Fe_2O_3, Cu y S, mientras que en la sericítica tiene lugar una ganancia importante de MgO, y pérdida de Na_2O y As, siendo en ambos casos la mayor transferencia de masa del MgO. El cambio de masa total para las rocas sericitizadas es de 9% alcanzando un 21% para las rocas cloritizadas.

A pesar de ello, se ha preservado la estratificación primaria en los contactos entre facies, y aunque la mayoría de las texturas volcánicas primarias han sido obliteradas por estos procesos, se han conservado algunos vestigios del origen magmático como los fenocristales y fenoclastos de cuarzo y feldespato potásico de riolitas y tobas, la gran mayoría de fenocristales, microfenocristales y matriz de feldespato sódico de dacitas, y los fenoclastos de algunas tobas.

La mayor parte de las rocas volcánicas y volcanoclásticas del depósito, presentan una composición química de riolítica a riodacítica. La afinidad geoquímica de las rocas varía de toleítica a intermedia entre las riolitas, tobas cristalinas y dacitas, y las tobas vítreas e ignimbritas, mostrando la mayoría de ellas un carácter subalcalino exceptuando dacitas e ignimbritas de carácter intermedio.

El ambiente geotectónico de formación de la serie corresponde a un arco volcánico y el patrón de distribución de los REE y elementos traza indica un ambiente de estadio inicial de cuenca de tras-arco. El origen de los magmas es según los datos de geoquímica de trazas y REE, diferente para rocas ácidas, riolíticas, y más básicas, dacíticas, y

sugiere un modelo mixto de origen para el magmatismo de la Formación Lemaire por fusión parcial de la corteza continental asociada al rifting e influencia del arco magmático.

Los valores de $\delta^{34}S_{CDT}$ de la mineralización de Arroyo Rojo muestran una amplia variabilidad (-27.5 a 2.6 ‰) fruto de la amplia variabilidad textural del depósito y de la existencia de diferentes fuentes de S y muestran un aumento en el isotopo pesado con la evolución textural y metamórfica del mismo, de forma más evidente en la pirita. Esta variabilidad es mínima en las texturas metamórficas, sugiriendo cierta tendencia a la homogeneidad isotópica en los minerales más afectados por el metamorfismo.

Los valores más negativos del depósito, correspondientes a la mineralización primaria y diagénetica, evidencian un origen por reducción bacteriogénica de sulfato marino en ambientes marinos de abiertos a algo restringidos o cerrados. Los valores de $\delta^{34}S$ más pesados, correspondientes a la etapa hidrotermal y metamórfica, son coincidentes con los valores de $\delta^{34}S$ de las rocas detríticas de la Formación Lemaire (-9.6 a -0.6), indicando el lavado progresivo de la serie sedimentaria infrayacente como origen más probable del S para estos sulfuros, aunque sin descartar cierta influencia ígnea, por lavado de la serie volcanoclástica.

Las temperaturas estimadas mediante los pares pirita-esfalerita y calcopirita-esfalerita varían entre 249 y 339ºC para las texturas de crecimiento, deformación y cataclasis, correspondientes a la etapa hidrotermal del depósito, y entre 135 y 249ºC para las texturas de deformación, recristalización y *annealing* correpondientes a la etapa metamórfica.

La distribución de $\delta^{18}O_{SMOW}$ deshidratado en cloritas del depósito muestra un decrecimiento progresivo de este valor al aumentar el grado de alteración.

El geotermómetro isotópico ($\delta^{18}O$) de la clorita nos permite inferir unas temperaturas de formación para la misma entre 169 y 381ºC, mayores en muestras más distales (200-350ºC), y menores en muestras de sulfuros masivos (150-300 ºC), de forma coherente con las temperaturas estimadas para la formación del depósito y alteración hidrotermal asociada, y con las alcanzadas por la alteración regional de fondo marino.

Los valores de $\delta^{18}O$ del fluido (6.05-13.3 ‰), calculados a partir de estas temperaturas, son pesados y pueden explicarse por interacción y reequilibrio de los fluidos con una serie siliciclástica, aunque con cierta influencia del metamorfismo en el fraccionamiento isotópico.

La geoquímica isotópica del hidrógeno muestra un incremento de los valores de δD_{SMOW} de la clorita desde zonas distales hacia las zonas mineralizadas (-90 ‰ a -40 ‰).

El valor de fraccionamiento del fluido mineralizador αchl-agua para el hidrógeno es de -27 ‰ para muestras proximales y dentro de sulfuros masivos y de -25 ‰ para muestras distales. El δD calculado a partir de estos valores muestra una amplia variabilidad poco habitual en un mismo depósito de sulfuros (-62.7 a -15.4 ‰), con valores más ligeros para muestras distales y más pesados para muestras dentro de sulfuros.

Los datos conjuntos de δD y $\delta^{18}O$ indican como origen más probable de los fluidos mineralizadores la interacción y reequilibrio con la serie sedimentaria infrayacente de la Formación Lemaire, y el basamento metamorfizado de la Formación Lapataia, aunque no se podría excluir por completo cierto aporte magmático.

Las relaciones isotópicas de Pb presentan una marcada homogeneización, indicando similitud en el tiempo de formación y en la fuente de plomo, y sugiriendo una relación entre la mineralización, la actividad hidrotermal que la formó y la serie sedimentaria de muro.

Los valores de las relaciones μ y ω calculados según el modelo de dos etapas de Stacey y Kramers (1975), muy homogéneos, y la representación de las relaciones isotópicas del Pb sobre las curvas de evolución isotópica del orógeno, corteza y manto para la mineralización, alteración (cloritas) y rocas encajantes, indican un origen del Pb fundamentalmente orogénico, con algún aporte cortical durante la formación del orógeno y una fuente común de metales. Esta fuente sería la serie sedimentaria infrayacente al depósito (Lemaire), debido a la proximidad entre sus composiciones isotópicas, las de la mineralización y las de la alteración hidrotermal, y un posible efecto homogeneizador de los fluidos hidrotermales al atravesar la serie sedimentaria, el cual no afectó tan ampliamente a las rocas volcánicas.

Las edades modelo de Pb de la mineralización, más jóvenes que la edad del depósito, muestran una historia de desintegración del Pb sin influencia del basamento.

Los valores de la relación inicial $^{87}Sr/^{86}Sr$ de las rocas ígneas (0.68779-0.71854) junto con la litogeoquímica parecen indicar que Sr y Rb no han permanecido en un sistema cerrado desde que se produjo la cristalización. A pesar de ello, la distribución muestra dos grupos de valores uno con influencia de magmatismo continental y otro con tendencia hacia valores de arco-isla e isla oceánica,

confirmando el origen mixto, con influencia del arco magmático asociado a subducción y de fusión parcial de corteza continental, dado para el volcanismo ácido de esta formación.

Los valores iniciales de las rocas sedimentarias se distribuyen en dos grupos, sugiriendo unos componentes alogénicos del Sr concordantes con la meteorización de rocas ígneas jóvenes o depósito de ceniza volcánica para la zona baja de la serie sedimentaria ($^{87}Sr/^{86}Sr_{medio}$ = 0.70514), y con la mezcla de fracciones volcanogénicas y rocas siálicas de áreas continentales para la zona alta ($^{87}Sr/^{86}Sr_{medio}$ = 0.70894), y coincidiendo con la curva de evolución del orógeno del plomo para rocas sedimentarias que indicaría un origen por erosión del arco magmático desarrollado sobre la zona de subducción durante la orogénesis.

La composición isotópica de Sr de la clorita de alteración hidrotermal del depósito (0.70916) es muy próxima a la de las rocas sedimentarias (0.70704) y la evolución de ambos en el tiempo ha sido paralela, sugiriendo un origen de los fluidos ricos en Sr proveniente del lavado de la serie sedimentaria.

La relación inicial $^{143}Nd/^{144}Nd$ de las rocas sedimentarias (0.512392-0.512627) y los valores de εNd (-4.4 a 0.2) son mayores que en rocas ígneas y basamento indicando la adición de material mantélico durante su depósito, por aporte de detritos volcanogénicos durante el episodio orogénico y erosión del arco volcánico asociado.

Las relaciones iniciales de $^{143}Nd/^{144}Nd$ (~0.51227) y los valores de εNd (-6.8 y -8.2) de las rocas ígneas muestran un patrón de distribución correspondiente a rocas volcánicas continentales, por fusión parcial de corteza continental asociada al rifting.

La relación inicial $^{143}Nd/^{144}Nd$ del basamento (0.512321) y la serie encajante (0.512197-0.512627) y los correspondientes valores de εNd para el primero (-5.8) y el segundo (-8.2 y 0.2), indican que el Nd presente tanto en el basamento, como en rocas ígneas y sedimentarias de la Formación Lemaire deriva de una fuente enriquecida con una relación Sm/Nd más baja que CHUR.

Los valores isotópicos de Sr-Nd de rocas sedimentarias e ígneas, basamento regional y cloritas de alteración hidrotermal se proyectan sobre el cuadrante IV de la clasificación de los basaltos continentales y marinos. Por tanto, el origen más probable de los magmas que generaron estas rocas, sería un sólido residual tras la extracción de magmas basálticos, contaminado en su ascenso por rocas ígneas y metamórficas de la corteza continental, para los primeros, y producido en una zona de subducción por fusión parcial y mezcla de rocas de corteza continental, oceánica alterada hidrotermalmente,

sedimentos oceánicos, y la porción del manto por encima de la placa que subduce, para los segundos.

Las edades modelo CHUR de las rocas sedimentarias (0.17 y 0.29 Ga) muy próximas a su edad de depósito (145 m.a.) sustentan un origen mantélico para la roca madre del sedimento. Las edades modelo DM (1.16-1.28 Ga) y CHUR (1.16-1.28 Ga) de las rocas ígneas son muy superiores a su edad de cristalización indicando que el magma que las originó asimiló material cortical preexistente. La edad modelo del basamento (CHUR=0.43 Ga y DM=1.16 Ga) es intermedia entre las rocas ígneas y sedimentarias, al igual que su εNd, indicando que las rocas sedimentarias no derivaron del basamento ni de la misma fuente que las rocas ígneas.

Las composiciones isotópicas Sr-Nd de la alteración hidrotermal y rocas asociadas al depósito de Arroyo Rojo indican un origen mixto para el mismo, entre mantélico y cortical, asociado a una cuenca de tras-arco.

La geoquímica isotópica de Pb, Sr y Nd indica un origen de las rocas ígneas y sedimentarias de la Formación Lemaire orogénico relacionado con la apertura de la cuenca marginal de trasarco "Rocas Verdes". El comienzo del rifting en la cuenca marginal dio lugar, por una lado, al ascenso de magmas del manto empobrecido que habrían sufrido contaminación cortical al atravesar la corteza continental, y por otro, a la fusión parcial y mezcla en mayor proporción de rocas de corteza continental y sedimentos oceánicos, que de corteza oceánica y manto, debido a la distancia existente entre esta cuenca y el borde de subducción.

A pesar de las condiciones de metamorfismo y deformación alcanzadas en el depósito de Arroyo Rojo, el estudio petrográfico de inclusiones fluidas en cuarzo hidrotermal dispuestas en planos de crecimiento (primarias), ha revelado la presencia de cristales de halita como mineral hijo, indicando fluidos hidrotermales sobresaturados en NaCl (>30 %eq NaCl) para el rango de temperaturas de depósito estimadas (249-339 ºC). Estas características corresponderían a fluidos hidrotermales de tipo I (Sato, 1972) de gran salinidad, y por lo tanto con una densidad superior al agua del mar.

De acuerdo a los datos de geoquímica isotópica de S, H/D, Pb y Sr, e inclusiones fluidas el modelo hidrotermal de Arroyo Rojo sería mixto entre el *modelo hidrotermal-oceánico* y el de *acuífero estratificado*. En él los fluidos hidrotermales se almacenaron en la serie sedimentaria infrayacente, constituida por pizarras, conglomerados y turbiditas de la Formación Lemaire, que actuó como

un acuífero permeable, produciéndose el lavado continuo de metales y S. La intrusión de un plutón subvolcánico que actuó de fuente de calor dio lugar al desarrollo de un sistema hidrotermal de convección (*magmatic floor heating*) de descarga difusa en el que el flujo de los fluidos hidrotermales se canalizó a través de las rocas más permeables, tobas y brechas tobáceas, hasta alcanzar la superficie marina. Una vez allí los fluidos salinos y densos se desplazaron a favor de la pendiente, dando lugar a la acumulación de sulfuros en el fondo cuencas de tipo *brine pool*.

10. Bibliografía

10. Bibliografía

Acevedo, R. D., Fanlo, I., Subías, I., Paniagua, A. y Buffone, D. E. (2005) Polymetallic VMS deposits of the Andes Fueguinos (Southernmost Argentina): Preliminary report. En: Mineral Deposits Research: Meeting the Global challenge (Eds.) Pekín, 599-602.

Acevedo, R. D. (1988) Estudios geológicos areales y petroestructurales en el Complejo Deformado de los Andes Fueguinos. Tesis doctoral inédita. 247 p.

Acevedo, R. D. y Radoszta, A. P. (1987) Manifestaciones piríticas y anomalías metálicas en la costa Sur de Tierra del Fuego. Republica Argentina. Actas del X Congreso Geológico Argentino, II, 227-230.

Aguirre-Urreta, M. B. y Suárez, M. D. (1985) Belemnites de la secuencia turbidítica volcanoclástica de la Formación Yahgán, Titoniano-Cretácico inferior del extremo sur de Chile. Actas del IV Congreso Geológico Chileno, Antofagasta, Chile, 1, 1-16.

Almodóvar, G. R., Saez, R., Pons, J. M. y Maestre, A. (1998) Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Mineralium Deposita*, 33, 111-136.

Álvarez, P. P. y Ramos, V. A. (1999) The Mercedario Rift System in the Principal Cordillera of Argentina and Chile (32°SL). *Journal of South American Earth Sciences*, 12, 17-31.

Álvarez-Marrón, J., McClay, K. R., Harambour, S., Rojas, L. y Skarmeta, J. (1993) Geometry and evolution of the frontal part of the Magallanes foreland thrust and fold belt (Vicuña area) Tierra del Fuego, Southern Chile. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 77, 1904-1921.

Ametrano, S. y Paar, W. (1996a) La composición química de los sulfuros de Mina Beatriz, Tierra del Fuego: un aporte para su interpretación metalogenética. Actas del XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos, III, 159-172.

Ametrano, S y Paar, W. (1996b) Cobaltita en la manifestación de sulfuros masivos área Mina Beatriz, Prov. Tierra del Fuego. III Reunión de Mineralogía y Metalogenia. Publicación del Instituto de Recursos Minerales. Universidad Nacional de la Plata, 5, 55-61.

Ametrano, S., Etcheverry, R., Echeveste, H., Godeas, M. y Zubia, M. (1999) Depósitos polimetálicos (tipo VMS) en la Cordillera Fueguina, Tierra del Fuego. En: Zappettini, E. O. (Ed.) Recursos Minerales de la República Argentina, Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR. Anales 35, 1029-1038.

Andersson, M., Cook, N. J., Korneliussen, A. y Ottesen, R. T. (2004) Saudaprosjektet -Tipp Raundalen. Mulige miljøkonsekvenserved deponering av sinkholdig malm. Norges geol.Unders. Report.029, 15 p.

Arnold, M., Bernard A. R. y Soler, E. (1977) Premier apport de la géochimie des isotopes du soufre à la compréhension de la genèse des minéralisations pyriteuses de la Province de Huelva (Espagne). *Mineralium Deposita*, 12, 197-218.

Ashley, P. M., Dudley, R. J., Lesh, R. H., Marr, J. M. y Ryall A H. (1988) The Scuddles Cu-Zn Prospect, an Archaean volcanogenic massive sulphide deposit, Golden Grove District. Western Australia. *Economic Geology*, 83, 918-951.

Ayres, D. E., Burns, M. S. y Smith, J .W. (1979) Sulphur-isotope study of the massive sulphide orebody at Woodlawn, New South Wales. *Journal of the Geolocial Society of Australia*, 26, 197-201.

Bachinski, D. J. (1969) Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. *Economic geology*, 64, 56-65.

Bajwah, Z. U., Seccombe, P. K. y Offler, R. (1987) Trace element distribution; Co:Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron–copper deposit, New South Wales, Australia. *Mineralium Deposita*, 22, 292-300.

Bajwah, Z. U. (1985) Geology, geochemistry and genesis of the Big Cadia lron-Copper Deposit, NSW. Ph.D. thesis. University of Newcastle. Newcastle, New South Wales.

Baker, J. H. (1985) The petrology and geochemistry of 1.8-1.9 Ga granitic magmatism and related sub-seafloor hydrothermal alteration and ore-forming processes, W. Bergslagen, Sweden. *GUA Papers of Geology*, 1, 203 p.

Barahona, E. (1974) Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas, Tesis, Universidad de Granada, 398 p.

Barker, P. F. (2001) Scotia Sea regional tectonic evolution: implications for mantle flow and palaeocirculation. *Earth-Science Reviews*, 55, 1-39.

Barrett, T. J. y MacLean, W. H. (1994) Mass changes in hydrothermal alteration zones associated with VMS deposits of the Noranda area. *Exploration and Mining Geology*, 3, 131-160.

Barrett, T. J., Cattalani, S. y MacLean, W. H. (1993) Volcanic lithogeochemistry and alteration at the Delbridge massive sulfide deposit, Noranda, Quebec. *Journal of Geochemical Exploration*, 48, 135-173.

Barrett, T. J. y MacLean, W. H. (1991) Chemical, mass, and oxygen-isotopic changes during extreme hydrothermal alteration of an Archean rhyolite, Noranda. *Economic Geology*, 86, 406-414.

Barriga, F. J. A. S. y Relvas, J. M. R. S. (1993) Hydrothermal alteration as an exploration criterion in the FPI: Facts, problems and future. I Simpósio de Sulfuretos Polimetálicos da Faixa Piritosa Ibérica, Évora, Portugal, Abstract volume, 1-2.

Barriga, F. J. A. S. y Kerrich, R. (1984) Extreme ^{18}O-enriched volcanic and ^{18}O-evolved marine water, Aljustrel, Iberian Pyrite Belt: transition from high to low Rayleigh number convective regimes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 1021-1031.

Bartole, R., Colizza, E., De Muro, S. y Colautti, W. (2000). The Pacific Entrance of the Magellan Strait: Preliminary results of a seismic and sampling survey. *Terra Antartica Reports*, 4, 81-94.

Barton, J. M., Jr. (1975) Rb-Sr isotopic characteristics and chemistry of the 3.6-b.y. Hebron gneiss, Labrador. *Earth and Planetary Science Letters*, 27, 427-435.

Barton, P. B., Jr. y Toulmin, P., III (1966) Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Economic Geology*, 61, 815-849.

Baumgartner, L. P. y Olsen, S. N. (1995) A least-squares approach to mass transport calculations using the Isocon method. *Economic Geology*, 90, 1261-1270.

Beaty, D. W., Taylor, H. P. y Coad, P.R. (1988) An oxygen isotope study of the Kidd Creek, Ontario, volcanogenic massive sulfide deposit: evidence for a high 18O ore fluid. *Economic Geology*, 83, 1-17.

Beaty, D.W. y Taylor, H.P. (1982) Some petrologic and oxygen isotopic relationships in the Amulet Mine, Noranda, Quebec, and their bearing on the origin of Archean massive sulfide deposits. *Economic Geology*, 77, 95-108.

Belkabir, A., Gibson, H. L., Marcoux, E., Lentz, D. y Rziki, S. (2008) Geology and wall rock alteration at the Hercynian Draa Sfar Zn–Pb–Cu massive sulphide deposit, Morocco. *Ore Geology Reviews*, 33, 3-4, 280-306.

Benning L. G., Wilkin R. T. y Barnes H. L. (2000) Reaction pathways in the Fe-S system below 100° C. *Chemical Geology*, 167, 25-51.

Bethke, P. M. y Barton, P. B. Jr. (1971) Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. *Economic Geology*, 66, 140-163.

Bettucci, L. D., Cosarinsky, M y Ramos, V. A. (2001) Tectonic Setting of the Late Proterozoic Lavalleja Group (Dom Feliciano Belt), Uruguay. *Gondwana Research*, 4, 395-407.

Biddle, K., Snavely III, P. D. y Uliana, M. A. (1996) Plateau de las Malvinas. En: Ramos, V. A. y Turic, M. A. (Eds.) Geología y Recursos Naturales de la Plataforma Continental Argentina. Asociación Geológica Argentina e Instituto Argentino del Petróleo, 225-252.

Biddle, K. T., Uliana, M. A., Mitchum, R. M., Fitzgerald, M. G. y Wright, R. C. (1986) The stratigraphic and structural evolution of the central and eastern Magallanes Basin, southern South America. *International Association Sedimentologists, Special Publication*, 8, 41-61.

Biel, C., Subías, I., Fanlo, I., Mateo, E. y Acevedo R. D. (2010) The Arroyo Rojo volcanic-hosted massive sulphide deposit (Tierra del Fuego, southernmost Argentina): Geology, mineralogy, petrography and mineral chemistry. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 27, 84-96.

Biel, C., Subías, I., Fanlo, I., y Acevedo R. D. (2007) Mineralogical characterization of the Lemaire and Yahgán formations, Tierra del Fuego, Argentina. Abstracts Volume of GEOSUR 2007*,* 23.

Biscaye, P. E. (1965) Mineralogy and sedimentation of Recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geological Society of America Bulletin*, 76, 803-831.

Bischoff J. L. y Dickson, F. W. (1975) Seawater-basalt interaction at 200°C ad 500bars: implications for origin of sea-floor heavy metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth Planetary Science Letters*, 25, 385-397.

Bjerkgård, T. y Bjørlykke, A. (1996) Sulfide Deposits in Folldal, Southern Trondheim Region Caledonides, Norway: Source of metals and wall-rock alterations related to host rocks. *Economic Geology*, 91, 676-696.

Bluth, G. y Ohmoto, H. (1988) Sulfide-sulfate chimneys on the East Pacific Rise, 11° and 13 °N latitudes. Part II: sulfur isotopes. En: Martin, R. F. (Ed.) Recent Hydrothermal Mineralization at Sea floor Spreading Centers. *Canadian Mineralogists*, 26, 505-515.

Bonarelli, G. (1917) Tierra del Fuego y sus turberas. *Anales del Ministerio de Agricultura de la Nación*, XII (3), 1-86.

Borrello, A. V. (1972) Cordillera Fueguina. En: Leanza, A. F. (Ed.) Geología Regional Argentina. Academia Nacional de Ciencias de Córdoba, 741-754.

Borello, A. V. (1969) Los geosinclinales de la Argentina. Dirección Nacional de Geología y Minería, Anales, 14.

Bortnikov, N. S., Dobrovol'skaya, M. G. y Genkin, A. D. (1995) Sphalerite-galena geothermometers: distribution of cadmium, manganese, and the fractionation of sulfur isotope. *Economic Geology*, 90, 155-180.

Botinelly, T., Siems, D. F. y Sanzolone, R. F. (1985) Trace elements in disseminated sulfides, magnetite, and massive sulfides, west. Shasta District, California. *Economic Geology*, 80, 2196-2205

Botinelly, T. (1979): Mineralogy as a guide for exploration in the Montezuma district, central Colorado. *U.S. Geological Survey, Open-File Report*, 79-1177.

Bove, G. (1883) Patagonia. Terra del Fuoco. Mari Australi. Rapporto del tenente Giacomo Bove, capo della spedizione, al Comitato Centrale per le esplorazioni antartiche. Génova, I.

Bralia, A., Sabatini, G., y Troja, F. (1979) A: revaluation of the Co./Ni ratio in pyrite as a geochemical tool in oreg enesipsr oblemsE. videncefsr om southern Tuscany pgitic deposits. *Mineralium Deposita*, 14, 353-37.

Brauhart, C. W., Groves, D. I. y Morant, P. (1998) Regional alteration systems associated with volcanogenic massive sulphide mineralisation at Panorama, Pilbara, Western Australia. *Economic Geology*, 93, 292-302.

Brill, B. A. (1989a) Deformation and recrystallization microstructures in deformed ores from the CSA mine, Cobar, N. S. W., Australia. *Journal of Structural Geology*, 11, 591-601.

Brill B. A. (1989b) Trace-element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia. *Canadian Mineralogist*, 27, 263-274.

Brito Neves, B. B., Campos Neto, M. C. y Fuck, R. A. (1999) From Rodinia to western Gondwana: an approach to the Brasiliano- Pan African Cycle an orogenic collage. *Episodes*. 22, 155-166.

Brito Neves, B. B. y Cordani, U. G. (1991) Tectonics evolution of South America during the Late Proterozoic. *Precambrian Resarch*, 53, 23-40.

Broili, C., Klohn, M. y Odre, R. W. (2000) Exploration, Geology and mineral deposits in the Fin del Mundo project, Tierra del Fuego, Argentina. En: Sherlock, R. y Logan, M. A. V. (Eds.) VMS Deposits of Latin America. Geological Association of Canada, Ontario, 567-591.

Brown, D, y McClay, K. R. (1993) Deformation textures in pyrite from the Vangorda Pb-Zn-Ag deposit, Yukon, Canada. *Mineralogical Magazine*, 57, 67-81.

Bruhn, R. L. (1979) Rock structures formed during back-arc basin deformation in the Andes of Tierra del Fuego. *Geological Society of America*, 90, 998-1012.

Bruhn, R. L., Stern, C. R. y de Wit M. J. (1978) Field and geochemical data bearing on the development of a Mesozoic volcano-tectonic rift zone and back-arc basin in southernmost South America. *Earth Planetary Science Letters*, 41, 32-46.

Bruhn, R. L. y Dalziel, I. W. D. (1977) Destruction of the early Cretaceous marginal basin in the Andes of Tierra del Fuego. En: Taiwani, M. y Pittman, W. C. (Eds.) Island Arcs, Deep Sea Trenches,1, 395-405.

Buatois, A. y Camacho, H. H. (1993). Geologia del sector nororiental del Lago Fagnano, Isla Grande de Tierra del Fuego. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 48, 109-124.

Burke, W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, H. F. y Otto, J. B. (1982) Variation of seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ throughout Phanerozoic time. *Geology*, 10, 516-519.

Butler, I. B. y Rickard, D. (2000) Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2665-2672.

Cabri L. J., Campbell J. L., Laflamme J. H. G., Leigh R. G., Maxwell J. A. y Scott J. D. (1985) Proton-microprobe analysis of trace elements in sulfides from some massive-sulfide deposits. *Canadian Mineralogist*, 23, 133-148.

Cagatay, M. N. y Eastoe, C. J. (1995) A sulfur isotope study of volcanogenic massive sulpide deposits of the Eastern Black Sea province, Turkey. *Mineralium Deposita*, 30, 55-66.

Cagnolatti, M., Covellone, G., Erlicher, J. y Fantín, F. (1987) Fallamiento y plegamiento de cobertura al suroeste del Río Grande, Cuenca Austral, Tierra del Fuego, Argentina. Actas del X Congreso Geológico Argentino, San Martín de Tucumán, 10, 149-152.

Calderon, M., Herve, F., Cordaní, U. y H-J. Massonne (2007) Crust-mantle interactions and generation of silicic melts: insights from the Sarmiento Complex, southern Patagonian Andes. *Revista Geológica de Chile*, 34, 249-275.

Camacho, H. H. (1948) Geología de la cuenca del lago Fagnano o Cami, Gobernación Marítima de Tierra del Fuego. Tesis Doctoral inédita. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, 543p.

Cambel, B. y Jarkovsky, J. (1969) Rare elements in pyrite deposits of the western Carpathians in connection with genetic problems of mineralization. En: Khitarov, H. I. (Ed.) Problems of Geochemistry, 1, 266-282.

Cambel, B., y Jarkovsky, J. (1968) Geochemistry of nickel and cobalt in pyrrhotines of different genetic types. Proceedings 23rd International Geological Congress, 6, 169-183.

Caminos, R., Haller, M., Lapido, J., Lizuain, O., Page, A. y Ramos, V. A. (1981) Reconocimiento geológico de los Andes Fueguinos. Territorio Nacional de Tierra del Fuego. Actas del VIII Congreso Geológico Argentino (San Luis, Argentina), 3, 759-786.

Caminos, R. (1980) Cordillera Fueguina, Geología Regional Argentina. *Academia Nacional de Ciencias, Córdoba*, 1463-1501.

Caminos, R. y Nullo, F. (1979) Descripción Geológica de la Hoja 67 e, Isla de los Estados. Territorio Nacional de Tierra del Fuego, Antártida e Islas del Atlántico Sur. Servicio Geológico Nacional, Boletín 175, 52 p.

Campbell, I. H., Franklin, J. M., Gorton, M.P., Hart, T. R. y Scott, S. D. (1981) The role of subvolcanic sills in the generation of massive sulfide deposits: *Economic Geology*, 76, 2248-2253.

Canfield, D. E., Raiswell, R., Wetsrich, J. T., Reaves, C. M. y Berner, R. A. (1986) The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology*, 54, 149-55.

Cann, J. R. y Strens, M. R. (1982) Black smokers fuelled by freezing magma. *Nature*, 298, 147-149.

Cann, J. R., Strens, M. R. y Rice, A. (1985) A simple magma-driven thermal balance model for the formation of volcanogenic massive sulphides. *Earth planet Science Letter*, 76, 123-134

Carpenter, R. H. y Desborough, G. A. (1964) Range in solid solution and structure of naturally occurring troilite and pyrrhotite. *American Mineralogist*, 49, 1350-1365.

Carrillo-Rosúa, J. (2005) El depósito epitermal de oro-cobre de Palai-Islica (Carboneras, Almeria). Mineralogía, geoquímica y metalogenia. Tesis doctoral (no publicada). 421 p.

Carvalho, D., Barriga, F. J. A. S. y Munhá, J. (1999) The Iberian Pyrite Belt of Portugal and Spain: Examples of bimodal siliciclastic systems. *Reviews in Economic Geology*, 8, 385-418.

Caroff, M., Lagabrielle, Y., Spadea, P., y Auzende, J. M. (1997) Geochemical modeling of nonsteady-state magma chambers: a case study from an ultrafast spreading ridge, East Pacific Rise, 17–19°S. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 61, 4367-4374.

Cathelineau, M. (1988) Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, 23, 471-485.

Cathles, L. M. (1983) An Analysis of the Hydrothermal System responsable for Massive Sulphide Deposition in the Hokuroku Basin of Japan. En: Ohmoto, H. y Skinner, B. J. (Eds.) Kuroko and Related Volcanogenic Massive Sulphide Deposits. *Economic Geology Monograph*, 5, 439-487.

Cathles, L. M. (1978) Hydrodynamic Hydrodynamic Contraints on the Formation of Kuroko Deposits: *Mining Geology*, 28, 257-265.

Cenni, M. (2005) Rilevamento geologico e analisi strutturale del settore centrale della cordigliera delle ande nella Terra del Fuoco. Universita´degli studi di Urbino "Carlo Bo". Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche Naturali. Tesi sperimentale di Laurea (no publicado), 88 p.

Chalot-Prat, F. (2005) An undeformed ophiolite in the Alps: field and geochemical evidences for a link between volcanism and shallow plate tectonic processes. *Geological Society of America*, 388, 751-780.

Charrier, R. (1979) El Triásico de Chile y regiones adyacentes de Argentina: una reconstrucción paleogeográfica y paleoclimática. Comunicaciones 26, 1-37, Santiago.

Chen J. H. y Wasserburg G. J. (1983) The isotopic composition of silver and lead in two iron meteorites: Cape York and Grant. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1725-1737.

Clark, B. R., Price, F. R. y Kelly, W. C. (1977) Effects of annealing on deformation textures in galena. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 64, 149-165.

Clark, L. A. (1960) The Fe-As-S system: Phase relations and applications. *Economic Geology*, 55, 1345-1381.

Claypool, G. E., Holzer, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H. y Zak, I. (1980) The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28, 199-260.

Codignotto, J. O. y Malumián, N. (1981) Geología de la región al Norte del Paralelo 54 S de la Isla Grande de Tierra del Fuego. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 36, 44-88.

Cole, J. W. (1984) Taupo-Rotorua depression: an ensialic marginal basin of the North of island, New Zeland. En: Kokelaar, B. P y Howells, M. F. (Eds), Marginal basin geology. *Geological Society of London*, Special *publication*, 16, 109-120.

Cole, D. R. y Ripley, E. M. (1998) Oxygen isotope fractionation between chlorite and water from 170 to 350 °C: a preliminary assessment based on partial exchange and exchange and fluid/rock experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 63, 449-457.

Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B. y Melcher, F. (2009) Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 4761-4791.

Cook, N. J. y Hoefs, J. (1997) Sulphur isotope characteristics of metamorphosed Cu-(Zn) volcanogenic massive sulphide deposits in the Norwegian Caledonides. *Chemical Geology*, 135, 307-324.

Cook, N. J., Halls, C. y Boyle, A. P. (1993) Deformation and metamorphism of massive sulphides at Sulitjema, Norway. *Mineralogical Magazine*, 57, 67-81.

Cook, N. J., y Chryssoulis, S. L. (1990) Concentrations of *invisible gold* in the common sulfides. *Canadian Mineralogist*, 28, 1-16.

Cooke, D. R., Bull, S. W., Large R. R. y McGoldrick, P. J. (2000) The importance of oxidized brines for the formation of Australian Proterozoic stratiform sediment-hosted Pb–Zn (Sedex) deposits. *Economic Geology*, 95, 1-18.

Coombs, D. S. (1954) The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand. *Transactions of the Royal Society of New Zealand*, 82, 65-109.

Costa, U. R., Barnett, R. L., y Kerrich, R. (1983) The Mattagami Lake mine Archean Zn-Cu sulfide deposit, Quebec: hydrothermal coprecipitation of talc and sulfides in a sea-floor brine pool- evidence from geochemistry. $^{18}0/^{16}0$ and mineral chemistry. *Economic Geology*, 78, 1144-1203.

Cox S. F. y Etherigde, M. A. (1984) Deformation microfabric development in chalcopyrite in fault zones, Mt. Lyell, Tasmania. Australia. *Journal of Structural Geology*, 6, 167-182.

Craig, J. R. y Scott, S. D. (1974) Sulfide phase equilibria. En Sulfide Mineralogy, Ribbe, P. H. (ed.). *Reviews in Mineralogy*, 1, 1-104.

Crowe, D. E., Valley, J. W. y Baker, K. L. (1990) Micro-analysis of sulfur-isotope ratios and zonation by laser microprobe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2075-2092.

Cumming, G. L. y Richards, J. R. (1975) Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 28, 155-171.

Cunningham, W. D., Dalziel, I. W. D., Lee, T. Y. y Lawver, L. A. (1995) Southernmost South America–Antarctic Peninsula relative plate motions since 84 Ma: implications for the tectonic evolution of the Scotia arc region. *Journal of Geophysical Research*, 100, 8257-8266.

Cunningham, W. D. (1995) Orogenesis at the southern tip of the Americas: the structural evolution of the Cordillera Darwin metamorphic complex, southernmost Chile. *Tectonophysics*, 244, 197-229.

Dalla Salda, L., Bossi, J. y Cingolani, C. (1989) The Río de La Plata cratonic región of Southwestern Gondwanaland. *Episodes*, 11, 263-269.

Dalziel, I. W. D. y Brown, R. L. (1989) Tectonic Denudation of the Darwin Metamorphic Core Complex in the Andes of Tierra-Del-Fuego, Southernmost Chile - Implications for Cordilleran Orogenesis. *Geology*, 17, 699-703.

Dalziel, I. W. D. y Forsythe R. F. (1986) Andean evolution and the terrane concept. En: Howel D. G. (Eds.) Tectonostratigraphy Terranes of the Circum-Pacific Region. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. Houston, Texas, 565-581.

Dalziel, I. W. D. (1986) Collision and Cordilleran orogenesis: an andean perspective. *Collision Tectonics, Geological Society Special Publication*, 19, 389-404,

Dalziel, I. W. D. (1982) Pre-Jurassic history of the Scotia Arc region. En: Craddock, C. (Ed.) Antarctic Geoscience, Madison, University of Winsconsin Press, 111-126.

Dalziel, I. W. D. (1981) Back-arc extension in the southern Andes: A review and critical reappraisal. *Philosophycal Transactions of the Royal Society*, A-300, 319-335.

Dalziel, I. W. D. y Palmer K. F. (1979) Progressive deformation and orogenic uplift at the southernmost extremity of the Andes. *Geological Society of America Bulletin*, 90, 259-280.

Dalziel, I. W. D., Caminos, R., Palmer, K. F., Nullo, F. y Casanova, R. (1974) Southern extremity of the Andes: the geology of Isla de los Estados, Argentine Tierra del Fuego. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 58, 2502-2512.

Dalziel, I. W. D. y Elliot D. H. (1973) The Scotia Arc and Antarctic margin. En: Nairn, A. E. M. y Stehli F. G. (Eds.) The Ocean Basin and Margin. I. The South Atlantic, 171-245.

Dalziel, I. W. D. y Cortes, R. (1972) Tectonic style of the southernmost Andes and the Antarc-tandes. 24th International Geological Congress, Montreal, 3, 316-327.

Darwin, C. (1846) Geological observations on South America. London.

Darwin, C. (1913). Journal of researches into the natural history and geology of the countries visited during the voyage of H. M. S. "Beagle" round the world, under the command of Capt. Fitz Roy, R. N. 8th edition. London, Murray.

Dasch, E. J. (1969) Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 1521-1552.

Date, J., Watanabe, Y. y Saeki, Y. (1983) Zonal alteration around the Fukazawa Kuroko deposits, Akita Prefecture, northern Japan. En: Ohmoto, H. y Skinner, B. J. (Eds.) The Kuroko and related volcanogenic massive sulfide deposits. *Economic Geology Monograph*, 5, 365-386.

Davis, D. L. (1989) Tables of experimental reference intensity ratios. *Powder Diffraction*, 4, 201-205.

Davis, B. L., Johnson, L. R. y Mebrahtu, T. (1986) X-ray Quantitative Analysis of Coal by the Reference Intensity Method. *Powder Diffraction*, 1, 244-254.

Dawson, G. L. y Caessa, P. (2003) Geology of the Aljustrel Mine area, Southern Portugal Field Trip Guide, GEODE-Global Comparison Massive Sulphide Project Field Workshop: The Geology of the Volcanic Hosted Massive Sulphides of the Iberian Pyrite Belt.

Dawson, G. L., Caessa, P., Alverca, R. y Sousa, J. C. (2001) Geology of the Aljustrel mine area, southern Portugal. GEODE workshop "Massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt: New advances and comparisons with equivalent systems", Aracena, Spain. Aljustrel Field Trip Guidebook. EurozincMining Corporation, Aljustrel, 28 p.

DePaolo, D. J. (1988) Neodymium isotope geochemistry. An introduction. Springer-Verlag, Berlin, 181 p.

DePaolo, D. J. e Ingram, B. L. (1985) High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. *Science*, 227, 938-941.

DePaolo, D. J. y Wasserburg, G. J. (1976) Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophysical Research Letters*, 3, 249-252.

De Ronde, C. E. J., Faure, K., Bray, C. J., Chappell, D. A. y Wright, I. C. (2003) Hydrothermal fluids associated with seafloor mineralization at two southern Kermadec arc volcanoes, offshore New Zealand. *Mineralium Deposita*, 38, 217–233.

De Ronde, C. E .J. (1995) Fluid chemistry and isotopic characteristics of seafloor hydrothermal systems and associated VMS deposits: potential for magmatic contribution. En: Thompson, J. F. H. (Ed.) Magmas, Fluids and Ore Deposits, 23, Mineralogical Association Canada Short Course, 479-509.

Dewey, J. F. y Bird, J. M. (1970) Mountain belts and the new global tectonics. *Journal of Geophysical Research*, 75, 2625-2647.

Diraison, M., Cobbold, P. R., Gapais, D., Rossello, E. A. y Le Corre, C. (2000). Cenozoic crustal tickening, wrenching and rifting in the foothills of the southernmost Andes. *Tectonophysics*, 316, 91-119.

Doe, B. R. y Zartman, R. (1979) Plumbotectonics: The Phanerozoic. En: Barnes, H. (Ed.), Geochemistry of hydrothermal ore deposits, John Wiley and Sons, New York, 22-70.

Dott, R. H., Winn, R. D., DeWit, M. J. y Bruhn, R. L. (1977) Tectonic and sedimentary significance of Cretaceous Tekenika Beds of Tierra del Fuego. *Nature*, 266, 620-622.

Drozen , J., Röhlich, P., Studničná, B. y Studničný, I. (1986) Volcanogenic facies of the Lower Cambrian in the Rožmitál tectonic block and its mineralization. *Journal of the Czech Geological Society*, 61: 265-272 (en Checo).

Eadington, P. J., Smith, J. W. y Wilkins, R. W. T. (1974) Fluid inclusion and sulphur isotope research, Mount Morgan, Queensland. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy and Central Queensland Conference, Brisbane, Papers*, 441-444.

Eastoe, C. J. y Gustin, M. M. (1996) Volcanogenic massive sulfide deposits and anoxia in the Phanerozoic oceans. *Ore Geology Reviews*, 10, 179-197.

Eastoe, C. J., Solomon M. y Walshe, J. L. (1987) District-scale alteration associated with massive sulfide deposits in the Mount Read Volcanics, western Tasmania. *Economic Geology*, 82, 1239-1258.

E1 Shazly, E. M., Webb, J. S. y Williams, D. (1956-57) Trace elements in sphalerite, galena and associated minerals from the British Isles. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, 66, 241-271.

Eldridge, C. S., Barton, P. B., Jr. y Ohmoto, H. (1983) Mineral textures and their bearing on formation of the Kuroko orebodies. *Economic Geology*, 5, 241-281.

England, B. M. y Ostwald, J. (1993) Framboid-derived structures in some Tasman fold belt basemetal sulphide deposits, New South Wales, Australia. *Ore Geology Reviews*, 7, 381-412.

Ewart, A., Taylor, S. R., y Capp, A. C. (1968) Geochemistry of the pantellerites of Mayor Island, New Zealand. *Contributions to Mineralogy and Petrolology*, 17, 116-140.

Farrell, C. W. y Holland, H. D. (1983) Strontium isotope geochemistry of the Kuroko deposits. *Economic Geology Monograph*, 5, 302-319.

Faure, G. (1986) Principles of Isotope Geology, second edition, John Wiley, New York, 589 p.

Faure, G., y Hurley, P. M. (1963) The isotopic composition of strontium in oceanic and continental basalts: application to the origin of igneous rocks. *Journal of Petrology*, 4, 31-50.

Febrer, J., Plasencia, M. y Sabbione, N. (2001) Local and regional seismicity from Ushuaia broadband station Observations (Tierra del Fuego). *Terra Antartica*, 8, 35-40.

Fehn, U., Doe, E. R. y Delevaux, M. H. (1983) The distribution of lead isotope and the origin of Kuroko ore deposits in the Hokuroku district, Japan. *Economic Geology Monograph*, 5, 488-506.

Féraud, G., Alric, B., Fornari, M., Bertrand, H. y Haller M. (1999) $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating of the Jurassic volcanic province of Patagonia: migrating magmatism related to Gondwana break-up and subduction. *Earth and Planetary Science Letter*, 172, 83-96.

Fester, G. A. (1935) La Cordillera Alvear y el valle de Tierra Mayor. *Revista Minera*, 6, 49.

Fester, G. A. (1934) El canal Beagle. Instituto Social de la Universidad Nacional del Litoral, 28.

Fildani, A. y Hessler, A. M. (2005) Stratigraphic record across a retroarc basin inversion: Rocas Verdes-Magallanes Basin, Patagonian Andes, Chile. *Geological Society of America Bulletin*, 117, 1596-1614.

Finlow-Bates, T. y Stumpfl, E. F. (1981) The behavior of the so-called immobile elements in hydrothermally altered rocks associated with volcanogenic submarine-exhalative ore deposits. *Mineralium Deposita*, 16, 319-328.

Finlow-Bates, T (1980) The chemical and physical controls on the genesis of submarine exhalative orebodies and their implications for formulating exploration concepts. A review. *Geologisches Jahrbuch*, 40, 131-168.

Fleet, M. E., MacLean, P. J. y Barbier, J. (1989) Oscillatory-zoned As-bearing pyrite from strata-bound and stratiform gold deposits: An indicator of ore fluid evolution. En: Keays, R. R., Ramsey, W. R. H., y Groves, D. I. (Eds.) The geology of gold deposits: The perspective in 1988. *Economic Geology Monographs*, 6, 356-362.

Flores, M. A., Malumián, N., Masiuk, V. y Riggi, J. C. (1973) Estratigrafía cretácica del subsuelo de Tierra del Fuego. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 28, 407-437.

Forsyth, D. W. (1975) Fault plane solutions and tectonics of the South Atlantic and Scotia Sea. *Journal of Geophysical Research*, 80, 1429-1443.

Forsythe, R. D. y Mpodozis, C. (1979) El Archipiélago Madre de Dios, Patagonia Occidental, Magallanes: rasgos generales de la estratigrafía y estructura del basamento pre-Jurásico Superior. *Revista Geológica de Chile*, 7, 13-29.

Fouillac, A. M. y Javoy, M. (1988) Oxygen and hydrogen isotopes in the volcano-sedimentary complex of Huelva, Iberian Pyrite Belt. Example of water circulation through a volcano-sedimentary complex*. Earth and Planetary Science Letters*, 87, 473-484.

Fouquet, Y., von Stackelberg, U., Chalou, J. L., Erzinger, J., Herzig, P. M., Mühe, R. y Wiedecke, M. (1993) Metallogenesis in backarc environments: the Lau Basin example. *Economic Geology*, 88, 2154-2181.

Francheteau, J., Needham, H. D., Choukroune, P., Juteau, T., Seguret, M., Ballard, R. D., Fox, P. J., Normark, W., Carranza, A., Cordoba, D., Guerrero, J., Rangin, C., Bougault, P., Cambon, P. y Hekinian,
R. (1979) Massive deep sea sulfide ore deposits discovered on the East Pacific Rise. *Nature*, 277, 523-528.

Franklin, J. M., Gibson, H. L. Jonasson, I. R. y Galley, A. G. (2005) Volcanogenic massive sulfide deposits. *Economic Geology, 100th anniversary volume*, 523-560.

Franklin, J. M. (1993) Volcanic-associated massive sulphide deposits. En: Kirkham, R. V., Sinclair, W. D., Thorpe, R. I. y Duke, J. M. (Eds.) Mineral deposit modeling. *Geological Association of Canada Special Paper*, 40, 315-34.

Franklin, J. M. (1986) Volcanogenic massive sulfide deposits an update. En: Andrew, C. J., Crowe, R. W. A., Finlay, S., Pennel, W. M. y Pyne, J. F. (Eds.) Geology and Genesis of Mineral Deposits of Ireland, Irish Association for Economic Geology, Dublin, Ireland, 49-69.

Franklin, J. M., Lyndon, J. W. y Sangster, D. F. (1981) Volcanic-associated massive sulfide deposits. *Economic Geology*, 75th anniversary volume, 485-627.

Frater, K. M. (1978) The Golden Grove Copper-Zinc deposit- an archean exhalative volcanogenic occurrence. P.h.D. thesis. Univ. Newcastle, Newcastle, New South Wales.

Frater, K. M. (1985a) Mineralization at the Golden Grove Cu-Zn deposit, Western Australia I: Premetamorphic textures of the opaque minerals. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22, 1-14.

Frater, K. M. (1985b) Mineralization at the Golden Grove Cu-Zn deposit, Western Australia II: Deformation textures of the opaque minerals. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22, 15-26.

Frater, K. M. (1983) Geology of the Golden Grove prospect, Western Australia; A volcanogenic massive
sulfide-magnetite deposit, *Economic Geology*, 78, 875-919.

Friedman, I. y O'Neil, J. R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. En: Fleischer, M. (Ed.) Data of Geochemistry, U.S. Geological Survey Professional Paper 440-KK, Reston, VA, 49 p.

Fuenzalida, R. y Covacevich, V. (1988) Volcanismo y bioestratigrafía del Jurásico y Cretácico Inferior en la Cordillera Patagónica, Región de Magallanes, Chile. Actas del V Congreso Geológico Chileno, 3, 159-183.

Furque, G. (1966) Algunos aspectos de la geología de bahía Aguirre, Tierra del Fuego. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 21, 61-66.

Furque, G. y Camacho, H. H. (1949) El Cretácico superior de la costa atlántica de Tierra del Fuego. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 4, 263-297.

Gale, G. H., Dabek, L. B. y Fedikow, M. A. F. (1997) The application of rare earth element analyses in the exploration for volcanogenic massive sulfide type deposits. *Exploration and Mining Geology*, 6, 233-252.

Galeazzi, J. S. (1998) Structural and stratigraphic evolution of the western Malvinas Basin, Argentina. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 82, 596-636.

Galeazzi, J. S. (1996) Cuenca de Malvinas. In Geología y Recursos Naturales de la Plataforma Continental Argentina (Ramos, V.A.; Turic, M. A.; editores). Congreso Geológico Argentino, 13 y Congreso de Exploración de Hidrocarburos, 3, Relatorio, 273-309. Buenos Aires.

Galley, A. G. (1995) Target vectoring using lithogeochemistry: Applications to the exploration for volcanic-hosted massive sulphide deposits. *Canadian Institute of Mining Bulletin*, 88, 15-27.

Galley, A. G. (1993) Characteristics of semi-conformable alteration zones associated with volcanogenic massive sulphide districts. *Journal of Geochemical Exploration*, 48, 175-200.

Garavito, A. M. (2006) Chemical osmosis in clayed sediments. Field experiments and numerical modelling. Tesis doctoral, Vrije, Amsterdam, 150 p.

García Palomero, F. (1990) Rio Tinto deposits - geology and geological models for their exploration and ore-reserve estimation. En: Gray, P. M. J., Bowyer, G. J., Castle, J. F., Vaughan, D. J. y Warner, N. A. (Eds.) Sulphide Deposits Their Origin and Processing. *Institution of Mining and Metallurgy*, London, 17-35.

Gast, P. W. (1960) Limitations on the composition of the upper mantle. *Journal of Geophysical Research*, 65, 1278 p.

Geletii, V. F., Chernishev, L. V. y Pastushkova, T. M. (1979) Distribution of cadmium and manganese between galena and sphalerite. *Geo1ogiia Rudnykh Mestorozhdenii*, 21, 6, 66-75 (en Ruso).

Gemmell, J. B. y Fulton, R. (2001) Geology, genesis, and exploration implications of the footwall and hanging-wall alteration associated with the Hellyer volcanic-hosted massive sulfide deposit, Tasmania, Australia. *Economic Geology*, 96, 1003-1035.

Gemmell, J. B. y Herrmann, W. (2001) Preface to a special issue devoted to alteration associated with volcanic-hosted massive sulfide deposits, and its exploration significance. *Economic Geology*, 96, 909-912.

Gemmell, J. B. y Large, R. R. (1992) Stringer system and alteration zones underlying the Hellyer volcanogenic massive sulfide deposit Tasmania. *Economic Geology*, 87, 620-649.

Genkin, A. D. (1958) Evidence of replacement of minerals in ores. En: Betekhtin, A. G., Genkin, A. D., Filimonova, A. A. y Shadlun, T. N. (Eds.) Structures and textures of ores. Moscow, State Science and Technical Publishing House of Geological Literature, 155-192 (en Ruso).

Ghiglione, M. C., Ramos, V. A. y Cristallini, E. O. (2002) Estructura y estratos de crecimiento en la faja plegada y corrida en los Andes Fueguinos. *Revista Geológica de Chile*, 29, 17-41.

Gibson, H. L., Franklin, J. M., Hannington, M. D. y Piercey, S. (2005) Abitibi volcanogenic massive sulphide deposits: the spectrum on environments, modern analogs and implications for exploration. En: Program with Abstracts, Quebec Exploration 2005, Quebec City, 6.

Gibson, H. L., Santaguida, F., Paquette-Mihalasky, F. I. y Watkinson, D. H. (2000) Evolution of regional semiconformable alteration assemblages within an Archean subseafloor hydrothermal system, and relationship to VMS deposits, at Noranda, Quebec, Canada. En: Gemell, J. B. y Pongratz, J. (Eds.) Volcanic environments and massive sulphide deposits. Hobart, Australia., 16–19 November, 2000, CODES Special Publication, 3, 61-63.

Gibson, H. L., Watkinson, D. H. y Comba, C. D. A. (1983) Silicification: hydrothermal alteration in an Archean geothermal system within the Amulet Rhyolite formation, Noranda, Quebec. *Economic Geology*, 78, 954-971.

Gifkins, C., Herrmann, W. y Large, R. (2005). Altered volcanic Rocks. A guide to description and interpretation. Centre for Ore Deposit Research, University of Tasmania, 275 p.

Gifkins, C. C. y Allen, R. L. (2001) Textural and chemical characteristics of diagenetic and hydrothermal alteration in glassy volcanic rocks: Examples from the Mount Read Volcanics, Tasmania. *Economic Geology*, 96, 973-1002.

Gilmour, P. (1976) Some transitional types of mineral deposits in volcanic and sedimentary rocks. En: Wolf, K. H. (Ed.) Handbook of stratabound and stratiform ore deposits. Amsterdam, Oxford, New York, Elsevier, 1, 111-160.

Gleeson, S. A., Yardley, B. W. D., Munz, I. A. y Boyce, A. J. (2003) Infiltration of basinal fluids into high grade basement, South Norway: sources and behaviour of waters and brines. *Geofluids*, 3, 33-48.

González Guillot, M., Seraphim, G., Acevedo, R.D., Escayola, M., Schalamuk, I. y Pimentel, M. (2005) El Plutón Diorítico Moat: una nueva manifestación del Batolito Patagónico Austral en la provincia de Tierra del Fuego, Argentina. Actas del XVI Congreso Geológico Argentino, La Plata, I, 627-634.

Goodfellow, W. D. y McCutcheon, S. R. (2003) Geologic and genetic attributes of volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Bathurst mining camp, northern New Brunswick. *Economic Geology Monograph*, 11, 245-311.

Goodfellow, W. D., Peter, J. M., Winchester, J. A. y Staal C. R. V. (2003) Ambient marine environment and sediment provenance during formation of the massive sulphide deposits in the Bathurst Mining Camp: Importance of reduced bottom waters to sulfide precipitation and preservation. *Economic Geology Monograph*, 11, 128-156.

Goodfellow, W. D. y Peter, J. M. (1996) Sulphur isotope composition of the Brunswick No. 12 massive sulphide deposit, Bathurst Mining Camp, New Brunswick: implications for ambient environment, sulphur source, and ore genesis. *Canadian Journal of Earth Science*, 33, 231-251.

Goodfellow, W. D. y Franklin, J. M. (1993) Geology, mineralogy, and chemistry of sediment-hosted clastic massive sulfides in shallow cores, Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge. *Economic Geology*, 88, 2037–2068.

Goodfellow, W. D. y Blaise, B. (1988) Sulphide formation and hydrothermal alteration of hemipelagic sediments in Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge. *Canadian Mineralogist*, 26, 675-696.

Gottesman, W. y Kampe, A. (2007) Zn/Cd ratios in calcsilicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ovoo, Mongolia. *Chemie der Erde Geochemistry*, 67, 323-328.

Graf, D. J. (1982) Chemical osmosis, reverse chemical osmosis and the origin of subsurface brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1438-1441.

Graham, C. M. y Harmon, R. S. (1983) Stable isotope evidence in the nature of crust mantle interactions. En: Hawkesworth, C. J. y Norry, M. J. (Eds.) Continental basalts and mantle xenoliths. Shiva Publishing Ltd., U.K, 272 p.

Graham, C. M., Viglino, J. A. y Harmon, R. S. (1987) Experimental study of hydrogen−isotope exchange between aluminous chlorite and water and of hydrogen diffusion in chlorite. *American Mineralogist*, 72, 566-579.

Grant, J. A. (1986) The Isocon diagram a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration, *Economic Geology*, 81, 1976-1982.

Green, G. R. y Taheri, J. (1992) Stable isotopes and geochemistry as exploration indicators. *Geological Survey of Tasmania Bulletin*, 70, 84-91.

Green, G. R. (1983) The geological setting and formation of the volcanic-hosted massive sulfide deposit at Rosebery, Tasmania. *Economic Geology*, 76, 304-338.

Green, G. R., Solomon, M, y Walshe, J. L. (1981) The formation of the Rosebery volcanic-hosted massive sulfide ore body, Tasmania. Universidad de Tasmania, Tesis (no publicada), 263 p.

Gregory, P. W., Hartley, J. S., y Wills, K. J. A. (1990) Thalanga zinc-lead-copper-silver deposit. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy Monograph*. 14, 1527-1537.

Gresens, R. L. (1967) Composition-volume relations of metasomatism. *Chemical geology*, 2, 47-65.

Groeber, P. (1938) Mineralogía y Geología. Cap. XXV. Espasa Calpe Argentina S.A. 488 p.

Grunow A. W., Dalziel, I. W. D., Harrison, T. M y Heizleir, M. T. (1992) Structural geology and geochronology of subduction complexes along the margin of Gondwanaland: new data from the Antartic Peninsula and southmost Andes. *Geological Society of America Bulletin*, 104, 1497-1514.

Gulson, B. L. (1986) Lead isotopes in mineral exploration. Elsevier, Amsterdam, 245 p.

Gulson, B. L., Korsch, M. J., Cameron, M., Vaasjoki, M., Mizon, K. J., Porritt, P. M., Carr, G. R., Kamper, C., Dean, J. A. y Calvez, J. Y. (1984) Lead isotope ratio measurements using the Isomass 54E in fully automatic mode. *International Journal Mass Spectroscopy Ion Processes*, 59, 125-142.

Hall, G. E. M., Pelchat, J. C. y Loop, J. (1988) Separation and recovery of various sulphur species in sedimentary rocks for stable sulphur isotopic determination. *Chemical Geology*, 67, 35-45

Halle, T. G. (1913) Some Mesozoic plant-bearing deposits in Patagonia and Tierra del Fuego and their floras. *Kungl Vetenskapsakad Handl*, 51, 3-58.

Halpern, M. (1973) Regional Geochronology of Chile south of 50° latitude. *Geological Society of America Bulletin*, 84, 2407-2422.

Halpern, M. y D. C. Rex (1972), Time of folding of the Yahgán Formation and age of the Tekenika Beds, southern Chile, and South America. *Geological Society of America Bulletin*, 83, 1881-1886.

Hanor, J. S. (1994) Physical and chemical controls on the composition of waters in sedimentary basins. *Marine and Petroleum Geology,* 11, 31-45.

Hanson, R. E. y Wilson, T. J. (1991). Submarine rhyolitic volcanism in a Jurassic proto-marginal basin, southern Andes, Chile and Argentina. En: Harmon, R. S. y Rapela C. (Eds.)

Andean magmatism and its tectonic setting, Harmon. *Geological Society of America, special paper*, 265, 27.

Hannington, M. D., de Ronde, C. E. J. y Petersen S. (2005) Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems. *Economic Geology,* 100th anniversary volume, 111-141.

Hannington, M. D., Santaguida, F., Kjarsgaard, I. M. y Cathles, L. M. (2003) Regional-scale hydrothermal alteration in the Central Blake River Group, western Abitibi subprovince, Canada: implications for VMS prospectivity. *Mineralium deposita*, 38, 393-422.

Harrington, H. J. (1943) Observaciones geológicas en la Isla de los Estados. *Anales del Museo Argentino de Ciencias Naturales*, 41, 29-52.

Hawley, J. E. y Nichol, I. (1961) Trace elements in Pyrite, Pyrrhotite, and Chalcopyrite of different ores: *Economic Geology*, 56, 467-487.

Heaton, T. H. E. y Sheppard, S. M. F. (1977) Hydrogen and oxygen isotope evidence for seawater hydrothermal alteration and ore deposition, Troodos. Complex, Cyprus. En: Volcanic Processes in Ore Genesis: Geological Society of London, Special publication, 7, 42-57.

Hendry, D. A. F. (1981) Chlorite, phengites and siderites from the Prince Lyell ore deposit, Tasmania and the origin of the deposit. *Economic Geology*, 76, 282-303.

Henley, R. W. y Ellis, A. J. (1983) Geothermal systems, ancient and modern: a geochemical review. *Earth Science Reviews*, 19, 1-50.

Henley, R. W. y Thornley, P. (1979) Some geothermal aspects of polymetallic massive sulfide formation. *Economic Geology*, 74, 1600-1612.

Henry, D. K., Craig, J. R. y Gilbert, C. (1979) Ore mineralogy of the Great Gossan Lead, Virginia*. Economic Geology*, 74, 645–656.

Herrmann, W., Blake, M., Doyle, M., Huston, D., Kamprad, J., Merry, N. y Pontual, S. (2001) Short wavelength infrared (SWIR) spectral analysis of hydrothermal alteration zones associated with base metal sulfide deposits at Rosebery and Western Tharsis, Tasmania, and High- way-Reward, Queensland. *Economic Geology*, 96, 939-955.

Hervé, M., Suarez, M. y Puig, A. (1984) The Patagonian Batholith South of Tierra del Fuego, Chile; Timing and tectonic implications. *Journal of the Geological Society of London*, 141, 877-884.

Hervé, F., Nelson, E., Kawashita, K. y Suárez, M. (1981) New isotopic ages and the timing of orogenic events in the. Cordillera Darwin, southernmost Chilean Andes. *Earth and Planetary Science Letters*, 55, 257-265.

Hervé, F., Araya, E., Fuenzalida, J. L.y Solano, A. (1979) Edades radiométricas y tectónica neógena en el sector costero de Chiloé continental, X Región. Actas del Congreso Geológico Chileno, 2, 1, 1-8.

Herzig, P. M. (1988) A mineralogical, geochemical and thermal Profile through the Agrokipia ''B" hydrothermal sulfide deposit, Troodos Ophiolith complex, Cyprus. En: Friedrich, G. H. y Herzig, P. M. (Eds.) Base Metal Sulfide Deposits. Springer, Berlin, Heidelberg, 182-215.

Heusser, C. J. (1998) Deglacial paleoclimate of the American sector of the Southern Ocean: Late Glacial-Holocene records from the latitude of Canal Beagle (55° S), Argentine Tierra del Fuego. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 141: 277-301.

Hey, M. H. (1954) A new review of the chlorites. *Mineralogical Magazine*, 30, 277-292.

Heyl, A. V., Delevaux, M. H., Zartman, R. E., y Brock, M. R. (1966) Isotopic study of galenas from the Upper Mississippi Valley, the Illinois-Kentucky and some Appalachian Valley mineral districts. *Economic Geology*, 61, 933-961.

Hinman, M. (1996) Constraints, timing and processes of stratiform base metal mineralisation at the HYC Ag-Pb-Zn deposit, Mac Arthur River. *Economic Geology Research Unit Contribution,* 55, 56-59.

Hodges, D. J. y Manojlovic, P. M. (1993) Application of lithogeochemistry to exploration for deep VMS deposits in high-grade metamorphic rocks, Snow Lake, Manitoba. *Journal of Geochemical Exploration*, 48, 201-224.

Hodgson, C. J. y Lydon, J. W. (1977) Geological setting of volcanogenic massive sulfide deposits and active hydrothermal systems. Some implications for exploration. *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*, 70, 95-106.

Hoefs, J. (1987) Minerals and Rocks 9. En: Stable Isotope Geochemistry (3ª ed. Springer-Verlag) Berlin, 241 p.

Hoffman, P. F. (1991). Did the breakout of Laurentia turn Gondwanaland insideout?. *Science*, 252, 1409-1412.

Holmes, A. (1946) An estimate of the age of the earth. *Nature*, 157, 680-684.

Hondius, J. (1608) World Map on Mercator's projection.

Honma, H. y Shuto, K. (1979) On strontium isotopic ratio of barite from Kuroko-type ore deposits, Japan. *Japanese Association of Mineralogists, Petrologist and Economic Geologists*, 74, 321-325.

Houtermans, F. G. (1946) Die isotopen-häufigkeiten im natürlichen blei und das alter des urans. *Naturwissenschaften*, 33, 185-186.

Humphris, S. E. y Tivey. M. K. (2000) A synthesis of geological and geochemical investigations of the TAG hydrothermal field: Insights into fluid-flow and mixing processes in a hydrothermal system. *Geological Society of America Special Paper*, 349, 213-235.

Humphris S. E. y Thompson G. (1978) Hydrothermal alteration of oceanic basalts by seawater. *Geochimica et Cosmochima Acta*, 42, 107-125.

Hurst, R. W., Bridgwater, D., Collerson, K. D. y Wetherill, G. W. (1975) 3600-m.y. Rb-Sr ages from very early Archaean gneisses from Saglek Bay, Labrador. *Earth and Planetary Science Letters*, 27, 393-403.

Huston, D. L. y Kamprad, J. (2000) The Western Tharsis deposit. A 'high sulphidation' Cu-Au deposit in the Mt Lyell field, of possible. Ordovician age. AGSO Research Newsletter, 32, 2-6.

Huston, D. L. (1999) Stable isotopes and their significance for understanding the genesis of volcanic-hosted massive sulfide deposits: A review. En: Barrie, C. T. y Hannington, M. D. (Eds.) Volcanic-hosted massive sulfide deposits: Processes and examples in modern and ancient settings. Society of Economic Geologists Reviews. *Economic Geology*, 8, 157-179.

Huston, D. L., Sie, S. H., Suter, G. F., Cooke, D. R. y Both, R. A. (1995) Trace Elements in Sulfide Minerals from Eastern Australian Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposits: Part I. Proton Microprobe Analyses of Pyrite, Chalcopyrite, and Sphalerite, and Part II. Selenium Levels in Pyrite: Comparison with δ34S Values and Implications for the Source of Sulfur in Volcanogenic Hydrothermal Systems. *Economic Geology*, 90, 1167-1196.

Huston, D. L., Taylor, T., Fabray, J. y Patterson, D. J. (1992) A comparison of the geology and mineralization of the Balcooma and Dry River South volcanogenic massive sulfide deposits, Northern Queensland. *Economic Geology*, 87, 542-563.

Huston, D. L. (1988) Aspects of the geology of massive sulfide deposits from Balcooma district, northern Queensland and Rosebery, Tasmania: Implications for ore genesis. Universidad de Tasmania. Tesis (no publicada), 380 p.

Hutchinson, R. W., Fyfe , W. S. y Kerrich, R. (1980) Deep fluid penetration and ore deposition. *Minerals Science Engineering*, 12, 107-120.

Hutchinson, R. W. (1973) Volcanogenic sulfide deposits and their metallogenic significance. *Economic Geology*, 68, 1223-1246.

Hyades (1887). Geologie. En: Mission Scientifique du Cap Horn (1882-1883). Tomo IV. Gauthier-Villars (Eds.). Paris,

Iijima, A. (1974) Clay and zeolitic alteration zones surrounding Kuroko deposits in the Hokuroko district, northern Akita, as submarine hydrothermal-diagenetic alteration product. *Society of Mining Geologists of Japan*, Special Issue, 6, 267-290.

INDEC (2001) Censo Nacional de población, hogares y viviendas. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. Argentina.

INFUETUR (2003) Tierra del Fuego, bien Argentina. Donde nace la aventura. Instituto Fueguino de Turismo. 66 p.

Inverno, C. M. C., Solomon, M., Barton, M. D. y Foden, J. (2008) The Cu Stockwork and Massive Sulfide Ore of the Feitais Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposit, Aljustrel, Iberian Pyrite Belt, Portugal: A Mineralogical, Fluid Inclusion, and Isotopic Investigation. *Economic Geology*, 103, 1, 241-267.

Irvine, T. N. y Baragar, W. R. A. (1971) A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8, 523-548.

Isacks, B. L., Jordan, T. E., Allmendinger, R. W. y Ramos, V. A. (1982) La segmentación tectónica de los Andes Centrales y su relación con la geometría de la Placa de Nazca subductada. Actas del V Congreso Latinoamericano de Geología, Buenos Aires, 3, 587-606

Ishikawa, Y., Sawaguchi, T., Iwaya, S. y Horiuchi, M. (1976) Delineation of prospecting targets for Kuroko deposits based on modes of volcanism of underlying dacite and alteration haloes. *Mining Geology*, 26, 105-117.

Iturraspe, R. J. y Schröeder, C. (1994) Clima del Canal de Beagle. CADIC, Ushuaia, 12 pp. (inédito).

Jack, D. J. J. (1989) Hellyer host rock alteration. (No publicado) M .Sc. thesis University of Tasmania1, 81 p.

Jacobsen, S. B. y Wasserburg, G. J. (1984) Sm-Nd isotopic evolution of chondrites and achondrites, II. *Earth and Planetary Science Letters*, 67, 137-150.

Jakes, P. y Gill, J. (1970) Rare earth elements and the island are tholeiitic series. *Earth Planet Science Letter,* 9, 17-28.

Jonasson, I. R. y Sangster, D. F. (1978) Zn:Cd ratios for sphalerites separated from some Canadian sulfide ore samples. *Geological Survey of Canada*, Paper 78-1B, 195-201.

Jones, S., Herrmann, W. y Gemmell, J. B. (2005) Short Wavelength Infrared Spectral Characteristics of the HW Horizon: Implications for Exploration in the Myra Falls Volcanic-Hosted Massive Sulfide Camp, Vancouver Island, British Columbia, Canada. *Economic Geology*, 100, 273-294.

Jordan, T. E., Isack, B. L., Allmendinger, R. W., Brewer, J. A., Ramos, V. A. y Ando, J. A. (1983) Andean tectonics related to geometry of subducted Nazca plate. *Geological Society of American Bulletin*, 94, 341-61.

Kajiwara, Y. y Krouse, H. R. (1971). Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Canadian Journal of Earth Science*, 8, 1397-1408.

Kajiwara, Y. (1971) Sulfur isotope study of the Kuroko-ores of the Shakanai No. It deposits, Akita Prefecture, Japan. *Geochemical Journal*, 4, 157-181

Kase, K., Yamamoto, M. y Shibata, T. (1990) Copper-rich sulfide deposit near 23°N, Mid-Atlantic Ridge: Chemical composition, mineral chemistry and sulphur isotopes. En: Detrick, R., Honnorez, J., Bryan, W. B., Juteau, T. et al. (Eds.) Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 106/109, 163-177.

Katz, H. R. (1972) Plate tectonics and orogenic belts in the South-east Pacific. *Nature*, 237, 331-332.

Katz, H. R. y Watters, W. A. (1966) Geological investigation of the Yahgán Formation (upper Mesozoic) and associated igneous rocks of Navarino Island, southern Chile. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 9, 323-59.

Katz, H. R. (1963) Revision of Cretaceous Stratigraphy in Patagonian Cordillera of última Esperanza, Magallanes Province, Chile. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 47, 506-524.

Kay, S. M., Ramos, V. A., Mpodozis, C. y Sruoga, P. (1989) Late Paleozoic to Jurassic silicic magmatism at the Gondwana margin, analogy to the Middle Proterozoic in North America?. *Geology*, 17, 324-328.

Keidel, J. (1921) Sobre la distribución de los depósitos glaciares del Pérmico conocidos en la Argentina y su significación para la estratigrafía de la serie del Gondwana y la paleogeografía del Hemisferio Austral. *Boletín Academia Nacional de Ciencias*, 25, 239-368.

Klau, W. y Large, D. E. (1980) Submarine exhalative Cu-Pb-Zn deposits, a discussion of their classification and metallogenesis: *Geologisches Jahrbuc,* Section D, 40, 13-58.

Klepeis, K. A. y Austin, J. A. (1997) Contrasting styles of superposed deformation in the southernmost Andes. *Tectonics*, 16, 755-776.

Klepeis, K. A. (1994) Relationship between uplift of the metamorphic core of the southernmost Andes and shortening in the Magallanes foreland fold and thrust belt, Tierra del Fuego, Chile. Tectonics 13, 882-904.

Knight, F. C. (2000) The mineralogy, geochemistry and genesis of the secondary sulphide mineralisation of the Las Cruces, Spain. Tesis (no publicada), University of Wales, Cardiff, 434 p.

Knuckey, M. J., Comba, C. D. A. y Riverin, G. (1982) Structure, metal zoning and alteration at the Millenbach deposit, Noranda, Quebec. En: Hutchinson, R. W., Spence, C. D. y Franklin, J. M. (Eds.) Precambrian Sulphide Deposits. *Geological Association of Canada,* Special paper, 25, 255-296.

Kohn, M. J., Spear, F. S., Harrison, T. M. y Dalziel, I. W. D. (1995) $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology and P-T-t paths from the Cordillera Darwin metamorphic complex, Tierra del Fuego, Chile. *Journal of Metamorphic Geology*, 13, 251-270.

Kohn, M. J., Spear, F. S. y Dalziel, I. W. D. (1993) Metamorphic P-T paths from the Cordillera Darwin: a core complex in Tierra del Fuego, Chile. *Journal of Petrology*, 34, 519-542.

Kraemer, P. E. (2003) Orogenic shortening and the origin of the Patagonian orocline (56° S.Lat). *Journal of South American Sciences*, 15, 731-748.

Kranck, E. H. (1932) Geological investigations in the Cordillera of Tierra del Fuego. *Acta Geographica,* 4, 1-231.

Kranidiotis, P. y 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 determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 289-297.

Kuroda, Y., Suzuoki, T., Matsuo, S, y Shirozu, H. (1976) A preliminary study of D/H ratios of chlorites. *Contributions to Mineralogy and Petrology,* 57, 223-225.

Lambert, I. B. y Sato, T. (1974) The Kuroko and associated ore deposits of Japan: a review of their features and metallogenesis. *Economic Geology*, 69, 1215-1236

Large, R. R., McPhie, J., Gemmell, J. B., Herrmann, W. y Davidson, G. J. (2001a) The spectrum of ore deposit types, volcanics environments, alteration halos, and related exploration vectors in submarine volcanic successions: Some examples from Australia. *Economic Geology*, 96, 913-938.

Large, R. R., Gemmell, J. B. y Paulick, H. (2001b) The Alteration Box Plot: A simple approach to understanding the relationship between alteration mineralogy and lithogeochemistry aAssociated with volcanic-hosted massive sulfide deposits. *Economic Geology*, 96, 957-971.

Large, R. R., Bull, S. W. y Winefield, P. R. (2001c) Carbon and oxygen isotope halo in carbonates related to the McArthur River (HYC) Zn-Pb-Ag deposit, North Australia: Implications for sedimentation, ore genesis, and mineral exploration. *Economic Geology*, 96, 1567-1593.

Large, R. R. (1992) Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: features, styles and genetic models. *Economic Geology*, 87, 471-510.

Large, R. R. y Both, R. A. (1980) The volcanogenic ores at Mount Chalmers, Eastern Queensland. *Economic Geology*, 75, 992-1009.

Large, R. R. (1977) Chemical evolution and zonation of massive sulfide deposits in volcanic terrain. *Economic Geology*, 72, 549-572.

Larocque, A. C. L., Hodgson, C. J. Cabri, L. J. y Jackman, J. A. (1995) Ion microprobe analysis of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite from the Mobrun VMS deposit in northwestern Quebec: evidence for metamorphic remobilization of Au. *Canadian Mineralogist*, 33, 373-388.

Larsson, D., Grönvold, K., Oskarsson, N. y Gunnlaugsson, E. (2002) Hydrothermal alteration of plagioclase and growth of secondary feldspar in the Hengill Volcanic Centre, SW Iceland. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 114, 275-290.

Lawver, L. A., Gahagan, L. M., Coffin, F. M. (1992) The development of paleoseaways around Antarctica. *American Geophysical Union Antarctic Research Series*, 65, 7-30.

Layton-Matthews, D., Peter, J .M., Scott, S. D. y Leybourne, M. I. (2008) Distribution, mineralogy, and geochemistry of selenium in felsic volcanic-hosted massive sulfide deposits of the Finlayson Lake District, Yukon Territory, Canada: implications for source, transport, and depositional controls. En: Continent Margin Massive Sulfide Deposits (VMS-SEDEX) and Their Geodynamic Environment(s). *Economic Geology Special Issue*, 103, 61-88.

Leach, D. L., Bradley, D., Lewchuk, M. T., Symons, D. T. A., De Marsily, G. y Brannon, J. (2001) Mississippi Valley-type lead- zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research. *Mineralium Deposita*, 36, 711-740.

Lècolle, M. (1977) La ceinture sud-ibérique: un exemple de province à amas sulfurés volcano-sedimentaires. Thèse, Universitè de P. et M. Curie, Paris, 613 pp.

Le Maitre, R. W. (1984) A proposal by the IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks for a chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali silica (TAS) diagram. *Australian Journal of Earth Sciences*, 31, 243-255.

Leistel, J. M., Bonijoly, D., Braux, C., Freyssinet, P., Kosakevitch, A., Leca, X., Lescuyer, J. L., Marcoux, E., Milési, J. P., Piantone, P., Sobol, F., Tégyey, M., Thiéblemont, D. y Viallefond, L. (1994) The massive sulphide deposits of the South Iberian Pyrite. Province: geological setting and exploration criteria. En: Leca, X. y Leistel, J. M. (Eds.). Documents BRGM, 234, 1-236.

Lentz, D. R. (1999) Petrology, geochemistry and oxygen isotope interpretation of felsic volcanic and related rocks hosting the Brunswick 6 and 12 massive sulfide deposits, Brunswick Belt, Bathurst Mining Camp, New Brunswick, Canada. *Economic Geology*, 94, 57–86.

Lentz, D. R., Hall, D. C., y Hoy, L. D. (1997) Chemostratigraphy, alteration, and oxygen isotope trends in a drillhole profile through the Heath Steele B Zone massive sulfide deposit, New Brunswick. *Canadian Mineralogist*, 35, 841-874.

Livermore, R. A., Eagles, G., Morris, P. y Maldonado, A. (2004) Shackleton Fracture Zone: No barrier to early circumpolar ocean circulation. *Geology*, 32, 797-800.

Lodolo, E., Menichetti, M., Bartole, R., Ben-Avraham, Z., Tassone, A. y Lippai H. (2003). Magallanes-Fagnano continental transform fault (Tierra del Fuego, Southernmost South America). *Tectonics*, 22, 1076.

Love, L. G. (1971) Early diagenetic polyframboidal pyrite, primary and redeposited, from the wenlockian denbigh grit roup, conway, north wales, U.K. *Journal of Sedimentary Petrology*, 4, 1038-1044.

Lowell, R. P. y Rona, P. A. (1985) Hydrothermal models for the generation of massive sulfide ore deposits. *Journal of Geophysical Research*, 90, 8769-8783.

Lugmair, G. W. y Marti, K. (1978) Lunar initial $^{143}Nd/^{144}Nd$: Differencial evolution of the lunar crust and mantle. *Earth Planetary Science Letters*, 39: 349-357.

Lusk, J. (1972) Examination of volcanic-exhalative and biogenic origins for sulfur in the stratiform massive sulphide deposits of New Brunswick. *Economic Geology*, 67, 169–183.

Lusk, J. y Crocket, J. H. (1969) Sulfur isotope fractionation in coexisting sulphides from the Heath Steele B-1 orebody, New Brunswick, Canada. *Economic Geology*, 64, 147–155.

Lydon, J. W. (1996) Characteristics of volcanogenic massive sulphide deposits: Interpretations in terms of hydrothermal convection systems and magmatic hydrothermal systems. *Boletín geológico y minero*, 107, 15-64.

Lydon, J. W. (1988). Volcanogenic massive sulphide deposits, Part 1, A descriptive model. Part 2, Genetic Models. En: Roberts R. G. y Sheahan P. A. (Eds.) Ore Deposit Models. Geoscience Canada, Rep. Ser. 3, GAC, St. John's, Newfoundland, 1, 45-181.

Lydon, J. W. (1984) Some observations on the morphology and oretextures of volcanogenic sulphide deposits of Cyprus. *Geological Survey Canada*, Paper 84-1A, 601-610

Lydon, J. W. (1983) Chemical parameters controlling the origin and deposition of sediment-hosted stratiform lead-zinc deposits. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, 9,175-250

Lyell, Ch. (1830-1833) Principles of Geology 1990-1991 (1st ed.). University of Chicago Press, 584+330 p.

MacGeehan, P. J. (1978) The geochemistry of altered volcanic rocks at Matagami, Quebec - a geothermal model for massive sulphide genesis. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 15, 551-570.

MacLean, W. H. y Shimazaki, H. (1976) The partition of Co, Ni, Cu, and Zn between sulfide and silicate liquids. *Economic Geology*, 71, 1049-1057.

Madeisky, H. E. y Stanley, C. R. (1994) Metasomatism in Felsic Volcanic Hosted Massive Sulphide Footwall Alteration Zones: Lithogeochemical Patterns, Fluid Rock Reactions and Their Application to Exploration in Metamorphosed Terranes. Annual Meeting, Geological Association of Canada, Waterloo, Ontario, Canada, May, Program with Abstracts, 19, 70.

Malakhov, A. (1968) Bismuth and antimony in galenas as indicators of some conditions of ore formation. *Geochemistry International*, 5, 1055-1068.

Marchig, V. (1991) Hydrothermale Aktivität am Ostpazifischen Rücken. *Geologisches Jahrbuch*, Reihe D, Heft , 93, 125-197.

Marchig, V., Rosch, H., Lalou, C., Brichet, E., y Oudin, E. (1988) Mineralogical zonation and radiochronological relations in a large sulfide chimney from the East Pacific Rise at 18°25´ S. *Canadian Mineralogist*, 26, 541-554.

Marcoux, E., Belkabir, A., Gibson, H. L., Lentz, D. y Ruffet, G. (2008) Draa Sfar, Morocco: A Visean (331 Ma) pyrrhotite-rich, polymetallic volcanogenic massive sulphide deposit in a Hercynian sediment-dominant terrane. *Ore Geology Reviews*, 33, 307-328.

Marcoux, E. (1998) Lead isotope systematics of the giant massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 33, 45-58.

Martin Ramos, J. D. (2004). Using XPowder: A software package for Powder X-Ray diffraction analysis. www.xpowder.com D.L. GR 1001/04. Spain. 105 p.

Marumo, K., Nagasawa, K., y Kuroda, Y. (1980) Mineralogy and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals in the Ohnuma geothermal area, northeastem Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, 47, 255-262

Masuda, A., Nakamura, N. y Tanaka, T. (1973) Fine structures of mutually normalizad rare Herat patterns of chondrites. *Geochimica et Cosmochimica*, Actas, 37, 239-248.

McArthur, G. J. (1989) Hellyer. *Geological Society of Australia Special Publication*, 15, 144-148.

McArthur, G. J. (1986) The Hellyer massive sulphide deposit [abs] En Large, R. R. (ed) The Mt. Read Volcanics and associated ore deposits. *Geological Society of Australia*, Tasmanian Division, Hobart, 11-20.

McClay, K. R. y Ellis, P. G. (1984) Deformation of pyrite. *Economic Geology*, 79, 400-403.

McClay, K. R. y Ellis, P. G. (1983) Deformation and recrystallization of pyrite. *Mineralogical Magazine*, 47, 527-538.

McDougall, T. J. (1985) Fluid dynamic implications for massive sulfide deposits of hot saline fluid flowing into a submarine depression from below. *Deep Sea Research*, 31, 145-170.

McGoldrick, P. J. y Large, R. R. (1992) Geologic and geochemical controls on gold-rich stringer mineralization in the Que River deposit, Tasmania. *Economic Geology*, 87, 667-685.

McLeod, R. L., Gabell, A. R., Green, A. A. y Gardavsky, V. (1987) Chlorite infrared spectral data as proximity indicators of volcanogenic massive sulphide mineralization. En: Pacific Rim Congress 87, Gold Coast, 1987, Proceedings. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Parkville, Australia, 321-324.

Menichetti, M. (2004) Geology and Geophysic of Isla Grande de Tierra del Fuego. Field trip guide. En: Bollettino di Geofisica teorica e applicata. Geosur 2004.

Michalik, M. (1997) Chlorine containing illites, copper chlorides and other chloride bearing minerals in the Fore-sudetic copper deposit (Poland). En: Papunen, H. (Ed.) Mineral deposits: research and exploration, Balkema, Rotterdam, 543-546.

Michard, A., Gurriet, P., Soudant, M. y Albarède, F. (1985) Nd isotopes in French Phanerozoic shales: external vs. internal aspects of crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 601-610.

Miller, C., Barton, M., Hanson, R. y Fleming, T. (1994) An early cretaceous volcanic arc/marginal basin transition zone, Peninsula hardy, southernmost Chile. *Journal of volcanology and geothermal research*, 63, 33-58.

Misra, K. C. (2000) Understanding Mineral Deposits. Kluwer Academic Publishers, 845 p.

Mitsuno, C., Nakamura, T., Yamamoto, M., Kase, K., Oho, M., Suzuki, S., Thadeu, D., Carvalho, D. y Arribas, A. (1988) Geological studies of the "Iberian Pyrite Belt" with special reference to its genetical correlation of the Yanahara ore deposits and others in the inner zone of southwest Japan. University of Okayama, Japan, 300 pp.

Monier, G., Mergoil Daniel, J. y Labernardiere, H. (1985). Generations succesives de moscovites et feldspaths pottassiques dans leucogranites du massif de Milevaches (Massif Central Français). *Bulletin de Minéralogie*, 107, 55-68.

Moorbath, S., O'Nions, R. K. y Pankhurst, R. J. (1975) The evolution of early Precambrian crustal rocks at Isua, West Greenland - geochemical and isotopic evidence. *Earth and Planetary Science Letters*, 27, 229-239.

Mortensen, J. K., Dusel-Bacon, C., Hunt. J. A. y Gabites, J. (2006) Lead isotopic constraints on the metallogeny of middle and late Paleozoic syngenetic base metal occurrences in the Yukon-Tanana and Slide Mountain/Seventymile Terranes and adjacent portions of the North American miogeocline. *Geological association of Canada Special Paper*, 45, 261-279.

Mosier, D. L., Singer, D. A. y Salem, B. B. (1983) Geologic and grade-tonnage information on volcanic-hosted copper- zinc-lead massive sulfide deposits. *U. S. Geological Survey Open-File Report*, 83-89, 78p.

Mpodozis, C. y Ramos, V. (1989) The Andes of Chile and Argentina. En: Ericksen, G. E., Cañas Pinochet, M. T. y Reinemud, J. A. (Eds.) Geology of the Andes and its relation to Hydrocarbon and Mineral Resources: Huston, Texas, Circumpacific Council for Energy and Mineral Resources. *Earth Sciences Series*, 11, 59-90.

Mueller A. G. (2008) The Rammelsberg shale-hosted Cu-Zn-Pb sulfide and barite deposit, Germany: Linking SEDEX and Kuroko-type massive sulphides. Slide presentation and explanatory notes. http://www.geoberg.de/text/geology/08032204.pdf

Mukasa, S. B. y Dalziel, I. W. D. (1996.) Southernmost Andes and South Georgia Island North Scotia Ridge: Zircon U-Pb and muscovite $^{40}Ar/^{39}Ar$ age constrains on the tectonic evolution of southwestern Gondwana-land. *Journal of South American Earth Science*, 9, 349-365.

Munhá, J., Barriga, F. J. A. S. y Kerrich, R. (1986) High ^{18}O ore-forming fluids in volcanic-hosted base metal massive sulfide deposits: geologic, 18O/16O, and D/H evidence from the Iberian pyrite belt, Crandon, Wiscosin, and Blue Hill, Maine. *Economic Geology*, 81, 530-552.

Munhá, J. y Kerrich, R. (1980) Sea water basalt interaction in spilites from the Iberian Pyrite Belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73, 191-200.

Musters, G. H. (1873) At home with the Patagonians. Murray, J. (Ed), London, 340 p.

Natland, M. L., González, P. E., Cañón, A. y Ernst, M. (1974) A System of Stages for Correlation of Magallanes Basin Sediments. *Geological Society of America Memoir*, 139, 1-126.

Nehlig, P., Cassard, D. y Marcoux, E. (1998) Geometry and genesis of feeder zones of massive sulphide deposits: constraints from the Rio Tinto ore deposit, Spain. *Mineralium Deposita*, 33,137-149.

Nelson, E. P. (1982) Post-tectonic uplift of the Cordillera Darwin Orogenic Core Complex: evidence from fission track geochronology and closing temperature-time relationships. *Journal of Geological Society*, 139, 755-761.

Nelson, E. P., Dalziel, I. W. D. y Milnes, A. G. (1980) Structural geology of the Cordillera Darwin: collisional style orogenesis in the southernmost Chilean Andes. *Eclogae geologicae Helveticae*, 73, 727-751.

Nesbitt, B. E. y Muehlenbach, K. (1994) Paleohydrology of the Canadian Rockies and origin of brines, Pb-Zn deposits and dolomitization in the Western Canada sedimentary basin. *Geology*, 22, 243-246.

Nielsen, H. (1985) Isotope in der Lagerstättenforschung. En: Bender, F. (Ed.) Angewandte Geowissenschaften. Enke, Stuttgart.

Nordenskjöld, O. (1905) Die krystallinen gesteine der Magellanslander. *Wiss. Ergebn. Exp. Magell*., 1, 175-240.

Offler, R. y Whitford, D. J. (1992) Wall rock alteration and metamorphism of a volcanogenic massive sulfide deposit at Que River, Tasmania: Petrology and mineralogy. *Economic Geology*, 87, 686-705.

Oftedahl, C. (1958) On exhalative-sedimentary ores. *Geologiska Foreningens I Stockholm Forhandlinger*, 80, 1-19.

Ohmoto, H. y Goldhaber, M. (1997): Sulfur and carbon isotopes. En: Barnes, H. D. (Ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 3rd. Edition. New York, John Wiley and Sons, 517-611.

Ohmoto, H. (1996) Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: the Kuroko perspective. *Ore Geology Reviews*, 10, 135-177.

Ohmoto, H. (1986) Stable isotope geochemistry of ore deposits. En: Valley, J. W., Taylor, H. P. y O'Neil, J. R. (Ed.) Stable isotopes, Reviews in Mineralogy, 16, Mineralogical Society of America, 491-559.

Ohmoto, H. y Skinner, B. J. (1983) The Kuroko and related volcanogenic massive sulfide deposits. *Economic Geology Monograph* 5, 604 p.

Ohmoto, H., Mizukami, M., Drummond, S. E., Eldridge, C. S., Pisutha-Arnond, y Lenagh, T. C. (1983) Chemical processes of kuroko formation. *Economic Geology Monograph*, 5, 570-604.

Ohmoto, H. y Rye, R. O. (1979) Isotopes of sufur and carbon. En: Barnes, H. L. (Ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Willey Interscience, New York, 509-567.

Ohmoto, H. (1978) Submarine calderas: A key to the formation of volcanogenic massive sulfide deposits?: *Mining Geology*, 28, 219-231.

Ohmoto, H. y Rye, R. O. (1974) Hydrogen and oxyen isotopic compositions of fluid inclusions in the Kuroko deposits, Japan. *Economic Geology*, 69, 468-481.

Ohmoto, H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67, 551-578.

Olivero, E. y Malumián, N. (2007) Mesozoic-Cenozoic Stratigraphy of the Fuegian Andes, Argentina. En: Geology and Geophysics of Isla Grande de Tierra del Fuego. Field-Trip Guide Booklet. *Geologica Acta*, 5, 4.

Olivero, E. B. (2002) Petrografía sedimentaria de sistemas turbidíticos del Cretácico-Paleógeno, Andes
Fueguinos: procedencia, volcanismo y deformación. Actas del Congreso Geológico Argentino 15, Calafate, 15, 2 p.

Olivero, E. B. y Martinioni, D. R. (2001) A review of the geology of the Argentinian Fuegian Andes. *Journal of South American Earth Science*, 14, 175-188.

Olivero, E. B. y Malumian, N. (1999). Eocene stratigraphy of southeastern Tierra del Fuego Island, Argentina. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 83, 295-313.

Olivero, E. B., Martinioni, D. R., Malumián, N. y Palamarczuk, S. (1999) Bosquejo geológico de la Isla Grande de Tierra del Fuego, Argentina. Actas del XIV Congreso Geológico Argentino I, Salta., 291-294.

Olivero, E. B, Acevedo, R. D. y Martinioni, D. R. (1997) Geología del Mesozoico de Bahía Ensenada, Tierra del Fuego. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 52, 169-179.

Olivero, E. B. y Martinioni, D. R. (1996a) Sedimentología de los Formaciones Lemaire y Yahgán (Jurásico - Cretácico) en Tierra del Fuego. Actas del XIII Congreso Geológico Argentino y III Congreso de Exploración de Hidrocarburos, II, 45-59.

Olivero, E. B. y Martinioni, D. R. (1996b) Late Albian inoceramid bivalves from the Andes of Tierra del Fuego: Age implications for the closure of the Cretaceous marginal basin. *Journal of Paleontology*, 70, 272-274.

Onuma, N., Clayton, R. N. y Mayeda, T. K. (1972) Oxygen isotope temperatures of "equilibrated" ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36, 157-168

Orr, W. L. (1974) Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation: Study of Big Horn Basin Paleozoic oils. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 58, 2295-2318.

Ostic, R. G., Russell, R. D., y Stanton, R. L. (1967) Additional measurements of the isotopic composition of lead from stratiform deposits. *Canadian Journal of Earth Science*, 4, 245-269.

Palmer, A. R. (1983) The Decade of North American Geology: 1983 Geologic Time Scale. *Geology*, 11, 503-504.

Pankhurst, R. J., Riley, T. R., Fanning, C. M. y Kelley, S. P. (2000) Episodic silicic volcanism in Patagonia and the Antarctic Peninsula: chronology of magmatism associated with the break-up of Gondwana. *Journal of Petrology*, 41, 605-625.

Pankhurst, R. J. y Rapela, C. W. (1995) Production of Jurassic rhyolite by anatexis of the lower crust of Patagonia. *Earth and Planetary Science Letters*, 134, 23-36.

Pankhurst, R. J., Leat, P. T., Sruoga, P., Rapela, C. W., Márquez, M., Storey, B. C. y Riley, T. R. (1998) The Chon Aike province of Patagonia and related rocks in West Antarctica: A silicic large igneous province. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 81, 113-136.

Papanastassiou, D. A. y Wasserburg, G. J. (1969) Initial strontium isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects. *Earth and Planetary Science Letters*, 5, 361-376.

Papunen, H. (1966) Framboidal texture of the pyritic layer found in a peat bog in SE-Finland. *Compte Rendus Societe Geologique du Finlande*, 38, 117-125.

Paulick, H., Herrmann, W. y Gemmel, J. B. (2001) Alteration of Felsic Volcanics Hosting the Thalanga Massive Sulfide Deposit (Northern Queensland, Australia) and Geochemical Proximity Indicators to Ore. *Economic Geology*, 96, 5, 1175-1200.

Pearce, J. A., Harris, N. B. W. y Tindle, A. G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25, 956-983.

Pearce, J. A. (1983) Role of the sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins. En: Hawkesworth, C. J. y Norry, M. J. (Eds.), Continental basalts and mantle xenoliths. Shiva publications, Nantwich, Chesire, 290-300.

Pearce, J. A. y Norry, M. J. (1979) Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y and Nb variations in volcanic rocks. *Contribution Mineralogy and Petrology*, 69, 33-47.

Pesquera, A. y Velasco, F. (1993) Ore metamorphism in sulfide mineralizations from the Cinco Villas Massif (Western Pyrenees, Spain). *Economic Geology*, 88, 266-282.

Peter, J. M. y Scott, S. D. (1988) Mineralogy, composition, and fluid-inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the southern trough of the Guayamas basin, Gulf of California. *Canadian Mineralogist*, 26, 567-587.

Petersen, S., Herzig, P. M., Hannington, M. D., y Tichomirova, M. (1997) The active TAG hydrothermal mound, Mid-Atlantic Ridge, 26°N: a Cyprus-type massive sulphide deposit at the modern seafloor. Proceedings and Abstracts SEG Field Conference 1997, Lisbon, Portugal, 28.

Petersen, C. S. (1949) Informe sobre los trabajos de Relevamiento geológico efectuados en Tierra del Fuego entre 1945 y 1948. Dirección General de Industria y Minería. Buenos Aires. Inédito.

Petersen, C. y Methol, E. J. (1948) Nota preliminar sobre rasgos geológicos generales de la porción septentrional de Tierra del Fuego. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 3, 279-291.

Piepgras, D. J. y Wasserburg, G. J. (1980) Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 50, 128-138.

Piepgras, D. J., Wasserburg, G. J. y Dasch, E. J. (1979) The isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Earth and Planetary Science Letters*, 45, 223-236.

Pilger, R. H. (1984) Cenozoic plate kinematics, subduction and magmatism: South American Andes. *Geological Society of London Journal*, 141, 793-802.

Pisutha-Arnond, V. y Ohmoto, H. (1983) Thermal history, and chemical and isotopic compositions of the ore-forming fluids responsible for the Kuroko massive sulfide deposits in the Hokuroko district of Japan. *Economic Geology Monograph*, 5, 523-558.

Plimer, I. R. y Carvalho, D. (1982) The geochemistry of hydrothermal alteration at the Salgadinho copper deposit, Portugal. *Mineralium Deposita*, 17, 193-211.

Plimer, I. R. (1978) Proximal and distal strata-bound ore deposits. *Mineralium Deposita*, 13, 345-353.

Polonia A., Brancolini, G. y Torelli, L. (2001) The accretionary complex of Southernmost Chile from the Strait of Magellan to the Drake Passage. *Terra Antartica*, 8, 1-12.

Polonia, A., Brancolini, G., Torelli, L. y Vera, E. (1999) Structural variability at the active continental margin off Southernmost Chile. *Journal of Geodynamics*, 27, 289-307.

Pomiès, C., Cocherie, A., Guerrot, C., Marcoux, E. y Lancelot, J. (1998) Assessment of the precision and accuracy of lead-isotope ratios measured by TIMS for geochemical

applications: example of massive sulfide deposits (Rio Tinto Spain). *Chemical Geology*, 144, 137-149.

Pons, J. M., Hidalgo, R., Guerrero, V. y Anderson, K. (1999) Geology, structure, genetic and geological model of Aguas Teñidas Este massive sulphide deposit. En: Gemmell, J. B. y Pongratz, J. (Eds.) Volcanic environments and massive sulfide deposits. Centre of Ore Deposit Research, Special Publication, 3, University of Tasmania, Hobart, 163-164.

Pontual, S., Merry, N. y Gamson, P. (1997a) G-Mex Volume 1. Spectral interpretation field manual. Kew, Victoria 3101, Australia, Ausspec International Pty. Ltd., 169 p.

Pontual, S., Merry, N. y Gamson, P. (1997b) G-Mex Volume 1. Volcanic-hosted massive. KewVictoria 3101, Australia, Ausspec International Pty. Ltd., 43 p.

Popper, J. (1887) Exploración de la Tierra del Fuego. *Boletín del Instituto Geográfico Argentino*, 8, 97-115.

Post, J. L. y Noble, P. N. (1993) The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas, and illites. *Clays and Clay Minerals*, 41, 639-644.

Potdevin, J. L. (1993) Gresens 92: A simple Macintosh program of the Gresens method. *Computers and Geosciences*, 19, 1229-1238.

Pouchou, J. L. y Pichoir, F. (1986) Basic expression of "PAP" computation for quantitative EPMA. 11th International Congress on X-Ray optics and Microanálisis (ICXOM), 249-253.

Quartino, B. J., Acevedo, R. D. y Scalabrini Ortiz, J. (1989) Rocas eruptivas vulcanógenas entre Monte Olivia y Paso Garibaldi, Tierra del Fuego. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 44, 328-335.

Quensel, P. (1912) Die Quarzporphyr und Porphyroidformation in Südpatagonien und Feuerland. *Bulletin Geological Institute of the University of Uppsala*, 12, 9-40.

Raiswell, R. y Plant, J. (1980) The incorporation of trace elements into pyrite during diagenesis of black shales, Yorkshire, England. *Economic Geology*, 75, 684-699.

Ramdohr, P. (1980) The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, vol. I, 1205 p.

Ramos, V. A. (1999) Rasgos Estructurales del Territorio Argentino. Evolución Tectónica de la Argentina. En: Caminos, R. y Rastelli, D. (Eds.) Geología Argentina. Instituto de Geología y Recursos Minerales. Buenos Aires. Anales 29, 715-784.

Ramos, V. A. y Base, M. (1997). The Basement of Chilenian: an exotic continental terrane to Gondwana during the Early Paleozoic. Symposium on Terrane Dinamycs'97 (Christchurch), 140-143.

Ramos, V. A. (1989). Tectonics of the Late Proterozoic-Early Paleozoic: a collisional history of southern South America. *Episodes*, 11 (3), 168-174.

Ramos, V. A. (1988). Tectonics of the Central Andes: 30° to 33° S latitude. En: Clark, S. y Burchfiel, D. (Eds.) Processes in continental lithospheric deformation. *Geological Society of America Special Paper*, 218, 31-54.

Ramos, V. A. (1982) Las ingresiones pacíficas del Terciario en el Norte de la Patagonia. 3° Congreso Geológico Chileno, Actas 1(A), 262-288.

Ramos, V. A., Niemeyer, H., Skarmeta, J. y Muñoz, J. (1982) Magmatic evolution of the Austral Patagonian Andes. *Earth Science Reviews*, 18, 411-443.

Ramos, V. A. y Aleman, A. (2002) Tectonic evolution of the Andes. En: Cordani, U. G., Miliani, E. J., Thomaz Filho, A. y Campos, D. A. (Eds.) Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro, 635-685.

Ramsden, A. R., Kineally, K. M., Creelman, R. A. y French, D. H. (1990) Precious and base-metal mineralogy of the Hellyer volcanogenic massive sulfide deposit, northwest Tasmania: a study by electron microprobe. En: Gray, P. M. J., Bowyer, G. J., Castle, I. F., Vaughan, D. J. y Warner, N. A. (Eds.) Sulphide Deposits- their Origin and Processing. London, U.K. Institution of Mining and Metallurgy, 49-71.

Rapela, C. W. y Pankhurst, R. J. (1993) El volcanismo riolítico del Noreste de la Patagonia: Un evento Meso-Jurásico de corta duración y origen profundo. Actas del. XII Congreso Geológico Argentino, Mendoza, 4, 179-188.

Relvas, J. M. R. S. (2000) Geology and metallogeny at the Neves Corvo deposit, Portugal. Unpublished Doctoral Thesis. University of Lisbon, 319 p.

Relvas, J. M. R. S., Barriga, F. J. A. S., Ferreira, A., Noiva, P. C. y Carvalho, P. (1997) Footwall alteration and stringer ores, Corvo orebody, Neves. Corvo, Portugal. Neves Corvo, Field Conference. En Barriga, F. J. S. (Ed) SEG Abstracts and program, 93.

Restrepo-Pace, P. A. (1992) Petrotectonic characterization of the Central Andean Terrace, Colombia. *Journal of South American Earth Sciences*, 5, 97-116.

Richards, S. M. (1966) Mineragraphy of fault-zones sulphides, Broken Hill, New South Wales. Commonwealth scientific and industrial Research Organization, Melbourne, Australia. *Mineragraphic Investigations Technical Paper*, 5, 24 p.

Riverin, G. y Hodgson, C. J. (1980) Wall-rock alteration at the Millenbach Cu-Zn mine, Noranda, Quebec. *Economic Geology*, 75, 424-444.

Robb, L. (2005) Introduction to Ore-Forming Processes. Blackwell Publishing, 373 p.

Roedder, E. (1984) Fluid inclusions. Mineralogical Society of American*. Reviews in Mineralogy*, 646 p.

Roedder, E. (1968) The noncolloidal origin of "colloform" textures in sphalerite ores. *Economic Geology*, 63, 451-471.

Rosing, M. T. (1990) The theoretical effect of metasomatism on Sm-Nd isotopic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1337-1341.

Ryall, W. R. (1979) The potential of pyrite trace-element contents to define primary geochemical haloes. University of Western Australia, *Geology Department and Extension Service publication*, 4, 42-49.

Rye, R. O., Roberts, R. J., Snyder, W. S., Lahusen, G. L. y Motica, J. E. (1984) Textural and stable isotope studies of the Big Mike cupriferous volcanogenic massive sulfide deposit, Pershing County, Nevada. *Economic Geology*, 79, 124-140

Sakai, H. (1968) Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochemical Journey*, 2, 29-49.

Sánchez-España, J., Velasco, F. y Yusta, I. (2000) Hydrothermal alteration of felsic volcanic rocks associated with massive sulphide deposition in the northern Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Applied Geochemistry*, 15, 1265-1290.

Sánchez-España, J. (2000) Mineralogía y geoquímica de yacimientos de sulfuros masivos en el área nor-oriental de la Faja Pirítica Ibérica (San Telmo-San Miguel-Peña del Hierro), Norte de Huelva, España. Tesis doctoral (no publicada).

Sánchez-España, J., Velasco, F., Boyce A. y Fallick, A. (2003) Source and evolution of ore-forming hydrothermal fluids in the northern Iberian Pyrite Belt massive sulphide deposits (SW Spain): evidence from fluid inclusions and stable isotopes. *Mineralium Deposita*, 38, 519-537.

Sanford, R. F. (1992) Lead isotopic compositions and paleohydrology of caldera-related epithermal veins, Lake City, Colorado. *Geological Society of America Bulletin*, 104, 1236-1245.

Sangster, D. F. (1976) Sulphur and lead isotopes in strata-bound deposits. En: Wolf, K. H. (Ed.) Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits, Elsevier, Amsterdam, 2, 219-266.

Sangster, D. F. y Scott, S. D. (1976) Precambrian, strata-bound, massive Cu-Zn-Pb sulphide ores in North America. En: Wolf, K. H. (Ed.) Handbook of Strata-Bound and Stratiform Ore Deposits, Elsevier, Amsterdam, 6, 129-222.

Sangster, D. F. (1972) Precambrian volcanogenic massive sulfide deposits in Canada: a review. *Geological Survey of Canada Paper*, 72-22, 44 p.

Sangster, D. F. (1971) Metamorphism as an ore-forming process. *Economic Geology*, 66, 499-500.

Sangster, D. F. (1968) Relative sulphur isotope abundances of ancient seas and stratabound sulphide deposits. *Geological Association of Canada Proceedings*, 17, 79-91.

Sasaki, A., Sato, K. y Cumming, G. L. (1982) Isotopic composition of ore lead from the japanese Islands. *Mining Geology*, 32, 457-74.

Sato, K. (1975) Unilateral isotopic variation of Miocene ore leads from Japan. *Economic geology*, 70, 800-805.

Sato, T. (1972) Behaviours of ore forming solutions in sea-water. *Mining Geology*, 22, 31-42.

Savage, K. S., Tingle, T. N., O´Day, P. A., Waychunas, G. A. y Bird, D. K. (2000) Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumme County, California. *Applied Geochemistry*, 15, 1219-1244.

Savin, S. y Lee, M. (1988) Isotopic studies of phyllosilicates. *Reviews in Mineralogy*, 19, 189-223.

Schaaf, P., Heinrich, W. y Besch, T. (1994) Composition and Sm–Nd isotopic data of the lower crust beneath San Luis Potosí, central Mexico: evidence from a granulite-facies xenolith suite. *Chemical Geology*, 118, 63-84.

Schermerhorn, L. J. G. (1978) Epigenetic magnesium metasomatism or syngenetic chloritite metamorphism at Falun and Orijarvi. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section B Applied Earth Science*, 87, 162-167.

Schoonen, M. A. A. y Barnes, H. L. (1991) Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solution: III. Hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3491-3504.

Schultz, L. G. (1964) Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *Geological Survey Proffesional Paper*, 391-C, 1-31.

Scotney, P. M., Roberts, S. y Herrington, R. J. (2005) The Development of Volcanic Hosted Massive Sulfide and Barite-Gold Orebodies on Wetar Island, Indonesia. *Mineralium Deposita*, 40, 76-99.

Scott, K. M., Yang, K. y Huntington, J. F. (1998) The application of spectral reflectance studies chlorites in exploration. CSIRO EM. Rpt 545R, 43 p.

Scott, K. M. y Yang, K. (1997) Spectral reflectance studies of white micas. CSIRO Exploration and Mining Report 439R, Sydney, Australia.

Scott, S. D. y Barnes, H. L. (1971) Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Economic Geology*, 66, 653-669.

Sharman, E. R., Wing, B. A., Minarik, W. G., Taylor, B. E., y Dubé, B. (2010) Tracing varied fluid sources between VMS deposits by multiple sulphur isotope and trace element analysis. Goldschmidt Conference Abstracts 2010. Knoxville, Tennessee, 942.

Sharp, T. G. y Buseck, P. R. (1993) The distribution of Ag and Sb in galena: inclusions versus solid solution. *American Mineralogist*, 78, 85-95.

Sheppard, S. M. F. (1977) Identification of the origin of ore-forming solutions by the use of stable isotopes. En: Volcanic Processes in Ore Genesis, Geological Society of London, Special Publication, 7, 25-41.

Sheppard, S. M. F. (1986) Characterization and isotopic variations in natural waters. En: Valley, J. W. Taylor H. P. y O´Neil, J. R. (Eds.) Stable Isotopes in high temperature geological processes, *Reviews in Mineralogy,* 16, 165-184.

Sibson, R. H., Moore, J. y Rankin, A. (1975) Seismic pumping - a hydrothermal fluid transport mechanism. *Journal of Geological Society of London*, 131, 653-659.

Simmons, B. D. (1973) Geology of the Millenbach massive sulfide deposit, Noranda, Quebec. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, 66, 739, 67-78

Sivell, W. J. (1984) Low grade metamorphism of the Brook Street Volcanics. D'Urville Island, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 27, 167-190.

Skirrow, R. G. y Franklin, J. M. (1994) Silicification and metal leaching in subconcordant alteration zones beneath the Chisel Lake massive sulphide deposit, Snow Lake, Manitoba. *Economic Geology*, 89, 31-50.

Smalley, R. Jr., Kendrick, E., Bevis, M. G., Dalziel, I. W. D., Taylor, F., Lauría, E., Barriga, R., Casassa, G., Olivero, E. B. y Piaña, E. (2003) Geodetic determination of relative plate motion and crustal deformation across the Scotia-South America plate boundary in eastern Tierra del Fuego*. Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4, 1-19.

Solomon, M. (2008) Brine-pool deposition for the Zn–Pb–Cu massive sulphide deposits of the Bathurst mining camp, New Brunswick, Canada. I. Comparisons with the Iberian pyrite belt. *Ore Geology Reviews*, 33, 3-4, 329-351.

Solomon, M., Tornos, F., Large, R. R., Badham, J. N. P., Both, R. A., y Zaw, K. (2004) Zn–Pb–Cu volcanic-hosted massive sulphide deposits: criteria for distinguishing brinepool-type from black smokertype sulphide deposition. *Ore Geology Reviews* 25, 259–283.

Solomon, M., Tornos, F. y Gaspar, O. C. (2002) Explanation for many of the unusual features of the massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Geology*, 30, 87-90.

Solomon, M. y Gaspar, O. C. (2001) Textures of the Hellyer volcanic-hosted massive sulfide deposit, Tasmania - the Aging of a Sulfide sediment on the sea floor. *Economic Geology*, 96, 1513-1534.

Solomon, M., Eastoe, C. J., Walshe, J. L., y Green, G. R. (1988) Mineral deposits and sulfur isotope abundances in the Mount Read Volcanics between Que River and Mount Darwin, Tasmania. *Economic Geology*, 83, 1307-1328.

Solomon, M., Walshe, J.L. y Garcia Palomero, F. (1980) Formation of massive sulfide deposits at Rio Tinto, Spain. *Transactions Institution of Mining and Metallurgy*. *Section B, Applied Earth Science*, 89, 16-24.

Solomon, M. (1976) Volcanic massive sulfide deposits and their host rocks, a review and explanation. In: Wolf, K.H. (ed.) Handbook of stratabound and stratiform ore deposits, Elsevier, Amsterdam, 6, 21-50.

Spirakis C. S. y Heyl, A. V. (1995) Evaluation of proposed precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type deposits. *Ore Geology Reviews*, 10, 1-17

Spooner, E. T. C. (1977) Hydrodynamic model for the origin of the ophiolite cupriferous pyrite ore deposits of Cyprus. En: Volcanic Processes in Ore Genesis. *Geological Society of London, Special Publication*, 7, 58-71.

Spooner, E. T. C. y Fyfe, W. S. (1973) Sub-seafloor metamorphism, heat and mass transfer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 42, 287-304.

Stacey, J. S. y Kramers, J. D. (1975) approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 207-221.

Stacey, J. S., Zartman, R. E. y Nkomo, I. T. (1968) A lead isotope study of galena and selected feldspars from mining districts in Utah. *Economic geology*, 63,796-814.

Stanton, R. L. (1991) Understanding volcanogenic massive sulfide deposits, past, present, and future. *Economic Geology Monograph*, 8, 82-95.

Stanton, R. L. (1990) Magmatic evolution and the ore type-lava affiliations of volcanic exhalative ores. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy Monograph*, 14, 101-107.

Stanton, R. L. (1986) Stratiform ores and geological processes. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section B, Applied Earth Science*, 95, 165-178.

Steinmann, G. (1919) Geologie von Perú. Karl Winter, Heidelberg, 446 p.

Stern, C. R., Mohseni, P. y Fuenzalida, R. (1991) Petrochemistry and tectonic significance of Early Cretaceous Barros Arana Formation basalts, southernmost Chilean Andes. *Journal of South American Earth Sciences*, 4, 331-342.

Stern, C. R. y Stroup, J. B. (1977) The petrochemistry of the Patagonian Batholith between 51º and 52º latitude. En: Craddock, C. (Ed.) Proceedings of the symposium on Antartic Geology and Geophysics. Madison, Wisconsin.

Storey, M., Kent, R. W., Saunders, A. D., Hergt, J., Salters, V. J. M., Whitechurch, H., Sevigny, J. H., Thirlwall, M. F., Leat, P., Ghose, N. C. y Gifford, M. (1992) Lower Cretaceous volcanic rocks on continental margins and their relationship to the Kerguelen Plateau. *Proceedings Ocean Drilling Program Scientific Results*, 120, 33-53.

Storey, B. C. y Alabaster, T. 1991. Tectonomagmatic control on Gondwana break-up models: Evidence from the proto-Atlantic margin of Antarctica. *Tectonics*, 10, 1274-1288.

Strauss, C. K., Roger, G., Lecolle, M. y Lopera, E. (1981) Geochemical and geological study of the volcanosedimentary sulfide orebody of La Zarza, Huelva, Spain. *Economic Geology*, 76, 1975-2000.

Strelkov, E. E. y Alvarez, L. A. (1984) Análisis estratigráfico y evolutivo de la Cuenca triásica mendocina-sanjuanina. Actas del IX Congreso Geológico Argentino (Bariloche), 3, 115-130.

Strens, M. R. y Cann, J. R. (1986) A fracture loop thermal balance model of black smoker circulation. *Tectonophysics*, 122, 307-324.

Suárez, M., De La Cruz, R. y Bell, C. M. (2000) Timing and origin of deformation along the Patagonian fold and thrust belt. *Geological Magazine*, 137, 345-353.

Suárez, M., Puig, A. y Hervé, F. (1986) K-Ar dates on granitoids from Archipiélago Cabo de Hornos, southernmost Chile. *Geological Magazine*, 123, 581-584.

Suárez, M., Hervé, H. y Puig, G. (1985) Plutonismo diapírico del Cretácico en la Isla Navarino. Actas del IV Congreso Geológico Chileno, 3, 549-563.

Suárez, M. (1978) Geología de la región al sur del Canal Beagle, Chile. Instituto de Investigación Geológica, Carta Geológica. Chile, 36, 48 p.

Suárez M. y Pettigrew, T. H. (1976). An upper Mesozoic island arc-back-arc system in the southern Andes and South Georgia. *Geological Magazine*, 113, 305-328.

Sverjensky, D. A. (1984) Oil field brines as ore forming solutions. *Economic Geology*, 79, 23-37.

Sweeney, R. E. y Kaplan, I. R. (1973) Pyrite framboid formation: Laboratory synthesis and marine sediments. *Economic Geology*, 68, 618–634.

Takanashi, K. (1963) Geochemical study on minor elements in sulphide minerals. *Geological Survey of Japan Rep*. 199, l-69 (en Japonés).

Takanashi, K. (1966) Some minor elements in Kuroko ore deposits. *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, 82, 1065-1071. (en japonés).

Tatsumi, T. (1965) Sulfur isotopic fractionation between co-existing sulfide minerals from some Japanese ore deposits. *Economic Geology*, 60, 1645-1659.

Tatsumoto M., Nunes P. D., Knight R. J., Hedge C. E. y Unruh D. M. (1973) U-Th-Pb, Rb-Sr, and K measurements of two Apollo 17 samples (abs). *EOS* 54, 614-615.

Taylor, C. D., Newkirk, S. R., Hall, T. E., Lear, K. G., Premo, W. R., Leventhal, J. S., Meier, A. L., Johnson, C. A. y Harris, A. G. (1999) The Greens Creek deposit, southeastern Alaska : a VMS-SEDEX hybrid. En: Stanley, C. J. et al. (Eds.) Mineral deposits, processes to processing. Balkema, Rotterdam, 597-600.

Taylor, H. P. Jr. (1977) Water/rock interactions and the origin of H_20 in granitic batholiths. *Journal of the Geological Society of London*, 133, 509-558.

Taylor, H. P. (1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alterations and ore deposition. *Economic Geology*, 69, 843-883.

Terakado, Y. y Walker, R. J. (2005) Nd, Sr and Pb isotopic and REE geochemical study of some Miocene submarine hydrothermal deposits (Kuroko deposits) in Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 388-399.

Thomas, C. R. (1949) Geology and Petroleum Exploration in Magallanes Province, Chile. *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, 33, 1553-1578.

Thompson, A. J. B., Hauff, P. L. y Robitaille, A. J. (1999) Alteration mapping in exploration: Application of short-wave infrared (SWIR) spectroscopy. *Society of Economic Geologists Newsletter*, 39, 16-27.

Thorpe, R. I. (1999) The Pb isotope linear array for volcanic massive sulfide deposits of the Abitibi and Wawa subprovinces, Canadian Shield. *Economic Geology Monograph*, 10, 555-576.

Thorpe, R. I., Franklin, J. M. y Sangster, D. F. (1981) Evolution of lead in massive sulphide ores of Bathurst District, New Brunswick, Canada. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, Section B, 90, 55-56.

Tischendorf, G. (1969) Sources of elements in selenide mineralization near Tilkerode; Harz. *International Geology Review*, 11, 1298-1301.

Tornos, F. y Heinrich, C. A. (2008) Shale basins, sulfur-deficient ore brines, and the formation of exhalative base metal deposits. *Chemical Geology*, 247, 195-207.

Tornos, F., Solomon, M., Conde, C. y Spiro, B. F. (2008) Formation of the Tharsis Massive Sulfide Deposit, Iberian Pyrite Belt: Geological, Lithogeochemical, and Stable Isotope Evidence for Deposition in a Brine Pool. *Economic Geology*, 103, 185 - 214.

Tornos, F. (2006) Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt*. Ore Geology Reviews*, 28, 259-307.

Tornos, F., Casquet, C. y Relvas, J. M. R. S. (2005). Transpressional tectonics, lower crust decoupling and intrusion of deep mafic sills: a model for the unusual metallogenesis of SW Iberia. *Ore Geology Reviews*, 27, 133-163.

Tornos, F., Gonzalez Clavijo, E. y Spiro, B. (1998) The Filón Norte orebody, Tharsis, Iberian Pyrite Belt: a proximal low-temperature shale-hosted massive sulphide in a thin-skinned tectonic belt. *Mineralium Deposita* 33, 150-169.

Toscano, M., Sáez, R., Almodóvar, G. R. (1997) Evolución de los fluidos hidrotermales en la génesis de los sulfuros masivos de Aznalcollar, Faja Pirítica Ibérica. Evidencias a partir de las inclusiones fluidas. *Geogaceta*, 21, 211 -214.

Tosdal, R. M., Wooden, J. L. y Bouse, R. M. (1999) Pb isotopes, ore deposits, and metallogenetic terranes. *Reviews in Economic Geology*, 12, 1-28.

Toussaint, J. F. (1993) Evolución Geológica de Colombia, Precámbrico-Paleozoico. Universidad Nacional de Colombia, Medllín, 229 p.

Turner, F. J. y Campbell, I. H. (1987) Temperature, density and buoyancy fluxes in "black smoker" plumes, and the criterion for buoyancy reversal. *Earth and Planetary Science Letters*, 86, 85-92.

Turner, F. J. (1980) Metamorphic petrology: Mineralogical, field, and tectonic aspects (2nd edition) USA, Hemisphere Publishing Corporation, 524 p.

Uliana, M. y Biddle, K. (1987) Permian to Late Cenozoic evolution of northern Patagonia: main tectonic event, magmatic activity, and depositional trend. En: Gondwana six meeting: structure, tectonics and geophysics. *American Geophysical Union, Geophysical, Monograph*, 40, 271-286.

Uliana, M., Biddle, K., Phelps, D. y Gust, D. (1985). Significado del vulcanismo y extensión mesojurásicos en el extremo meridional de Sudamérica. *Revista de la Asociación Geológica Argentina,* 40, 231-253.

Urabe, T. y Marumo, K. (1991) A new model for Kuroko-type deposits of Japan. *Episodes*, 14, 246-251.

Urabe, T. (1987) Kuroko deposit modelling based on magmatic hydrothermal theory. *Mineral Geology*, 37, 159-176.

Urabe, T., Scott, S. D. y Hattori, K. (1983) A comparison on footwall-rock alteration and geothermal systems beneath some Japanese and Canadian volcanogenic massive sulphide deposits. *Economic Geology* Monograph, 5, 345-364.

Urabe, T. y Sato, T. (1978) Kuroko deposits of the Kosaka mine, northeast Honshu, Japan--products of submarine hot springs on Miocene sea floor. *Economic Geology*, 73, 161-179.

Vanhaecke, F., De Wannemacker, G., Moensa, L. y Hertogen, J. (1999) The determination of strontium isotope ratios by means of quadrupole-based ICP-mass spectrometry: a geochronological case study. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry,* 14, 1691-1696.

Velasco F., Sanchez-España F. J., Boyce, A., Sáez, R. y Almodóvar, G. R. (1998) A new sulfur isotopic study of some Iberian Pyrite Belt deposits: evidence of a textural control on

sulphur isotope composition. *Mineralium Deposita*, 34, 4-18.

Vervoort, J. D., White, W. M. y Thorpe, R. I. (1994) Nd and Pb isotope ratios of the Abitibi greenstone belt: new evidence for very early differentiation of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 128, 215-229.

Von Huene, R., Corvalán, J., Flueh, E. R., Hinz, K., Korstgard, J., Ranero, C. R. y Weinrebe, W. (1997) Tectonic control of the subducting Juan Fernández ridge on the Andean margin near Valparaíso, Chile. *Tectonics*, 16, 474 -488.

Vokes, F. M. (1969) A review of the metamorphism of sulphide deposits. *Earth Science Reviews*, 5, 99-143.

Walshe, J. L. y Solomon, M. (1981) An investigation into the environment of formation of the volcanic-hosted Mt. Lyell copper deposits using geology, mineralogy, stable isotopes, and a six-component chlorite solid solution model. *Economic Geology*, 76, 246-284.

Wan, B., Lianchang, Z. y Wenjiao, X. (2010) Geological and geochemical characteristics and ore genesis of the Ketekale VMS Pb-Zn deposit, Southern Altai metallogenic belt, NW China. *Ore Geology Reviews*, 37, 114-126.

Wasserburg, G. J., Jacobsen, S. B., DePaolo, D. J., McCulloch, M. T. y Wen, T. (1981) Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochimica et Cosmochima Acta*, 45, 2311-2323.

Waters, J. C. y Wallace, D. B. (1992) Volcanology and sedimentology of the host succession to the Hellyer and Que River volcanic-hosted massive sulphide deposits, northwestern Tasmania. *Economic Geology*, 87, 650-666.

Weaver, S. D., Storey, B. C., Pankhurst, R. J., Mukasa, S. B., Divenere, V. J. y Bradshaw, J. D. (1994) Antarctic-New Zealand rifting and Marie Byrd Land lithospheric magmatism linked to ridge subduction and mantle plume activity. *Geology*, 22, 811–814.

Wilkin, R. T. y Barnes, H. L. (1997) Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 323-339.

Wilkinson, J. J. (2001) Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos*, 55, 229-272.

Williams, D., Stanton, R. L. y Rambaud, F. (1975) The Planes-San Antonio pyritic deposit of Riotinto, Spain: its nature, environment and genesis. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, *Section B, Applied Earth Science*, 84, 73-82.

Wilson, T. J. (1991) Transition from back-arc to foreland basin development in the southernmost Andes: Stratigraphic record from the Ultima Esperanza District, Chile. *Geological Society of America Bulletin*, 103, 98-111.

Winchester, J. A. y Floyd, P. A. (1977) Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, 20, 325–343.

Windhausen, A. (1931) Geología Argentina. En: Peuser, J. (Ed.) Geología Histórica y Regional del Territorio Argentino. Buenos Aires, Tomo 2, 1-645.

Winn, R. D. Jr. (1978) Upper Mesozoic flysch of Tierra del Fuego and South Georgia Island: A sedimentological approach to lithospheric plate restoration. *Geological Society of America Bulletin*, 89, 533-547.

Winn, R. D. Jr. y Dott, R. H. Jr. (1978) Submarine-fan turbidites and resedimented conglomerates in a Mesozoic arc-rear marginal basin in southern South America. En:

Stanley, D. J. y Kelling, G. (Eds.) Sedimentation in Submarine Canyons, Fans and Trenches. Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pa., 362-373.

Winslow, M. A. (1982) The structural evolution of the Magallanes Basin and neotectonics in the southernmost Andes. En: Craddock, C. (Ed.) Antarctic Geoscience. Madison, University of Winsconsin Press. 143-154.

Winter, J. D. (2001) An introduction to igneous and metamorphic petrology. Prentice Hall (Ed), New Jersey, 699 p.

Wood, D. A. (1980) The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province. *Earth and Planetary Science Letter*. 50, 11–30.

Xuexin, S. (1984) Minor elements and ore genesis of the Fankou lead-zinc deposit, China. *Mineralium Deposita*, 19, 95-104.

Yamamoto, M., Kase, K., Carvalho, D., Nakamura, T. y Mitsuno, C. (1993) Ore mineralogy and sulfur isotopes of the volcanogenic massive sulphide in the Iberian Pyrite Belt. *Resource Geological Special Issue*, 15, 67-80.

Yamana Resources INC. (1998) Proyecto Fin del Mundo, Tierra del Fuego. Argentina. Informe, 4 p.

Yang, K. y Scott, S. D. (2005) Magmatic sources of volatiles and base metals for volcanogenic massive sulfide deposits on modern and ancient seafloors: evidence from melt inclusions. En: Mao, J. y Berlein, F. P. (Eds.) Mineral Deposits Research: Meeting the Global Challenge, 1, 715-718.

Yang, K., Lian, C., Huntington, J. F., Peng, Q. y Wang, Q. (2005) Infrared spectral reflectance characterization of the hydrothermal alteration at the Tuwu Cu-Au deposit, Xinjiang, China. *Mineralium Deposita*, 40(3), 324-336.

Yang, K. (1998) Compositional variation of white micas. A literature review. North Ryde, CSIRO, 23 p.

Yardley, B. W. D. (2005) Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. *Economic Geology*, 100, 613-632.

Yardley, B. W. D. (1989) An Introduction to metamorphic petrology. Harlow, Longman, New York, 248 p.

Yrigoyen, M. (1962) Evolución de la exploración petrolera en Tierra del Fuego. *Petrotecnia*, 4, 31-38

Yusta, I., Velasco, F. y Herrero, J. M. (1994) The determination of major oxide and ten trace element concentrations in fifty-eight geochemical reference samples by X-ray spectrometry (WD-FRX). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 17, 39-50.

Zachariáš, J. (2008) Compositional trends in magmatic and hydrothermal silicates of the Petráčkova hora intrusive complex, Bohemian Massif - link between the magmatic processes and intrusion-related gold mineralization. *Journal of Geosciences*, 53, 105-117

Zartman, R. E. y Haines, S. M. (1988) The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs, a case for bidirectional transport. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 52, 1327-1339.

Zaw, K., Gemmel, J. B., Large, R. R., Mernagh, T. y Ryan, C. G. (1996) Evolution and source of ore fluids in the stringer system, Hellyer VHMS deposit, Tasmania, Australia: Evidence

from fluid inclusion microthermometry and geochemistry. *Ore Geology Reviews*, 10, 251-278.

Zaw, K. y Large, R. R. (1992) The precious metal-rich South Hercules mineralization western Tasmania: A possible subseafloor replacement volcanic-hosted massive sulfide deposit. *Economic Geology*, 87, 931-952.

Zubía, M., Godeas, M. y Ametrano, S. (1989) Area mina Beatriz, Territorio Nacional de Tierra de Fuego, República Argentina: una manifestación de metales de base estratoligada y singenética. Proyecto 242 IGCP. Actas del Simposio sobre el Cretácico de América Latina, C, 15-44.