



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
CENTRO DE GEOCIENCIAS
GEOQUÍMICA Y PETROLOGÍA

*Microtermometría y comportamiento de isótopos estables
 $\delta^{34}\text{S}$ ‰ en la mineralización del yacimiento La Minita,
Michoacán*

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:
JUAN ANTONIO CABALLERO MARTÍNEZ

DIRECTOR DE TESIS
Dr. EDUARDO GONZÁLEZ PARTIDA
CENTRO DE GEOCIENCIAS

Juriquilla, Querétaro, Septiembre de 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA
CENTRO DE GEOCIENCIAS
GEOQUÍMICA Y PETROLOGÍA

*Microtermometría y comportamiento de isótopos estables
 $\delta^{34}\text{S}$ ‰ en la mineralización del yacimiento La Minita,
Michoacán*

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:
JUAN ANTONIO CABALLERO MARTÍNEZ

JURADO EXAMINADOR

Presidente:	Dr. Fernando Ortega Gutiérrez	Instituto de Geología
Vocal:	Dr. Peter Schaaf	Instituto de Geofísica
Secretario:	Dr. Eduardo González Partida	Centro de Geociencias
Suplente:	Dr. Antoni Camprubí i Cano	Instituto de Geología
Suplente:	Dr. Carles Canet Miquel	Instituto de Geofísica

Dedicatoria

A mis padres: Antonio y Matilde

A mis hermanas: Adriana y Ma. Felisa

A mi esposa: Ángeles

A mis hijos: Sheila Viridiana, Raussel Adolfo
y Juan Antonio

A mi familia y amigos

A todos, gracias por su motivación, apoyo, cariño.

Agradecimientos

Al Servicio Geológico Mexicano por el apoyo otorgado para realizar estudios de posgrado y elaborar la presente tesis.

Al Centro de Geociencias y Posgrado en Ciencias de la Tierra, Campus Juriquilla, por contar con personal académico, técnico y administrativo de alto nivel e instalaciones de vanguardia, que contribuyeron a mi preparación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el estímulo otorgado durante la realización de mis estudios de maestría.

A todos los investigadores y profesores que han estado presentes durante ésta etapa: Dr. Carles Canet, Dr. Antoni Camprubí, Dr. Alexander Iriondo, Dra. Dr. Gerardo Aguirre, Lucia Capra, Dr. Luca Ferrari, Dr. Gerardo Carrasco, Dr. Luis Vasallo, Dr. Roberto Molina, Ing. José Solorio. A la Dra. Pura Alfonso por su contribución al realizar el análisis de isótopos de azufre.

Al Dr. Mariano Cerca y Marta Pereda por todo su apoyo durante el posgrado y especialmente por su ayuda para concluir los trámites de titulación. A Sol y Tere por su disposición y amabilidad; a Juan Vázquez por su apoyo en la preparación de muestras.

A mis compañeros y amigos del posgrado con especial dedicatoria a Víctor Ramón Vargas (†), Javier Hernández, Francisco González, Aldo Izaguirre, Jorge Tinoco, Isidro Losa, Marisol Cano y Noma Hinojo.

A mis compañeros y amigos del Servicio Geológico Mexicano por su apoyo y sugerencias durante el proceso de estudios y titulación: Ing. Amador Mérida, Ing. Enrique Espinosa, Ing. José Antonio López, M. en C. Edgar Juárez, Ing. Ruth Padilla y Lic. Juan Pablo Reyes. Agradezco el apoyo de la Lic. Cristina Meza durante la gestión de titulación.

Al Dr. Eduardo González Partida, tutor y maestro, por su enseñanza en aula, laboratorio y campo; agradezco todo su apoyo, consejo y motivación durante el proceso de mi trabajo de posgrado.

A los miembros del jurado, Dr. Eduardo González Partida, Dr. Fernando Ortega, Dr. Peter Schaaf, Dr. Antoni Camprubí y Dr. Carles Canet, por sus correcciones, comentarios y sugerencias al presente trabajo.

Microtermometría y comportamiento de isótopos estables $\delta^{34}S$ ‰ en la mineralización del yacimiento

La Minita, Michoacán.

ÍNDICE

RESUMEN

I. GENERALIDADES

I.1.	Localización	1
I.2.	Vías de Comunicación	1
I.3.	Clima y vegetación	1
I.4.	Hidrografía y fisiografía	2
I.5.	Antecedentes	3
I.6.	Objetivos de la tesis	4

II. GENERALIDADES DE LOS YACIMIENTOS SMV

II.1.	Contexto geotectónico	5
II.2.	Ambiente de formación	6
II.3.	Morfología	7
II.4.	Mineralogía	7
II.5.	Zonación	8
II.6.	Alteración hidrotermal de la roca encajonante	9
II.7.	Clasificación de los SMV	12
II.8.	Génesis	14

III. GEOLOGÍA

III.1.	Extensión del Terreno Guerrero	20
III.2.	Geología del yacimiento de La Minita	24
III.3.	Mineralización económica del yacimiento	32
III.4.	Petrografía y mineralogía del yacimiento	35

IV.	ESTUDIO MICROTERMOMÉTRICO DE INCLUSIONES FLUIDAS	
IV.1.	Teoría sobre la microtermometría de inclusiones fluidas	36
IV.2.	Resultados de la microtermometría de inclusiones fluidas	51
V.-	ESTUDIO DE ISÓTOPOS ESTABLES $\delta^{34}\text{S}$ ‰.	
V.1.	Teoría sobre los isótopos estables	55
V.2.	Resultados de isótopos estables del azufre	65
VI.	INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN	70
VII.	CONCLUSIONES	84
	BIBLIOGRAFÍA	85
	ANEXO: TABLAS DE RESULTADOS	96

RESUMEN

El yacimiento de La Minita se localiza en la porción suroeste del estado de Michoacán, en el municipio de Coalcomán de Vázquez Pallares, a 60 km en línea recta al sureste de la ciudad de Colima. Fisiográficamente se ubica en la Sierra Madre del Sur y Subprovincia Cuenca Balsas-Mezcala, en lo que geológicamente se conoce como Terreno Guerrero.

Los trabajos de exploración inician en 1974 por la Compañía Minera Peñoles, en busca de mineralización de plomo, zinc y barita; los resultados positivos permitieron una explotación a principios de 1981, y de esta fecha a 1994 cuando concluyó la producción, se extrajeron 7'360,000 toneladas de mineral, que produjeron concentrados del orden de 63,430 t de Pb, 308,000 t de Zn, 457,980 t de BaSO₄, y en la presa de jales se depositaron más de 6'000,000 t con colas de 48% de BaSO₄.

El yacimiento es del tipo *sulfuros masivos vulcanogénicos (SMV)* y forma parte de una secuencia de arco volcánico del Cretácico Inferior, denominada Formación Tecalitlán, que en su parte superior (donde se encuentran los cuerpos mineralizados) está constituida por lutita, limolita, caliza y arenisca de grano fino, con niveles de toba y productos piroclásticos en alternancia.

Los mantos de sulfuros, barita y óxidos de Mn y Fe son concordantes a la estratificación y presentan una paragénesis mineral de: sulfuros-sulfato-óxidos, lo que indica un ambiente evolutivo de reducción-oxidación-intensa oxidación que condiciona el comportamiento isotópico de las menas.

Los minerales analizados por medio de la microtermometría de inclusiones fluidas (IF) fueron barita, esfalerita y calcita. En todos los casos las IF son del tipo líquido + vapor (L+V) a líquido (L) dominante, son sub-saturadas, y representan las características de los fluidos mineralizantes de la fase de sulfuros y de precipitación de los mantos de barita. Los resultados microtermométricos muestran fluidos en el enrejado de vetillas o *stockwork* con temperaturas de homogeneización (Th) que van de 140° a 360 °C y salinidades de 5 a 16% eq. peso NaCl; los mantos de sulfuros presentan Th de 155° a 205 °C para cuarzo y esfalerita, y salinidad de 3.5 a 11% eq. peso NaCl; y la Th de los mantos de barita y esfalerita varía de 124° a 231 °C y salinidad de 3.9 a 16% eq. peso NaCl. Se interpreta que los fluidos mineralizantes tienen una pérdida gradual de presión a medida que decrece la temperatura del sistema hidrotermal, incrementan su salinidad y se oxidan bajo condiciones muy someras de profundidad de 0 a -20 m. Este último pulso mineralizante fue simultáneo al desarrollo de un arrecife.

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos en los diferentes minerales barita, pirita, esfalerita y galena (sulfatos y sulfuros), presentan un amplio rango de variación isotópica de -18a +14‰. Se observan tres tendencias en cuanto a la distribución de dichos valores: (a) Los cuerpos mineralizados con pirita, galena y esfalerita de mayor profundidad acusan valores $\delta^{34}\text{S}$ cercanos a +2‰, comparables al azufre magmático; (b) En los cuerpos de barita $\delta^{34}\text{S}$ oscila de +13.5 a +14.5‰, rango que está en concordancia con el sulfato del agua de mar del Cretácico; y (c) Los sulfuros más tardíos del sistema hidrotermal (pirita), de la zona de óxidos de Fe + Mn, presenta un $\delta^{34}\text{S}$ de -14 a -18‰.

El comportamiento isotópico de las especies sulfurosas indica un origen magmático con participación de sulfatos del agua de mar. Las especies sulfurosas presentan un comportamiento isotópico más negativo al final del proceso de mineralización debido a un incremento en la fugacidad de oxígeno (fO₂) en el sistema.

I. GENERALIDADES

I.1. Localización

El yacimiento de La Minita se localiza en la porción suroeste del estado de Michoacán, en el municipio de Coalcomán de Vázquez Pallares, a 60 km en línea recta al sureste de la ciudad de Colima. Las coordenadas geográficas de la mina son 18° 52' de latitud norte y 103° 17' de longitud al oeste de Greenwich (**Figura 1**).

I.2. Vías de comunicación

Su acceso a partir de la ciudad de Colima se realiza por la carretera federal 110, que conduce al poblado de Pihuamo y, a la altura del km 42, existe una carretera estatal que continúa con dirección a los poblados Las Naranjas y Las Trojes, con un recorrido de 58 km a este último. A partir de éste punto se prosigue por un camino de terracería con dirección a la rancharía Guadalupe del Cobre y a 15 km se localiza la entrada a las instalaciones de la mina.

El recorrido a partir de la ciudad de Colima es de 115 km y se realiza aproximadamente en 3 horas. Otro acceso a partir de la ciudad de Colima es por la carretera a Pihuamo con dirección a los poblados Tepame, La Estampilla y Paso de Arrieros, con recorrido de 57.5 km, para continuar por un camino de terracería con dirección a los poblados de Pantla e instalaciones de La Minita, con un recorrido de 22 km. El recorrido total para este segundo itinerario es de 80 km.

I.3. Clima y vegetación

El clima es tipo cálido y semicálido. El clima cálido se caracteriza por presentar una temperatura media anual de 23 °C y precipitación pluvial media de 800 a 1,000 mm. El clima semicálido, menos extendido en la zona, tiene temperaturas que oscilan entre 18.1° y 21.9 °C y precipitación de 720 a 1,699 mm. La vegetación predominante en la zona son bosques de pino-encino en las partes montañosas medias y altas, y de selva baja caducifolia en las partes bajas.



Figura 1. Localización geográfica del yacimiento de La Minita.

I.4. Hidrografía y fisiografía

El área se localiza dentro de la cuenca Coahuayana-Costa de Michoacán, que incluye a los afluentes de los ríos Coacomán, Coahuayana, Ostula, Chuta, Españita y Acalpica, los cuales al sur con dirección a las costas del Pacífico.

Fisiográficamente el área pertenece a la Sierra Madre del Sur, y específicamente a la subprovincia Cuenca Balsas-Mezcala.

Geomorfológicamente la región comprende colinas de pendiente suave en lutita y rocas vulcanosedimentarias, y un marcado modelado cárstico en caliza, con rangos de elevación de 500 a 900 m.s.n.m. En la periferia del área de estudio el relieve es abrupto por la presencia de sierras altas constituidas por rocas volcánicas y sedimentarias que alcanzan elevaciones de hasta 2,100 m.s.n.m. (INEGI, 1985).

I.5. Antecedentes

En el siglo XX y específicamente para la década de los 50, se realizan los primeros trabajos de explotación minera por barita en la zona de La Minita. La compañía Minerales de Puebla celebra acuerdos para la explotación de la barita en abril de 1962, con los señores Vicente Madrigal Pimentel y Daniel Moreno del Razo. A finales de la década de los 60, la compañía Minera Autlán realizó un programa de barrenación para detectar mineralización de manganeso que resultaron negativos; sin embargo, cortaron mineralización con valores de zinc y plata que en ese tiempo carecieron de interés económico.

Posteriormente, Minerales de Colima trabajó de 1974 a 1976; y en este último año, la Compañía Minera Peñoles inició trabajos de exploración en busca de mineralización de plomo y zinc, obteniendo resultados positivos. Se realizaron alrededor de 78 barrenos, con rangos de 50 a 170 m de profundidad, que sumaron un total de 5,960 m, y cortaron 1,224 m de mineralización (De la Campa, 1991). En 1979, el cálculo de reservas probadas indicaba 6'250,000 toneladas con leyes de 4% Zn, 0.33% Pb, 48% BaSO₄ y 78 g/t Ag, pero un inventario posterior de reservas probadas en el año de 1987, indicó que el yacimiento tenía 3'068,630 toneladas con leyes de 3.19% Zn, 0.32% Pb, 29.94% BaSO₄, 57 g/t Ag (Alonso et al., 1988).

En abril de 1979, Minera Capela, S.A. de C.V., perteneciente al consorcio Peñoles, adquiere los derechos de la compañía Minerales de Colima e inicia la preparación de minado a cielo abierto para la explotación del yacimiento La Minita, con diseño de talud a 63° en su porción de máxima elevación, que permitió recuperar alrededor del 75% de las reservas. A finales de 1981 concluyen los trabajos de construcción de la planta de beneficio, e iniciaron un periodo de prueba hasta 1983. La planta contaba con capacidad instalada de 2,200 t/d y utilizaba el método de

flotación selectiva. Como producto final obtenía concentrados de plomo-plata, zinc y barita. En el año de 1989, la compañía deja de beneficiar barita debido al desplome de los precios por la entrada a México de barita procedente de China. La unidad minera suspendió operaciones por agotamiento de los metales en julio de 1994. De 1981 a 1994 se extrajeron 7'360,000 t de mineral, que produjeron concentrados del orden de 63,430 t de Pb, 308,000 t de Zn y 457,980 t de BaSO₄. En la presa de jales se depositaron más de 6'000,000 t con colas del 48% de BaSO₄ (Macías y Vázquez, 1995). A mediados de 2006, Pacific Barite Corporation, S.A. de C.V., con sede en Zimapán, Hidalgo, reinició la explotación por barita en La Minita y exploración en la mina El Tabaquito. Actualmente se realizan trabajos de explotación de forma intermitente.

I.6. Objetivos de la tesis

1. Determinar la naturaleza, comportamiento, composición y temperatura de los fluidos mineralizantes en los diferentes cuerpos minerales del Distrito Minero La Minita, por medio de un estudio detallado de inclusiones fluidas.
2. Determinar el origen del azufre en la mineralización por medio del estudio de los isótopos estables de azufre en sulfuros y sulfatos.
3. Proponer los mecanismos físicos y químicos que ocasionaron la mineralización.

II. GENERALIDADES DE LOS YACIMIENTOS DE SULFUROS MASIVOS VULCANOGÉNICOS

Los depósitos de sulfuros masivos vulcanogénicos pertenecen a la clase de depósitos concordantes a la estratificación, que incluye a los depósitos de sulfuros masivos o semi-masivos (diseminados) formados por la descarga de soluciones hidrotermales en piso marino (Lydon, 1988a). Los depósitos concordantes se dividen en dos grupos: los sedimentario-exhalativos (SEDEX), y los sulfuros masivos vulcanogénicos (SMV), que son definidos por su encajonante, sedimentario y volcánico, respectivamente, y por sus características químicas, mineralógicas, morfológicas, texturales, y sus leyes y tonelaje, principalmente (Lydon, 1988a).

Los depósitos SMV, conocidos también como VMS (*volcanogenic massive sulfide*) por sus siglas en inglés, son definidos genéricamente como depósitos minerales formados en o cerca del fondo marino a partir de sistemas hidrotermales relacionados directamente con vulcanismo, por la exhalación de fluidos ricos en metales que precipitan por contraste físico-químico con agua de mar.

II.1. Contexto geotectónico

Generalmente los depósitos SMV ocurren en dominios geológicos que pueden ser bien definidos por la presencia de rocas volcánicas submarinas, aunque generalmente las rocas encajonantes del depósito son de naturaleza muy diversa. Comúnmente son de origen volcánico, tanto lavas como rocas piroclásticas, de origen volcanosedimentario y litologías sedimentarias marinas sin afinidad volcánica, como lutita, grauvaca y caliza.

Los depósitos SMV son formados en contextos de márgenes de placas (Sillitoe, 1973; Sawkins, 1976), tanto divergentes (depósitos asociados a ofiolitas), en dorsales oceánicas y cuencas de tras-arcos extendidas, como convergentes, en arcos de islas volcánicas, márgenes continentales, arcos continentales, y andinos (**Figura 2**). Más raramente están asociados a vulcanismo oceánico de intraplaca y en ambientes de *Greenstone Belts* del Arqueano (Lydon, 1988a).

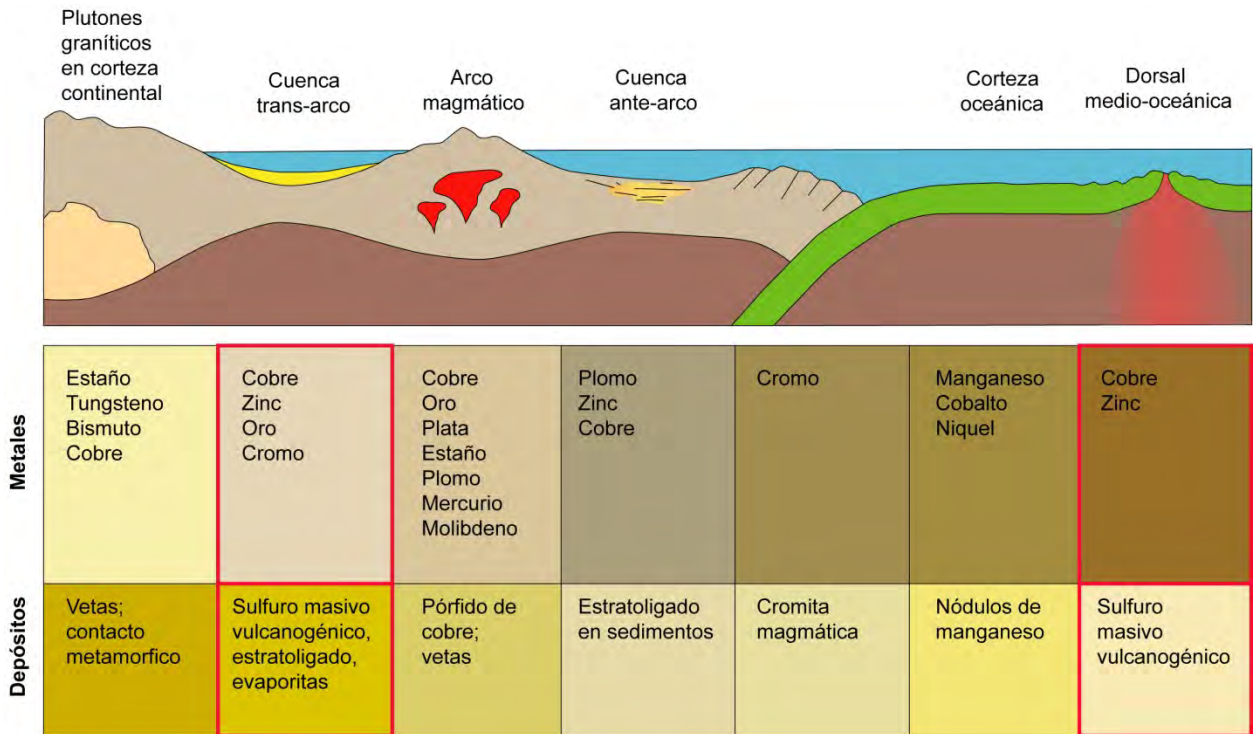


Figura 2. Contexto geotectónico para la generación de los yacimientos SMV (modificado de <https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2012/1/GL5311/3/.../416127>, 2012).

Se ha observado que los depósitos SMV preferentemente se asocian a magma calcialcalinos (p.e., Sangster y Scott, 1976; Solomon, 1976) y toleíticos. En cuanto a su distribución en el tiempo es muy amplia y sin etapas preferentes, ya que inicia desde 3,500 Ma en el Cratón Pilbara NW Australia, hasta depósitos actuales en las dorsales del Pacífico Oriental y del Atlántico, así como en el Mar Rojo.

II.2. Ambiente de formación

Generalmente los depósitos SMV se presentan en uno o más horizontes estratigráficos específicos, y aquellos que son productivos se denominan horizontes favorables. En los horizontes favorables confinados la presencia de un lente de sulfuros masivos está fuertemente controlado por la paleo-batimetría, con zonas positiva o negativa, y por la presencia de fallas que afectan a las secuencias del piso marino. Solomon (1976) señala que el 50% de los depósitos SMV están espacialmente asociados con rocas volcánicas félsicas, y que muestran una tendencia de asociación con domos riolíticos y con rocas piroclásticas félsicas. Hodgson y Lydon (1977) indican que muchos depósitos de SMV están asociados a sistemas de fallas en piso marino.

II.3. Morfología

La morfología de un depósito SMV típico consiste en un lente o cuerpo estratiforme con mineralización concordante de sulfuros masivos, compuesto por un 60% o más de sulfuros metálicos (Sangester y Scott, 1976), que es subyacente como se muestra en la figura 3, por un cuerpo tipo stockwork (mineralización discordante), con vetillas de sulfuros delimitada por un halo de alteración hidrotermal. El contacto superior de los lentes de sulfuros masivos con la pared de la roca es abrupto y comúnmente acuñado en sus extremos, pero el contacto inferior es generalmente gradacional respecto a la zona de vetillas. La mayoría de las formas cónicas de los lentes se producen por acumulación en la cima y flancos de un rasgo topográfico positivo.

Un sólo depósito puede consistir en varios lentes individuales de sulfuros masivos; la interpretación convencional es que la zona de *stockwork* representa el conducto por donde ascienden fluidos hidrotermales en medio marino, y un lente de sulfuros masivos es la acumulación de precipitados hidrotermales sobre en el piso marino alrededor de las descargas.

II.4. Mineralogía

Los sulfuros más comunes en los lentes (concordantes) son pirita, pirrotina, calcopirita, esfalerita, galena, y en cantidades subordinadas, bornita y sulfosales como tetraedrita, tennantita y pirargirita. Otros minerales metálicos comunes son magnetita, hematites y casiterita. Los minerales asociados o co-precipitados con los sulfuros son cuarzo, calcita, filosilicatos como clorita, nontronita y celadonita, sulfatos como barita, yeso, y anhidrita (Lydon, 1988a).

Las texturas y estructuras de los cuerpos minerales son muy variables. En los depósitos metamorfoseados, los cuerpos minerales masivos desarrollan usualmente mosaicos de granos de sulfuros cuyo tamaño aumenta al incrementar el grado de metamorfismo.

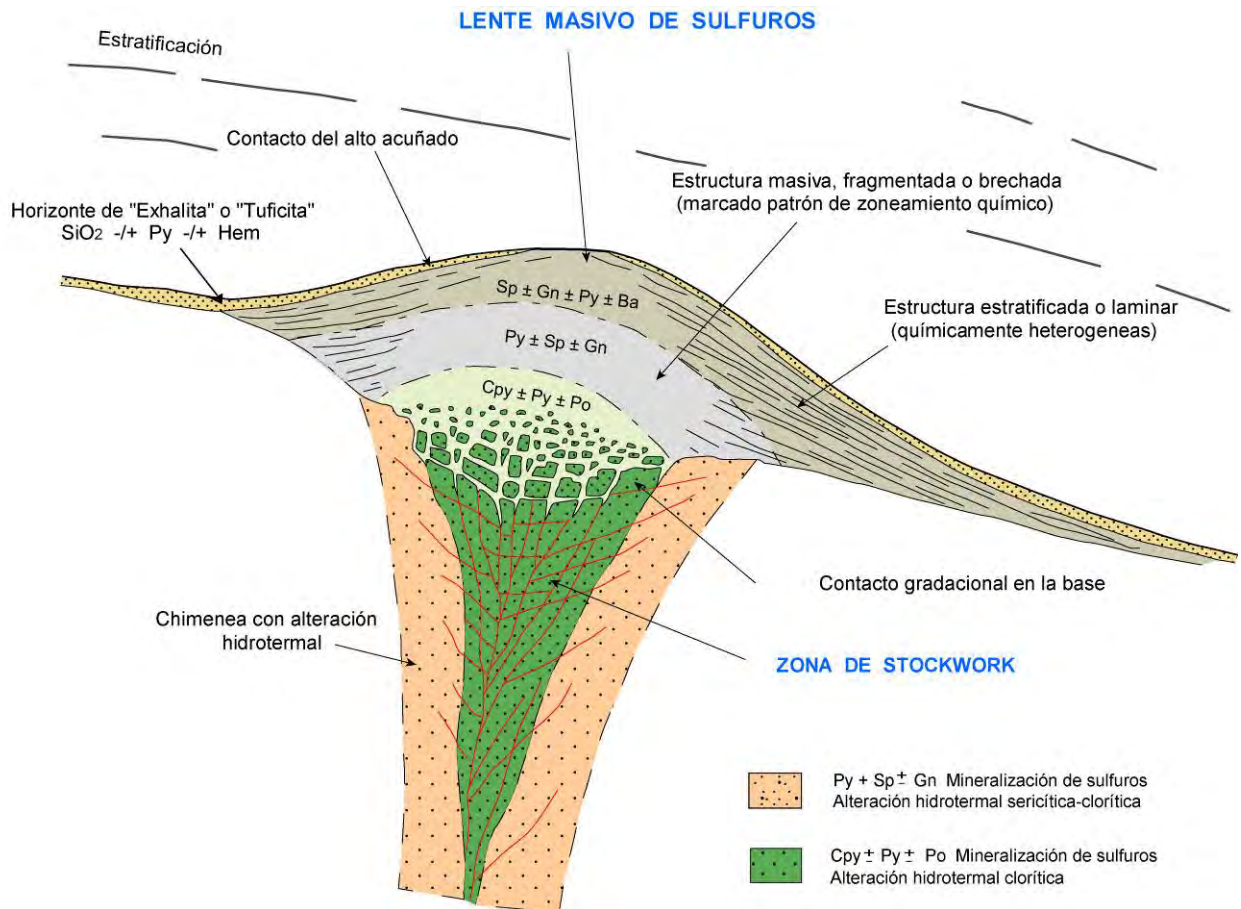


Figura 3. Morfología idealizada de un yacimiento del tipo SMV. Py (pirita), Po (pirrotita), Cpy (calcopirita), Sp (esfalerita), Gn (galena), Ba (barita), Hem (hematites). Modificado de Lydon, (1988a).

En los depósitos lenticulares modernos se hallan texturas masivas, fragmentadas o brechadas, y a menudo muestran estructuras sedimentarias alrededor de la periferia de los lentes (Lydon, 1988a). Regularmente los niveles o sulfuros laminares son más comunes que los depósitos en capas.

II.5. Zonación

Los rasgos más evidentes de los SMV son la pronunciada zonación química, mineralógica y textural de los cuerpos minerales, y el cambio metasomático por alteración hidrotermal de la roca encajonante dentro de la “chimenea”. Lo más obvio y consistente de esta zonación es la disminución sistemática de la relación calcopirita/esfalerita+galena, o sea, la relación Cu/Zn+Pb. La galena y la esfalerita son más abundantes en la mitad superior de los cuerpos mineralizados

(lentes) y en la zona exterior del conducto o “chimenea” alterada, mientras que la calcopirita es más abundante hacia la raíz del lente mineralizado y en el núcleo; a profundidad se forma un *stockwork* de calcopirita. El enfriamiento progresivo es el causante principal de esta zonación química, más que otros cambios fisicoquímicos como dilución, oxidación o cambios de pH (Lydon, 1988a).

El resto de los minerales metálicos como pirrotita, magnetita y bornita, cuando llegan a estar presentes tienden a concentrarse en el núcleo del *stockwork* y en la parte basal central de los lentes de sulfuros masivos. La barita generalmente se encuentra asociada a las mayores concentraciones de esfalerita y galena, es decir en la zona más externa de los lentes de sulfuros masivos (Lydon, 1988a).

En diversos casos, se presentan estratos finos silicio-exhalativos o tufíticos llamados “exhalitas”, ricos en pirita o hematites, que cubren la superficie de los lentes de sulfuros y se prolongan lateralmente producto de la precipitación química, disminuyendo su concentración conforme se alejan de la fuente, por lo que se considera como un marcador estratigráfico lateral (Lydon, 1988a). En algunos depósitos, como en La Minita, se tiene la formación de horizontes de hierro con magnetita y hematita, ricos en óxidos de manganeso. Estratigráficamente estos sedimentos químicos usualmente ocurren sobre o cercanos al horizonte favorable, pero la relación genética exacta entre los depósitos de sulfuros y óxidos aún no es claramente entendida.

El oro se encuentra en dos asociaciones diferentes: (a) Asociación de Au-Zn-Pb-Ag en la parte superior de lentes ricos en Zn, y (b) asociación Au-Cu comúnmente en el *stockwork* y en la parte inferior de depósitos ricos en Cu (Huston y Large, 1989).

II.6. Alteración hidrotermal de la roca encajonante

Los principales minerales de alteración hidrotermal en depósitos SMV son: clorita, sericita, cuarzo y pirita. Dentro y alrededor de la zona de *stockwork* se reconoce una zonación provocada por alteración hidrotermal de la roca encajonante (volcánica), que llega a presentar vetilleos con sulfuros; comúnmente en la parte interna y alrededor del núcleo en la chimenea, presenta

alteración por clorita y en la periferia la alteración es por sericita. El núcleo clorítico es característico por su mayor adición de hierro (pirita) y magnesio y disminución de calcio, sodio y sílice, hecho que se demuestra por la destrucción de feldespatos (plagioclasa) durante los procesos de cloritización. El potasio tiende a empobrecerse en la zona de clorita, pero se enriquece en los alrededores de la zona de sericita. En la zona de sericita, los cambios gradacionales son menos intensos que en la zona de clorita, donde la alteración es penetrativa en las rocas que conforman la base y el núcleo de la chimenea. La intensidad del gradiente de metasomatismo es resultado de las características de los fluidos mineralizantes (Riverin y Hodgson, 1980).

En otros depósitos, la cloritización en la parte central de la chimenea, es la representación más común de alteración por hidrotermalismo, y en muchos depósitos se halla una zona exterior enriquecida en potasio, sin embargo, el principal mineral de potasio no es necesariamente sericita (p.e., Walford y Franklin, 1982; Ruiz, 1973; Lydon, 1984a). En depósitos que han sido anteriormente metamorfozados la adición de magnesio y hierro se refleja en la paragénesis metamórfica de cordierita-antofilita en la zona del núcleo. Lo anterior se ha observado en algunas minas de las áreas de Canadá y Noruega (**Figura 4**).

En algunos depósitos, particularmente del tipo Kuroko, Japón y en los depósitos ofiolíticos de Chipre, es característica una intensa silicificación de la parte superior de una chimenea alterada (Shirozo, 1974; Urabe et al., 1983; Lydon, 1984a). El cuarzo y la clorita también forman la fracción predominantemente no metálica de los lentes de sulfuros masivos, y ocurren como vetas cortantes, como una matriz o cementante de los granos de sulfuros o lentes de distintas litologías. El cuarzo y la clorita, y en algunos casos incluso el talco (Costa et al., 1983; Aggarwal y Nesbitt, 1984), representan minerales hidrotermales cuyos componentes precipitan directamente a partir de las soluciones hidrotermales y enriquecen a la roca encajonante (p.e., la depositación de cuarzo durante la cloritización de plagioclasa, feldespato). Por ejemplo en la mina Mattabi de Ontario, Canadá, los minerales de alteración en la chimenea son siderita-cloritoide-andalucita, con presencia de clorita y sericita en cantidades subordinadas (Franklin et al., 1975).

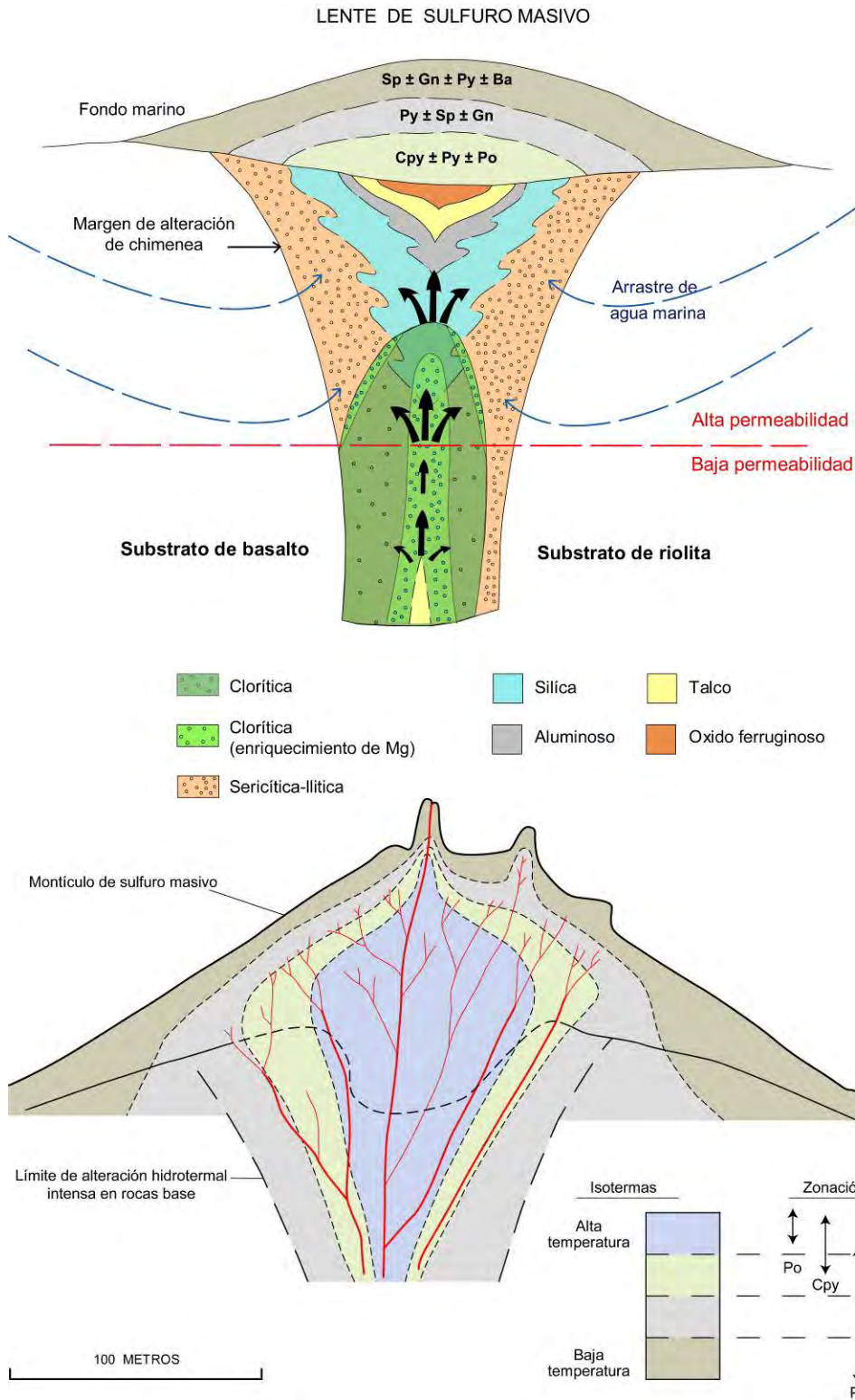


Figura 4. Alteraciones hidrotermales y zona de distribución metálica relacionadas a los SMV. Pirita (Py), pirrotita (Po), calcopirita (Cpy), esfalerita (Sp), galena (Gn), barita (Ba). Modificado de Lydon, (1988b).

Algunos depósitos Cu-Zn presentan alteración clorítica en el núcleo y sericítica en el borde, con enriquecimiento de magnesio alrededor del *stockwork*. En los depósitos ofiolíticos de Chipre, los núcleos cloríticos presentan envolvente de illita o illita-esmectita. En algunos casos, la alteración illítica domina en el depósito. La alteración cuarzo-sericítica (filítica) predomina bajo los lentes de sulfuros masivos en los depósitos tipo Kuroko y la clorita está presente en la roca encajonante hasta por varios kilómetros en las fuentes de mineralizaciones de sulfuros masivos.

Alteración supergénica

La interacción de fluidos meteóricos con las partes expuestas o cercanas a la superficie de los depósitos de sulfuros masivos origina depósitos de alteración supergénica (Melgarejo y Alfonso, 1997). En la zona superficial, aparecen depósitos potentes de óxidos conocidos como “*gossan*” o “sombbrero de hierro”. Estos depósitos presentan una textura porosa y están constituidos por una mezcla de oxihidróxidos de fierro, junto con cuarzo, carbonatos, sulfatos, arseniatos, vanadatos, cloruros, oxiclорuros y metales nativos.

Por debajo del nivel freático, se pueden originar zonas de enriquecimiento supergénico con la formación de sulfuros secundarios de Cu y Ag, de forma que las leyes del depósito suelen incrementarse significativamente, aunque de forma muy local.

II.7. Clasificación de los SMV

La clasificación de los depósitos tipo SMV está basada en los ambientes geotectónicos, la litología encajonante, el contenido mineralógico y la geoquímica. Una sólo clasificación no cubre las características de un depósito en particular. Para el presente trabajo se consideran las clasificaciones de Sillitoe (1973) y la de Sawkings (1976), aunque se mencionan otras más.

La clasificación de Sillitoe (1973) considera ambientes de formación y distingue dos categorías: (A) Depósitos formados en centros de expansión del piso oceánico, usualmente tienen una relación alta de Cu/Zn; y (B) depósitos formados en arcos de islas, tienen concentraciones relativamente elevadas de Pb, Zn, Ag y Ba.

Sawkins (1976) diferencia tres tipos principales de SMV, basándose en su ambiente tectónico: (A) Los tipo Kuroko se forman en secuencias volcánicas calcialcalinas félsicas, en ambientes de arco de islas y con edades que van del Arqueano al Terciario; (B) los tipo Chipre encajonados en rocas volcánicas basálticas empobrecidas en potasio, desarrolladas en la cima de complejos ofiolíticos que corresponden a ambientes de placa con márgenes divergentes; y (C) los tipo Besshi se desarrollan en alternancias de sedimentos clásticos y vulcanismo máfico; aunque no es claro su ambiente tectónico están posiblemente asociados a actividad de intraplaca o en el tras-arco.

Klau y Large (1980) establecen una clasificación considerando la litología encajonante de los depósitos: (A) Rocas volcánicas félsicas en *Greenstone Belts* arqueanos; (B) secuencias volcánicas calcialcalinas y toleíticas post-arqueanas; y (C) rocas volcánicas máficas en secuencias ofiolíticas.

Por otro lado Hutchinson (1973), propone tres conjuntos basados en los elementos económicos mayores que constituyen los minerales metálicos: (A) Los depósitos de Zn-Cu que se hallan en conjuntos magmáticos totalmente diferenciados de afinidad toleítica y calcialcalina, predominantemente de edad del Arqueano; (B) los depósitos de Pb-Zn-Cu encajonados en rocas volcánicas intermedias a félsicas calcialcalinas, de edad predominantemente Fanerozoico; y (C) depósitos de Cu en asociaciones magmáticas ofiolíticas pobremente diferenciadas o toleíticas de edad Fanerozoico.

De una forma similar, Solomon (1976) realiza una clasificación basada en la abundancia relativa de los elementos metálicos económicos: (A) Depósitos de Zn-Pb-Cu; (B) depósitos de Zn-Cu; y (C) depósitos de Cu.

Lydon (1988b) realiza una clasificación basándose en cuatro provincias metalogenéticas importantes y en la relación general $Zn/Zn+Pb$ de sus depósitos, postulando dos categorías: (A) Depósitos de Zn-Pb-Cu (provincias metalogenéticas Abitibi Belt, Canadá, y depósitos caledónicos, Noruega); (B) depósitos de Cu-Zn (provincias metalogenéticas Bathurst-Newcastle, New Brunswick, Canadá y Green Tuff Belt, Japón).

Barrie y Hannington (1997) realizan una clasificación con base en la composición predominante de la roca encajonante dentro de una sucesión estratigráfica, basándose en datos de 878 depósitos: (A) Tipo Máfico definidos por contener >75% de rocas volcánicas de composición predominantemente máfica en una sucesión estratigráfica encajonante, donde están ausentes o son muy escasas las rocas félsicas; (B) tipo Bimodal-Máfico, que se define por contener >50% de rocas volcánicas máficas y >3% de rocas volcánicas félsicas, y rocas clásticas subordinadas. La relación máfica/félsica debe ser igual o mayor a 3:1. Su edad es Arqueano Tardío a Paleoproterozoico; (C) tipo Máfico-Siliciclástico, sus proporciones son iguales o similares de rocas máficas contra rocas clásticas; las rocas félsicas están ausentes o se presentan en cantidades menores. La edad de los depósitos es Mesoproterozoico o más jóvenes; (D) tipo Bimodal-Félsico, contiene >50% de rocas volcánicas félsicas y <15% de rocas clásticas. Las edades pueden ser Arqueano Tardío a Paleoproterozoico, pero principalmente la edad de los depósitos se ubican en el Fanerozoico; y (E) tipo Bimodal-Siliciclástico, contiene proporciones iguales o similares de rocas volcánicas y clásticas, predominando las rocas volcánicas félsicas sobre las máficas. La mayoría de los depósitos son de edad Fanerozoico.

II.8. Génesis

Para definir el modelo genético de los depósitos minerales de tipo SMV, es necesario explicar los procesos de acumulación de sulfuros que forman los lentes de sulfuros masivos y que se reflejan en la morfología, textura y zonación mineralógica del cuerpo de sulfuros, así como los procesos de alteración hidrotermal de la chimenea y de formación del *stockwork*.

Las causas del sistema hidrotermal a su vez dependen del ambiente geológico, por lo que es necesario saber el origen y naturaleza de los fluidos hidrotermales, así como la fuente de los constituyentes químicos.

Posterior a los años 60", se llegó al consenso de que los depósitos SMV fueron formados en el piso marino por la acumulación de sulfuros precipitados a partir de fluidos hidrotermales. La evidencia principal que soporta estas opiniones proviene de observaciones directas de depósitos actuales en el fondo oceánico y de depósitos fósiles proximales bien preservados (aquellos

depósitos que se formaron inmediatamente alrededor a una conducto hidrotermal (Plimer, 1978; Franklin et al., 1981; Lydon, 1984a), que muestran: (A) La preservación de estructuras sedimentarias en los lentes de sulfuros masivos, como estratificación gradada, estratificación cruzada e intercalaciones de fragmentos de roca con sulfuros laminados; (B) el contacto estratigráfico superior del lente de sulfuros masivos es concordante con la roca encajonante; (C) el lente de sulfuros masivos comúnmente tiene continuidad lateral con un horizonte de exhalitas o de sedimentos metalífero; Y (D) la base del lente de sulfuros masivos se presenta comúnmente comunicado con la parte superior del conducto de la chimenea alterada, que contiene el conducto a través del cual fluyen las soluciones mineralizantes.

Sato (1972) postuló tres mecanismos posibles de descarga de una solución hidrotermal en la interfase agua de mar-piso oceánico, los cuales dependen de la temperatura y densidad inicial de los fluidos (**Figura 5**): Tipo I, las soluciones hidrotermales tienen densidad mayor que agua de mar fría, en todos los grados de mezcla; Tipo II, las soluciones son inicialmente menos densas que el agua de mar, pero en algún momento durante el proceso de mezcla adquieren densidades superiores a la del agua de mar fría; Tipo III, las soluciones son siempre menos densas que el agua de mar fría y permanecen “suspendidas” formando plumas hidrotermales.

Sato (1972) sugiere que estos tres tipos de soluciones mineralizantes producen depósitos con distintas características morfológicas. Las soluciones tipo I dan lugar a “albercas” de salmuera que originan depósitos de tipo tabular, laminar o la combinación de ambos. Las soluciones de tipo II provocan morfologías cónicas o montículos, que son típicas de depósitos proximales (lentes). En el tipo III, las soluciones son dispersadas por una pluma flotante que al depositar las partículas minerales, forman capas de sedimentos metalíferos, generalmente lejanos de la fuente y de gran extensión lateral.

muchas similitudes entre las chimeneas mineralizantes actuales (*black smokers*) y los depósitos fósiles de tipo SMV proximales. El descubrimiento de fragmentos de chimeneas y de tubos de gusanos fósiles en ofiolitas de depósitos SMV tipo Chipre (Oudin y Constantinou, 1984) y Omán (Haymon et al., 1984) sugiere ciertamente que el modelo de acumulación de sulfuros en piso marino, al menos del Cretácico, se parece a los sistemas oceánicos actuales.

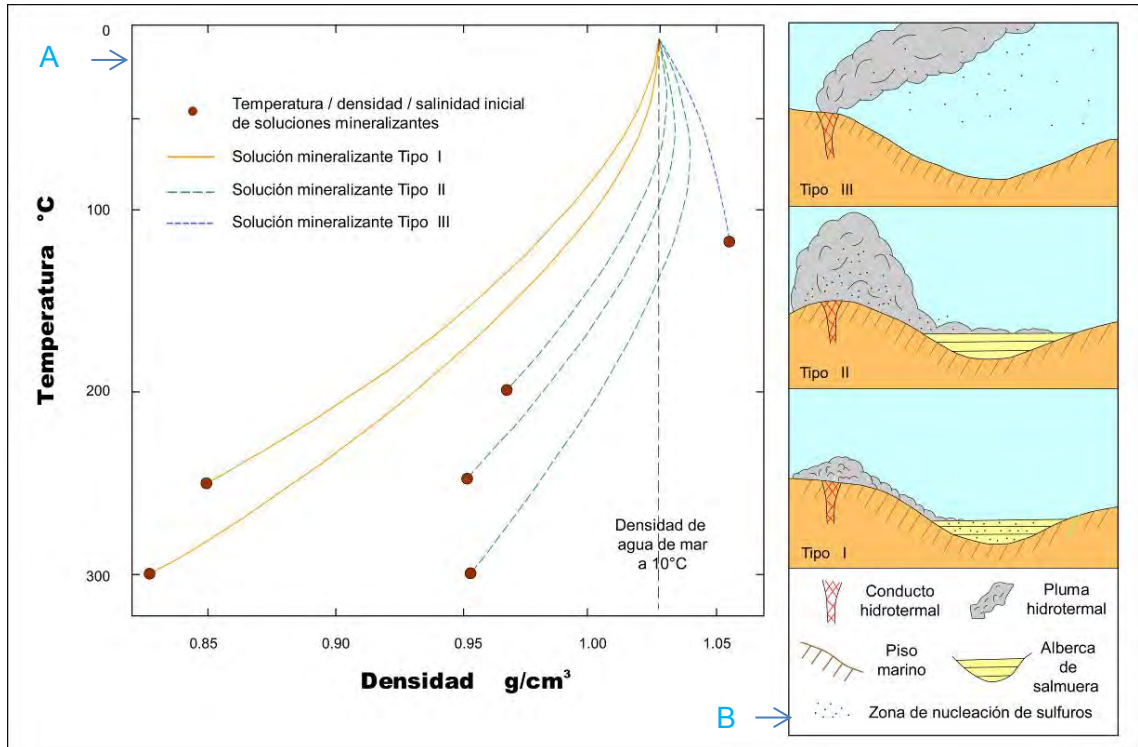


Figura 5. A) Relación temperatura-densidad de soluciones calientes de NaCl mezcladas con agua de mar a 10 °C; B) Comportamiento de tres tipos de soluciones de acuerdo con Sato (1972). Modificado de Lydon, (1988b).

Los estudios de inclusiones fluidas de una variedad de depósitos proximales, particularmente de Chipre (Spooner y Bray, 1977) y Japón (Pisutha-Arnond y Ohmoto, 1983), indican que las soluciones mineralizantes para depósitos tipo SMV tenían temperaturas máximas de $300\text{ °C} \pm 50\text{ °C}$ y salinidades superiores al doble del agua marina. Esta relación de temperatura-salinidad indica que los fluidos mineralizantes eran flotables en las aguas marinas y fluían hacia el piso marino sin modificar su estado (Solomon y Walshe, 1979) y se comportaban de igual forma a los fluidos actuales expulsados a temperaturas altas. Un requisito para la acumulación de un depósito SMV proximal es el establecimiento de una barrera porosa por encima de la salida que dificulte la descarga del fluido hidrotermal causando la acumulación de sulfuros.

En resumen, el modelo para la acumulación de depósitos SMV proximales implica los siguientes puntos: (1) Descarga del fluido hidrotermal mineralizante por un conducto central, dentro de un apilamiento de fragmentos de roca (brecha lítica) en forma de cubierta o montículo, resultado de erupciones explosivas hidrotermales iniciales o, en algunos casos, por la preexistencia de brecha

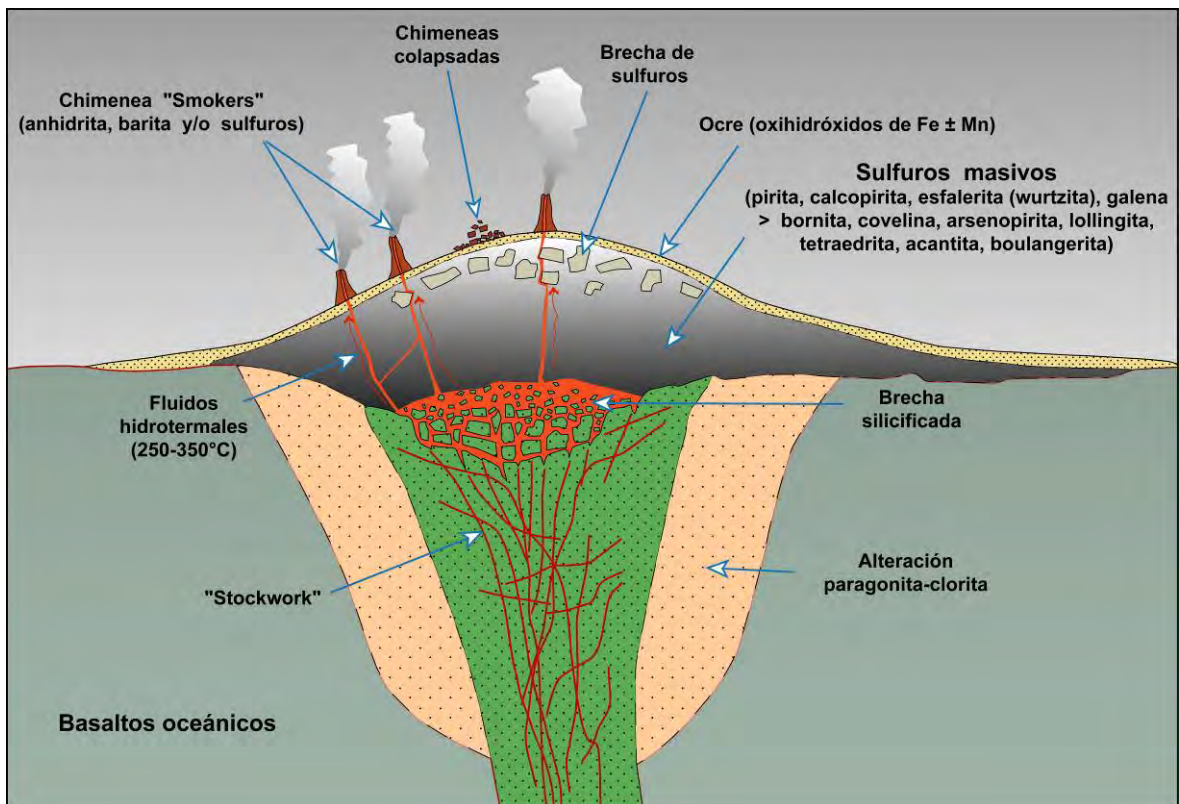
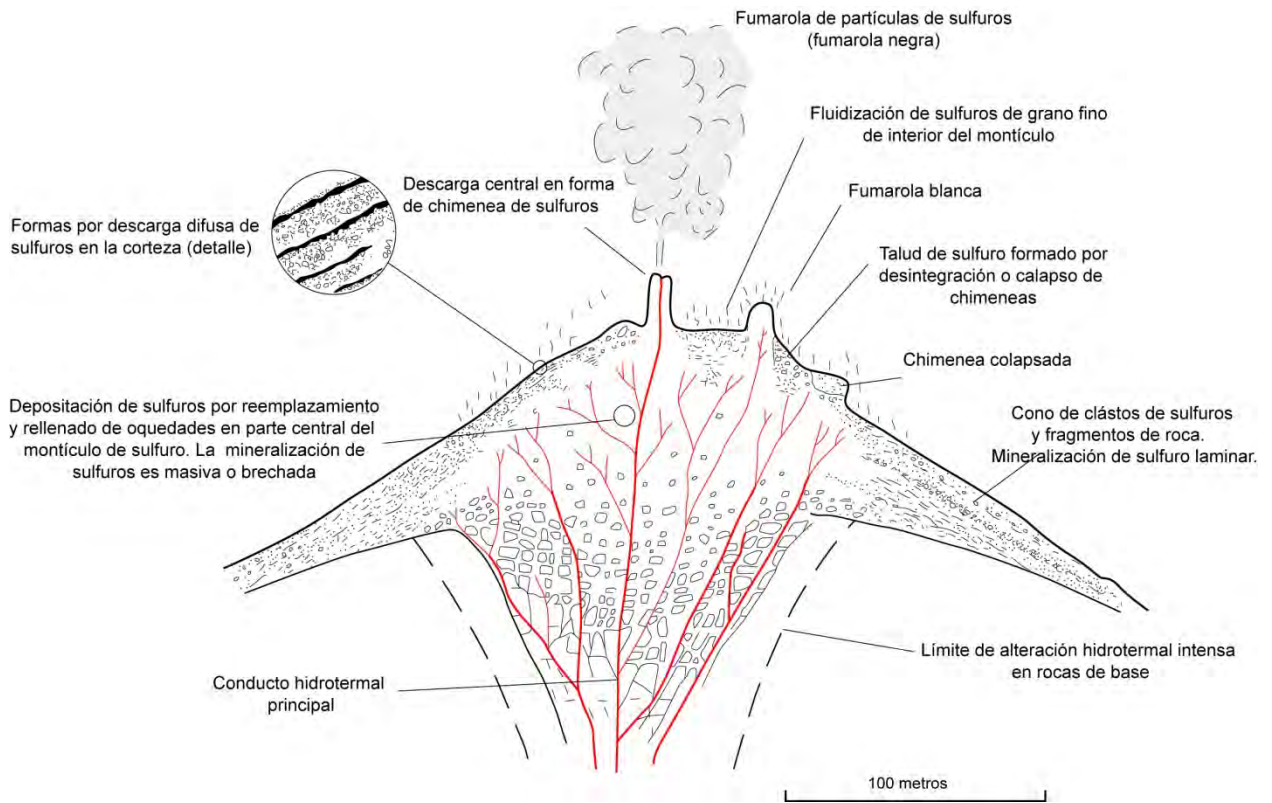


Figura 6. Morfología de un modelo de SMV por la acumulación de depósitos proximales. Modificado de Lydon, (1988b).

magmática, freática o de talud; (2) dispersión del flujo hidrotermal por la fragmentación del montículo con enfriamiento adiabático del fluido hidrotermal a partir del montículo y precipitación de los sulfuros y otros minerales; (3) formación de precipitados hidrotermales que provocan cambios en los conductos y restringen el flujo hidrotermal, que se vuelve difuso, incrementando la eficiencia de la precipitación de sulfuros y el volumen del montículo; (4) reactivación de episodios de fracturamiento y, quizás, de erupciones hidrotermales, que permiten descargas de fluidos hidrotermales por conductos mayores o focos nuevos de plumas flotantes que forman nuevas chimeneas de sulfuros pero también dispersan los componentes disueltos en la columna de agua; y (5) al repetirse los procesos 2 y 4, principia el crecimiento de los montículos por acumulación interna, llenado de fracturas y formación de corteza por la acumulación en superficie de producto de erupción, talud de chimenea y caída de partículas de la pluma (**Figura 6**).

Los lentes de sulfuros masivos formados por estos mecanismos tienen generalmente morfología cónica o de montículo con gran extensión lateral y la relación de espesores (tamaño) es desde 3:1 hasta 5:1, predominantemente. Los sulfuros transportados a zonas topográficamente bajas debido a inestabilidad gravitacional (Cathles, 1983) ocasionan depósitos con morfología diferente (Lydon, 1984a). Los procesos dominantes con morfología laminar y relaciones >10:1, se forman por sobreposición sedimentaria cercanos a los depósitos en montículos. Los casos más obvios son las acumulaciones que ocurren en albercas de salmueras formadas por soluciones mineralizantes de alta densidad (tipo I de Sato, 1972).

En cuanto a la zonación metálica, el incremento en la relación Zn:Cu hacia arriba y hacia afuera del núcleo de un lente de sulfuro masivo, es una de las principales características de los SMV. La solubilidad de la calcopirita en una solución acuosa clorurada en equilibrio con sulfuro de hierro es función de la temperatura, no siendo así para la esfalerita y galena. Por igual, la zonación de los minerales de ganga en los SMV es poco conocida.

En depósitos proximales, el sílice y la clorita constituyen un cementante pervasivo a lo largo del montículo (p.e., Costa et al., 1983). La precipitación de sílice requiere un enfriamiento (Janecky y Seyfried, 1984). La barita se concentra en la parte superior del depósito e involucra el sulfato

marino en su precipitación, debido su baja solubilidad en presencia de dicho ión (p.e., Watanabe y Sakari, 1983; Kowalik et al., 1981). El talco se forma por la mezcla de soluciones mineralizantes con el agua de mar rica en Mg^{2+} (Lonsdale et al., 1980; Costa et al., 1983; Aggarwal y Nesbitt, 1984; Bowers et al., 1985).

Los SMV que contienen proporciones importantes de oxihidróxidos de Fe-Mn o de Si forman exhalitas que indican un proceso de oxidación marginal o terminal de las salmueras (p.e., Pottorf y Barnes, 1983), de forma que dichos precipitados son producto de la oxidación progresiva de una pluma hidrotermal flotante de baja temperatura (Large, 1977; Kalogeropoulos y Scott, 1983).

III. GEOLOGÍA

III.1. Extensión del Terreno Guerrero

El Terreno Guerrero se distribuye principalmente en el occidente de México, extendiéndose de norte a sur en la Península de Baja California, Sonora, Sinaloa, Nayarit, Jalisco, Colima, Michoacán y Guerrero. En el centro del país se ha reconocido en los estados de Durango, Zacatecas, Aguascalientes, San Luis Potosí, Guanajuato, Querétaro y México (**Figura 7**). El Terreno Guerrero está compuesto por vulcanismo submarino, subaéreo y secuencias sedimentarias de edad Mesozoico (Campa y Coney, 1983; Centeno-García et al., 1993; Talavera-Mendoza, 1993), y representa una sucesión de arcos y tras-arcos acrecionados al margen continental. Sobreyace discordantemente a secuencias oceánicas deformadas y parcialmente metamorfoseadas de edad Mesozoico temprano (Coney y Campa, 1987; Centeno-García, et al. 1993). La historia compleja del Terreno Guerrero empieza en el Triásico, con el desarrollo de dorsales oceánicas, seguido por la formación de un arco que fue acrecionado al núcleo de México por colisión arco-continente en el Cretácico (Ortiz et al., 1991; Freydier et al., 1996). Dickinson y Lawton (2001) defienden que la colisión ocurrió alrededor de 120 Ma en el norte México y alrededor de 110 Ma en el sur. Campa y Ramírez (1979), basados en evidencias estructurales, indican que la amalgamación del Terreno Guerrero a México, sucedió en el Cretácico tardío.

El Terreno Guerrero presenta unidades litológicas similares entre sí, rocas ígneas con química variable, así como variaciones pequeñas en litología y estilos de deformación (Ruiz y Centeno-García, 2000), y fue parcialmente metamorfoseado durante la orogénesis Laramide que afectó el suroeste de Norte América en el Cretácico (Campa y Coney, 1983). Para explicar el desarrollo del terreno Guerrero se subdividió en subterrenos, que de manera resumida se describen a continuación.

Subterreno Zihuatanejo-Huetamo

El subterreno Zihuatanejo-Huetamo aflora en gran parte de la costa del Pacífico de México y en la región de Huetamo, Mich, su basamento es el Complejo Arteaga (Centeno-García et al., 1993),

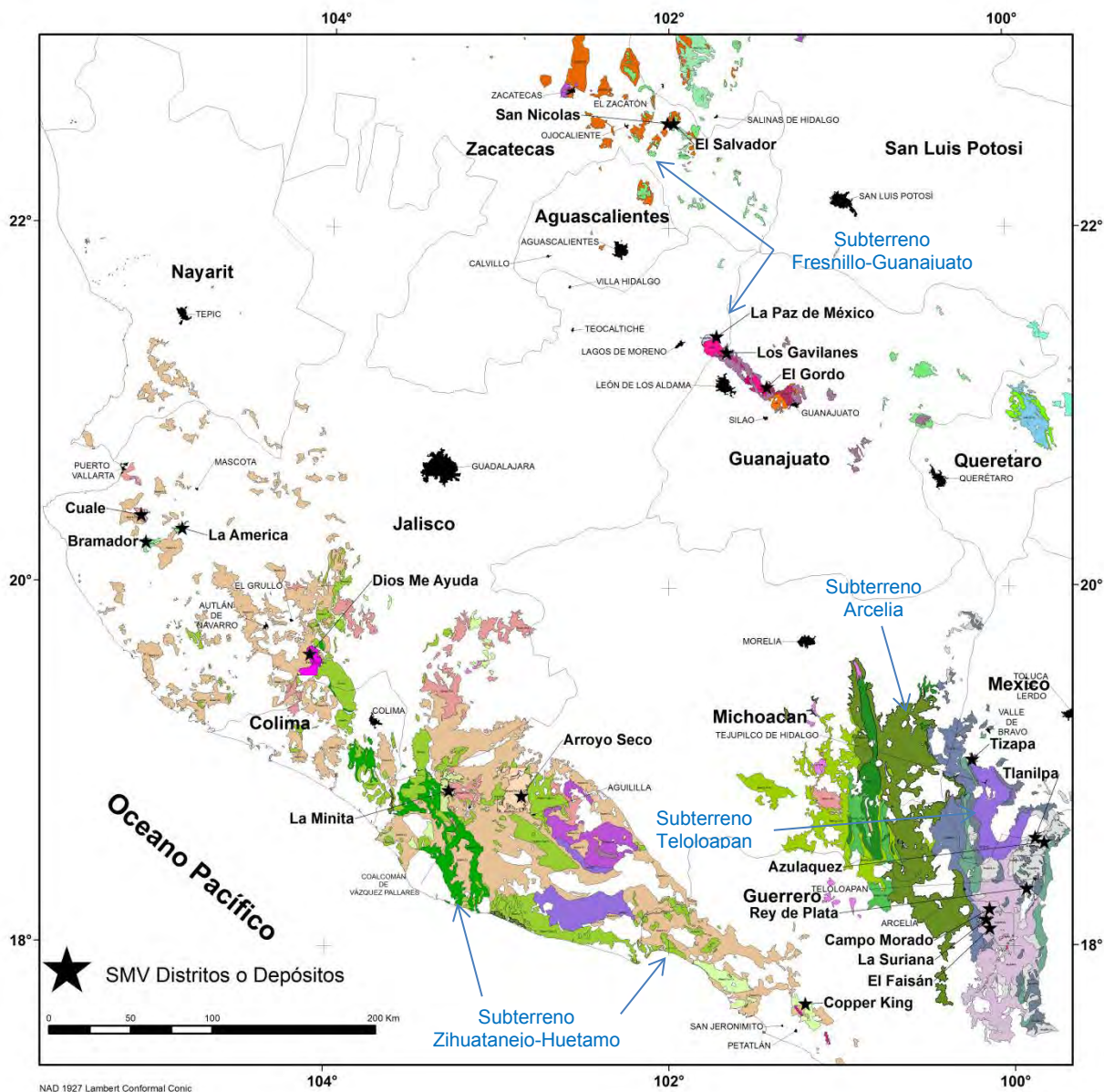


Figura 7. Distribución del Terreno Guerrero y subterrenos en la porción centro y sur de México y ubicación de los principales depósitos de sulfuros masivos vulcanogénicos (SMV).

y está compuesto en más del 60% por rocas sedimentarias que pertenecen a la Formación Varales y Miembro Jaltomate. Las rocas del Complejo Arteaga fueron depositadas durante el Jurásico Medio, en una secuencia de piso oceánico que estaba deformada y localmente metamorfoseada (Centeno-García et al., 1993a). Los bloques de pedernal que contienen radiolarios y las edades isotópicas sugieren una edad del Triásico Tardío al Jurásico Temprano. El Complejo Arteaga subyace por discontinuidad angular a la secuencia de arco constituida por conglomerados con

clastos derivados del complejo, seguidos por flujos de andesita-basáltica, flujos escasos de riolita, depósitos piroclásticos y epiclásticos, caliza y localmente evaporita (Pantoja, 1959; Ferrusquia-Villafranca et al., 1978; Campa y Ramírez, 1979; Grajales-Nishimura y López-Infanzón, 1984; Buitrón, 1986; Pantoja-Alor y Estrada-Barraza, 1986; Pantoja-Alor, 1990) que están intrusionados por granitos terciarios. También hay unidades interestratificadas de lutita, arenisca y conglomerado en diferentes niveles de la sucesión. La secuencia de arco más de 2,000 m de espesor en la región de Huetamo. El arco magmático era principalmente submarino, con algunas unidades depositadas en ambientes de transición a subaéreos (Pantoja-Alor, 1959; Ferrusquia-Villafranca et al., 1978; Campa y Ramírez, 1979; Buitrón, 1986; Pantoja-Alor y Estrada-Barraza, 1986; Pantoja-Alor, 1990; Centeno-García et al., 1993b). En la costa del Pacífico, donde aflora básicamente rocas de composición granítica, el subterreno Zihuatanejo es de edad Valanginiano a Campaniano (Grajales-Nishimura y López-Infanzón, 1984; Buitrón, 1986), aunque para la región de Huetamo han sido reportados fósiles de edad Jurásico Tardío (Kimmeridgiano) (Pantoja-Alor, 1959). En el área de Huetamo aflora una secuencia vulcanosedimentaria que varía en edad del Hauteriviano al Albiano-Cenomaniano (Guerrero-Suastegui et al., 2001). El espesor total de la secuencia de arco es desconocido, pero al menos 3,750 m han sido verificados por medio de barrenación (Grajales-Nishimura y López-Infanzón, 1984).

En el Subterreno Zihuatanejo-Huetamo se ubican los depósitos SMV, Cuale, Bramador, La América, Dios me Ayuda, La Minita, Arroyo Seco y Copper King, por mencionar los principales. Los depósitos Cuale y La Minita se formaron en ambientes submarinos de poca profundidad y presentan una zonación mineral semejante al tipo Kuroko y el depósito de cobre Copper King tiene similitudes con el tipo Chipre (Miranda-Gasca, 1995).

Subterreno Teloloapan

El Subterreno Teloloapan está deformado y parcialmente metamorfoseado a facies de esquistos verdes de bajo grado, y forma un sistema de cabalgaduras que se inclinan hacia el este. El subterreno Teloloapan tectónicamente cabalga a los carbonatos y sedimentos clásticos de la plataforma cretácica de la Formación Mezcala del subterreno Morelos (de Cserna, 1978; Campa y Ramírez, 1979). Una secuencia terrígena turbidítica de la Formación Mezcala cubre a las

unidades del Subterreno Teloloapan por contacto erosivo (Guerrero-Suástegui et al., 2001). Este subterreno es caracterizado por flujos de lava, tobas, depósitos epiclásticos y caliza, en alternancia con intercalaciones de lutita/arenisca en la cima de la secuencia; todo el depósito es de ambientes marinos poco profundos (Campa y Ramírez, 1979; Guerrero-Suástegui et al., 1991). El magmatismo y las secuencias sedimentarias varían en edad de Berriasiano a Albiano (Guerrero-Suástegui et al., 2001). En la actualidad, la naturaleza del basamento del Subterreno Teloloapan es incierta, ya que las secuencias volcánico-sedimentarias metamorfoseadas del Complejo Tejupilco se interpretan como un arco más viejo (Mesozoico Temprano), y se sugiere que es su basamento (de Cserna, 1982; Elías-Herrera y Sánchez-Zavala, 1992; Sánchez-Zavala 1993).

En el Subterreno Teloloapan se ubican los depósitos SMV, Tizapa, Tlanilpa-Azuláquez, Rey de Plata y Campo Morado-La Suriana-El Faisán.

Subterreno Arcelia

El Subterreno Arcelia muestra facies marinas más profundas y magmatismo menos evolucionado que el resto de las secuencias de arco (Talavera, 1993; Talavera et al., 1995). Está constituida por lavas almohadilladas basálticas intensamente deformadas y cuerpos ultramáficos, sobreyacidos por lutita negra y estratos delgados de lutita calcárea y pedernal, que cabalgan al Subterreno Teloloapan (Ramírez et al., 1991; Talavera, 1993). Las capas de pedernal contienen radiolarios de edad Albiano-Cenomaniano (Dávila y Guerrero-Suástegui, 1990). La secuencia gradúa hacia la cima a alternancias de lutita y arenisca. El Subterreno Arcelia se interpreta como un intra-arco o cuenca tras-arco que se desarrolló entre los subterrenos Huetamo y Teloloapan (Ramírez et al., 1991; Talavera-Mendóza, 1993). Debido a su carácter intraoceánico, se ha dificultado el reconocimiento de su basamento (Guerrero-Suástegui et al., 2001).

Subterreno Fresnillo-Guanajuato

La unidad más vieja del Subterreno de Fresnillo-Guanajuato es la Formación Zacatecas (Burckhardt y Scalia, 1906; Monod y Calvet, 1991) de edad Triásico Tardío (Noriano), y

probablemente representa el basamento del subterreno. Este subterreno está compuesto de lutita negra y arenisca rica en cuarzo, que alternan con tobas, brechas volcánicas, lava almohadillada y estratos delgados de caliza (Ranson et al., 1982; Monod y Calvet, 1991). La geoquímica de MORB y la afinidad isotópica de sus lavas basálticas sugieren que la Formación Zacatecas podría haber sido un ensamble de piso oceánico (Centeno-García y Silva-Romo, 1997; Centeno-García, 1994). La sucesión estaba deformada y metamorfoseada en bajo grado antes de desarrollo del arco ensamblado Cretácico que le sobreyace por contacto tectónico (Centeno-García y Silva-Romo, 1997). La secuencia de arco en el Subterreno Fresnillo-Guanajuato se compone de lava almohadillada basáltica y en flujos masivos, interestratificadas con arenisca, niveles de radiolaritas y caliza (de Cserna, 1976; Yta et al., 1990). Esta secuencia cabalga a caliza metamorfoseada de edad desconocida en el área El Saucito, al este de la ciudad de Zacatecas (Yta et al., 1990). En las cercanías de la ciudad de Guanajuato afloran facies marinas profundas, compuestas de lavas almohadilladas interestratificadas con estratos delgados de limolita, lutita, arenisca y alguna caliza (Ortiz et al., 1991; Lapierre et al., 1992; Martínez-Reyes, 1994). Este subterreno se ha interpretado como relicto de una cuenca oceánica (Cuenca de Arperos según Lapierre et al., 1992). Sin embargo, el papel de las rocas viejas de la Formación Zacatecas en la Cuenca de Arperos no es discutida en tal modelo. El límite entre la Sierra Madre y el Subterreno Fresnillo-Guanajuato se encuentra cubierto por rocas volcánicas cenozoicas.

En el subterreno Fresnillo-Guanajuato se ubican los depósitos SMV, San Nicolás y El Salvador, en el estado de Zacatecas y La Paz de México, Los Gavilanes y El Gordo, en el estado de Guanajuato. El depósito San Nicolás es el más grande de México y los sulfuros masivos se asocian con volcanismo bimodal ácido y básico.

III.2. Geología del yacimiento de La Minita

La estratigrafía local está conformada por rocas volcánicas, vulcanosedimentarias y sedimentarias, que integran las secuencias que Corona-Esquivel y Alencáster (1995) atribuyeron a las formaciones Tecalitlán y Tepalcatepec edad Cretácico. Los abundantes depósitos aluviales del Cuaternario cubren localmente a las secuencias marinas (**Figuras 8 y 9**).

Formación Tecalitlán

La Formación Tecalitlán fue propuesta informalmente por Rodríguez (1980, en Corona y Alencáster, 1995), quien la definió como una secuencia piroclástica constituida de tobas, arenisca volcánica, conglomerados volcánicos, flujos de lava andesítica e intercalaciones de limolita. La localidad tipo aflora en la carretera federal 110, entre el poblado Tecalitlán y el rancho Carrizalillo, rumbo a Pihuámo, en el estado de Jalisco. Pantoja-Alor y Estrada-Barraza (1986) oficializaron el nombre de Formación Tecalitlán, extendiendo e incluyendo los afloramientos de rocas volcánicas expuestos al oeste de la mina El Encino.

En una sección al norte de Coalcomán, Bermúdez-Santana (1994) obtuvo la edad de una andesita ubicada en la parte superior de la Formación Tecalitlán por el método de K/Ar en cristales de hornblenda, con 118.5 ± 2.5 Ma (Aptiano).

La edad representada en la columna de la **figura 8** es Barremiano Tardío-Aptiano Medio (Corona-Esquivel y Alencáster, 1995). Centeno-García et al., (2003) infieren edad comprendida entre el Barremiano-Aptiano con base en la litología y la posición estratigráfica de rocas similares que afloran en los alrededores de Tecalitlán. Debido a que la edad de la formación no ha sido establecida claramente, se considera que la edad más adecuada es Cretácico Temprano, basado en los trabajos realizados (Juárez-Arriaga, 2009). Estratigráficamente la Formación Tecalitlán es el basamento en el área La Minita, y consta de tres secuencias predominantemente volcánicas, que son cubiertas por secuencias vulcanosedimentarias y sedimentarias (**Figura 8**).

La secuencia inferior está representada por una toba andesítica esferulítica, en capas medianas y gruesas, así como masivas, de color verde oscuro, café y ligeramente rojizo, debido a la presencia de oxihidróxidos de hierro diseminados o en fracturas. Desarrolla bloques esferoidales por efecto de intemperismo y en algunas zonas tiene niveles de brechas y fragmentos de magnetita masiva. No se conoce su base, pero se estima un espesor de 190 m. Aflora al oriente de la mina El Tabaquito.

Periodo	Edad (Ma)	Formación	Espesor (m)	Simbolo	Descripción	
Cretácico	Cuaternario	Tepalcatepec	1,600		Aluvión y abanicos aluviales	
			91		Lutita, limolita, caliza argilica y arenisca de grano fino en estratos de 1 a 10 cm. Hacia la cima y de forma local, alternancia de niveles de toba con sedimentos terrigenos	
	Cenomaniano		1,400		<i>Polyptyxis schiosensis</i> (Pirona) <i>Plesioptyxis olisiponensis</i> (Sharpe)	
			97.5		Arenisca tobacea de grano grueso, fragmentos de cuarzo y calcedonia. Hacia la cima cambia a toba félsica de grano grueso, pobremente consolidada y en estratos de 20 a 30 cm	
	Albiano		1,200		Arenisca de grano fino interestratificada con niveles de caliza argilica negra y conglomerado calcáreo de 1 a 3 m de espesor	
			1,000		<i>Caprinuloidea perfecta</i> Palmer	
	Aptiano		800		Alternancia de lutita y arenisca fosilifera de grano fino a grueso. Calciruditas en estratos de 1 m de espesor, conglomerado de fragmentos de caliza fosilifera	
			113		<i>Caprinuloidea</i> sp.	
	Barremiano		Tecalitlán	600		Lutita negra Toba verde <i>Amphitreiscoelus</i> sp (R-45) <i>Chondrodonta</i> sp <i>Caprina</i> sp (R-45B) Caliza arrecifal y jaspe Barita y sulfuros de Zn, Pb, Ag, Cu?
				400		Toba riolítica Horizonte de hierro
200		Toba y brecha andesítica, toba de lapilli, toba de ceniza color verde oscuro, silicificada y cloritizada, con diseminación local de manganeso y óxidos de hierro. Ligeramente magnética.				
		Toba andesítica, pseudoestratificación en capas mediana, gruesa y masiva, color café a rojo y verde oscuro a café, con intemperismo esferoidal. Brecha y fragmentos de magnetita en algunas zonas				

Figura 8. Columna estratigráfica de la región donde se ubican los depósitos La Minita y Tabaquito (Corona-Esquivel y Alencáster, 1995).

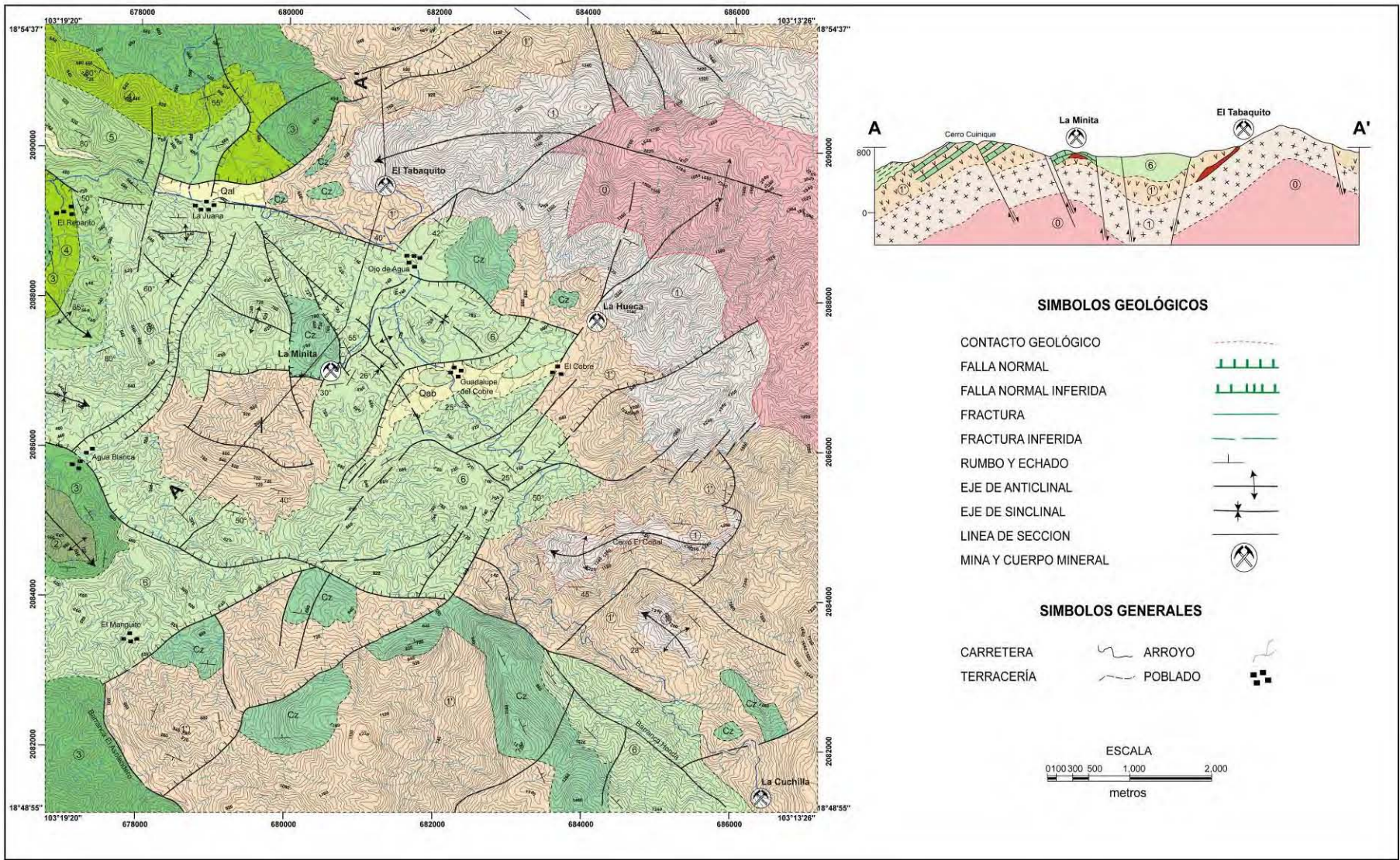


Figura 9. Mapa geológico y sección de la región La Minita. Modificado de De la Campa (1991).

La unidad intermedia consiste de toba y brecha volcánica andesítica, toba de lapílli, toba de ceniza y aglomerados, predominando el color verde oscuro en la unidad, con alteraciones por zeolitización, silicificación parcial y cloritización en la cima; contiene diseminaciones de óxidos de manganeso, oxihidróxidos de hierro y es ligeramente magnética. Se estima que tiene un espesor de 200 m y aflora en la porción noroeste y sureste del área. La unidad superior volcánica presenta toba félsica y riolita. La toba félsica se dispone en capas delgadas con bandeamiento fluidal y abundantes microlitos, con aspecto vítreo y color gris a verde oscuro. Generalmente está silicificada, por lo que es compacta y dura, pero en otras porciones es porosa y friable. Además de la silicificación, presenta alteraciones por cloritización y sericitización. Contiene cantidades menores de calcita.

En el acceso al banco inferior de la mina El Tabaquito, aflora una toba vítreo-lítica de composición andesítica, dispuesta en capas masivas de 35 cm de espesor, de color gris verdoso. La matriz está desvitrificada y soporta líticos volcánicos angulosos, cuarzo en microcristales y cristales de pirita. La alteración presente es la silicificación y la cloritización (muestra LM-20). Entre la rancharía Ojo de Agua y la mina El Tabaquito, aflora una toba vítreo-cristalina y lítica de composición riolítica, masiva, compacta, que presenta oxidación por intemperismo (muestra LM-22, 24) y que alterna con tobas de composición andesítica (muestra LM-23). Una toba andesítica de las mismas características aflora también entre el poblado Guadalupe del Cobre y La Minita (muestra LM-15). Para esta unidad el espesor estimado es de poco más de 200 m. Afloran prácticamente en la totalidad del área, exceptuando la porción noroeste.

Sobreyaciendo a la unidad volcánica anteriormente descrita, se tiene un cuerpo arrecifal de caliza con abundantes rudistas, niveles de jaspe, arenisca y lutita tobácea. En el tajo principal de La Minita, el banco arrecifal de caliza muestra estratos con espesores de gruesos (0.6 a 1.1 m) a masivos, es de color gris, con una matriz principalmente de micrita. Microscópicamente se observa que aloja escasos bioclástos de foraminíferos, la espatita rellena intersticios o fracturas y la pirita esta diseminada o también relleno de pequeñas fracturas. La pirita es alterada a gohetita (muestra LM-6). Los abundantes microfósiles son frecuentemente bordeados por pirita. El banco tiene 30 m de espesor y sobreyace los mantos de barita y de sulfuros del depósito La Minita.

En el área, la caliza se distribuye al igual que la secuencia superior volcánica, siempre coronando a manera de pequeños islotes. En los afloramientos de caliza arrecifal se colectaron muestras (R-45 y R-45B), las cuales contienen los rudistas caprínidos *Amphitriscoelus* sp y *Caprina* sp. La edad designada con base en los fósiles es de Aptiano Tardío y que los ubica en la cima de la Formación Tecalitlán y base de la Formación Tepalcatepec (Corona-Esquivel y Alencáster, 1995).

La caliza está concordantemente sobreyacida por una toba verde de 10 m de espesor, la cual a su vez está sobreyacida concordantemente por un mármol negro de estratos delgados con un espesor total de 70 m. En la porción oriental, sur y suroccidental del tajo La Minita, aflora una secuencia constituida principalmente por lutita carbonosa fisil (muestra LM-13), y arenisca de grano fino. Estas unidades se ubican en la zona de transición entre las formaciones Tecalitlán y Tepalcatepec.

Formación Tepalcatepec

La Formación Tepalcatepec fue nombrada informalmente por Pimentel (1980, en Corona-Esquivel y Alencáster, 1995) y consiste de una secuencia vulcanosedimentaria de estratos gruesos a masivos de caliza, caliza arcillosa, limolita, arenisca, lutita, toba, conglomerado y flujos de andesita. Se interdigita con la caliza arrecifal de estratos gruesos a masivos, que incluye un conglomerado con matriz calcárea, y una secuencia vulcanosedimentaria conformada por brechas de composición andesítica a latítica con intercalaciones delgadas de horizontes calcáreos. A la base de ambas facies, se tienen arenisca, conglomerado, lutita y limolita interestratificadas. La secuencia fue descrita en el área de Tepalcatepec, Michoacán, lugar donde estima que el espesor de la formación varía de 2,500 a 3,000 m (Corona-Esquivel y Alencáster, 1993). La edad atribuida para esta formación, basada en el conjunto faunístico, principalmente de rudistas, es Albiano-Cenomaniano.

En el área de La Minita la secuencia es sedimentaria, predominantemente arcillo-calcárea con alternancia de lutita, arenisca y caliza en estratos delgados que afloran en la porción oriental del área. La base de la Formación Tepalcatepec está constituida por toba verde, lutita negra y caliza, con un espesor estimado de 100 m. Le sobreyace una alternancia de lutita negra y arenisca

fosilífera de grano fino a grueso, con calcirudita en estratos de 1 m de espesor y conglomerado con fragmentos de caliza fosilífera. El espesor estimado es de 180 m (Corona-Esquivel y Alencáster, 1995). Esta unidad se localiza en las inmediaciones del poblado de Agua Blanca, al suroeste de La Minita y aflora en el núcleo de un anticlinal. El fósil observado en la unidad es *Caprinuloidea sp.* de edad Albiano Temprano. A 2 km al nor-noroeste del tajo La Minita, por el camino de terracería que conduce al poblado Trojes, se colectaron ejemplares de rudistas del género *Immanitas sp.* y de ostreidos del género *Rastellum sp.* (muestra: localidad R-57), en la parte superior de una sección que tiene intercalados horizontes fosilíferos con abundantes rudistas, dentro de una alternancia de lutita gris y limolita calcárea, dispuestas en estratos delgados. El ambiente de depósito se considera poco profundo, y la edad asignada es Albiano.

Sobreyaciendo concordantemente a las unidades anteriores, se tiene un paquete de alternancias de areniscas de grano fino con niveles de 1 a 3 m de conglomerados calcáreos y horizontes de calcilutita negra. Corona-Esquivel y Alencáster (1995) estiman un espesor de 170 m para esta unidad, la cual aflora en la porción oeste del área, constituyendo flancos de anticlinales en las rancherías Agua Blanca y El Reparito. La unidad contiene el rudista *Caprinuloidea perfecta* y su edad es Albiano.

Continúa en secuencia una arenisca tobácea de grano grueso, con fragmentos de cuarzo, calcedonia, ortosa y andesina, que hacia la cima cambia progresivamente a una toba félsica de grano grueso, en estratos de 20 a 30 cm. La unidad tiene un espesor aproximado de 200 m y aflora en la ranchería El Reparito y en el extremo noroeste del área de estudio. La edad asignada es Albiano Tardío.

La cima de la Formación Tepalcatepec en el área de la Minita contiene lutita, limolita, calcilutita y arenisca de grano fino, en estratos de 1 a 10 cm, y de forma local presenta intercalaciones de tobas. La unidad tiene un espesor de 220 m. Aflora en gran parte del área La Minita, principalmente en las porciones central-oriental y sur. Contiene los fósiles *Polyptyxis schiosensis* (Pirona) y *Plesioptyxisolisiponensis* (Shape). La edad de la unidad es Cenomaniano.

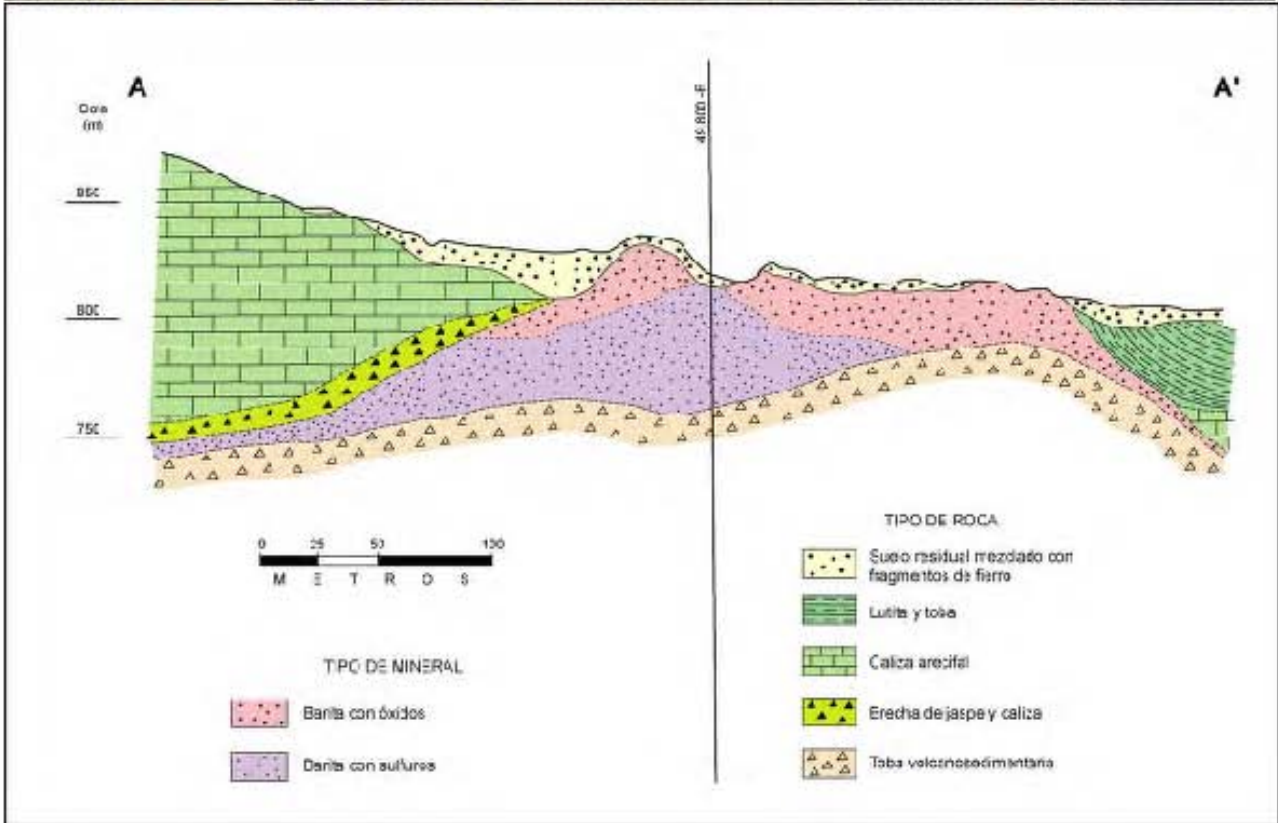


Figura 10. Fotografía de afloramiento y sección geológica que muestran la forma de los cuerpos mineralizados en La Minita. Los mantos de barita están separados por horizontes de clorita, y a la cima se tiene una transición gradual a óxidos de Mn+Fe. Modificado de De la Campa (1991)

III.3. Mineralización económica del yacimiento

La Minita representaba un depósito polimetálico estratiforme de sulfuros, sulfatos, carbonatos y óxidos, genéticamente relacionado con volcanismo submarino de intermedio a ácido. La mineralización formaba cuerpos presenta masivos y lenticulares. La de tipo masivo representaba los mejores tonelajes y leyes con contenidos de barita con minerales de plata, plomo y zinc.

Estructuralmente el depósito La Minita ocupa el cierre pericinal del extremo sureste de una estructura anticlinal, con plano axial regional de N 60° W, que es cortada por dos fallas normales de rumbo general N 30° E (**Figura 9**). El cuerpo se extiende a lo largo de 500 por 250 m y espesor promedio de 14 m. Este depósito comprendía dos zonas mineralizadas (**Figura 10**) que se subdividieron en tres subzonas por su importancia económica:

Subzona inferior. Contenía la mayor concentración de sulfuros de zinc (~6% Zn en peso), pero presenta contenidos bajos de Ag (60 g/t) y Pb (0.3%), menos de 0.2% Cu y cantidades mínimas de barita, en comparación con las dos subzonas superiores. Su mineralogía comprendía barita, esfalerita, galena, estromeyerita, tetraedrita, calcopirita, pirita, magnetita, cuarzo y calcita.

El modo de ocurrencia de la mineralización de sulfuros es masiva, bandeada, brechoide y en vetillas. La esfalerita muestra texturas coloformes, y la galena es de grano muy fino. La plata está asociada por paragénesis a la galena y se presenta como estromeyerita y tetraedrita de grano fino. Las texturas indican recristalización, reemplazamiento y relleno de cavidades.

Subzona intermedia. Aunque es similar a la inferior en la mineralogía, difiere de ella en las concentraciones relativas de la mineralización económica y su parcial oxidación. Los sulfuros de zinc ocurren en pequeñas cantidades, el plomo y la plata incrementan, representando en la subzona el principal valor económico, y la barita incrementa. Aparecen, además, cerusita, anglesita, masicotita, gohetita, smithsonita y magnetita.

Subzona superior: La barita era prácticamente el único mineral y contenía valores mínimos de plata, plomo y zinc aparecen en cantidades mínimas.

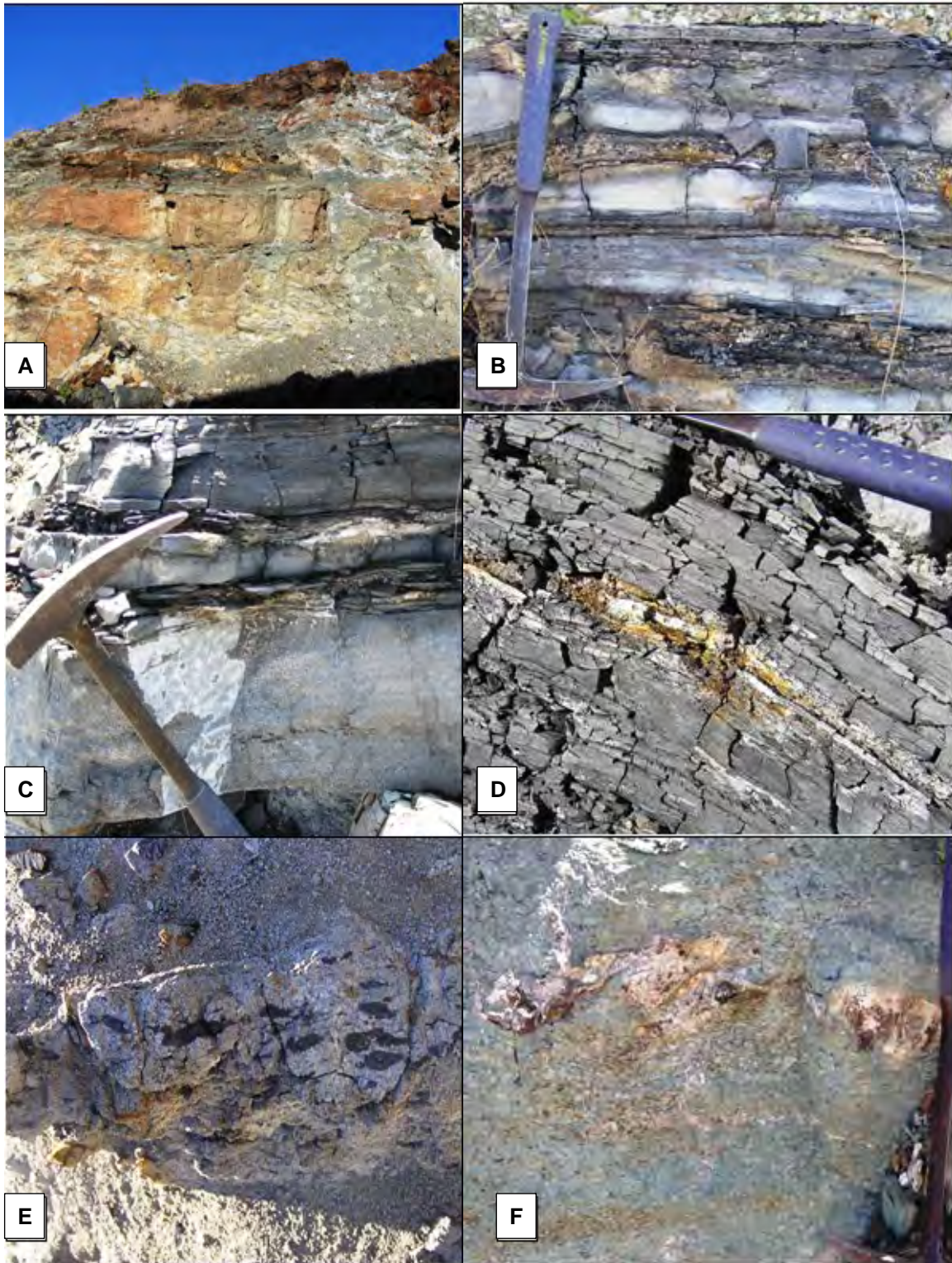


Figura 11. Fotografías que muestran horizontes de barita con pirita, que subyacen a sombrero de hierro, depósito La Minita (A); horizontes arcillosos que sobreyacen a (B-D) cuerpos mineralizados emplazados en rocas piroclásticas con textura en *fiames* (E-F).

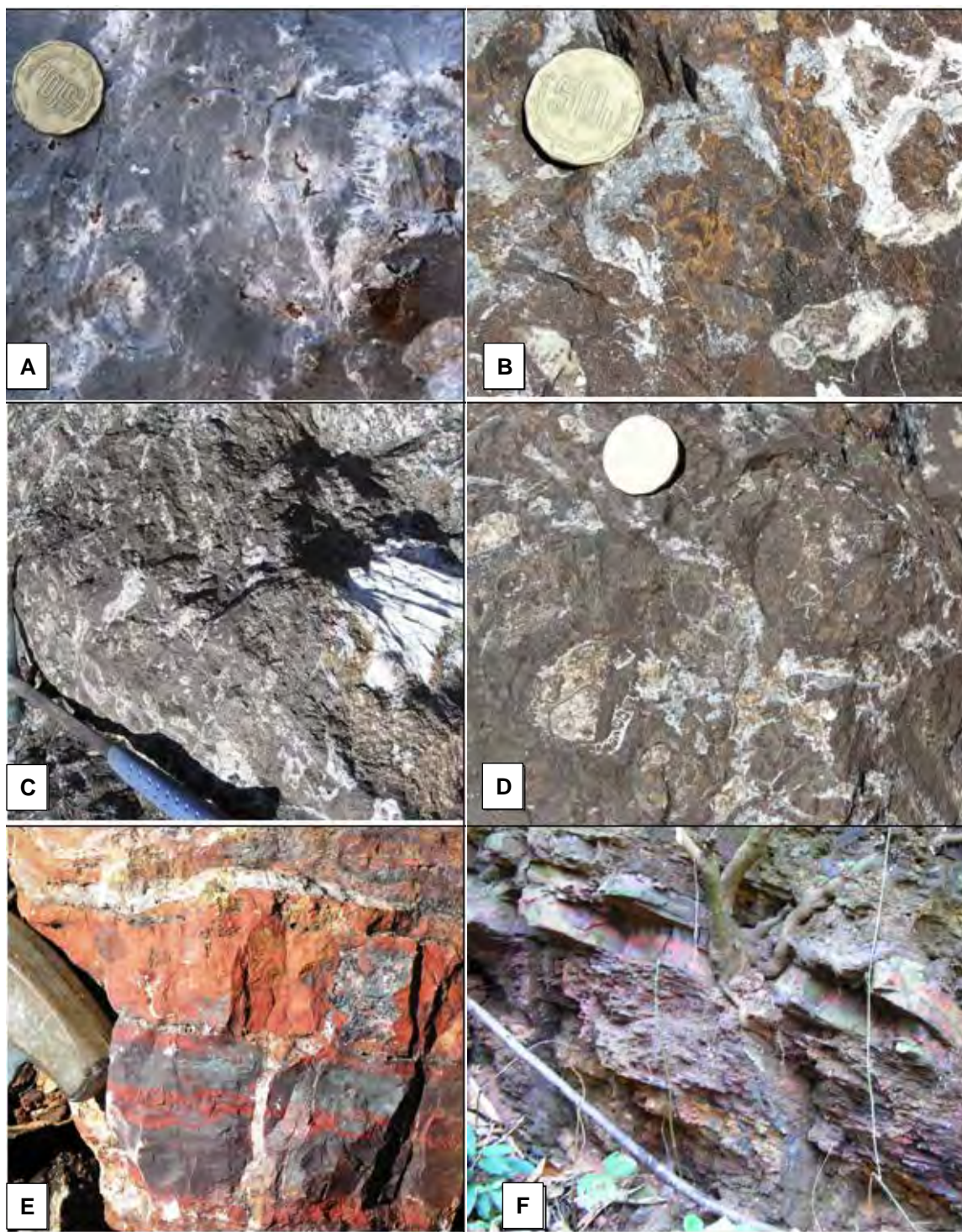


Figura 12. Detalles de la cima de cuerpos mineralizados que parte están cubiertos por caliza arrecifal (A-D), y por horizontes de Mn+Fe en los depósitos La Minita y Tabaquito (E-F).

El cuerpo mineralizado en su porción noreste, presenta gran diversidad de texturas como son laminación planar, granoclasificación en los estratos mineralizados, brechas con mineralización de barita de arreglo caótico y fragmentos angulares de jaspe, y brechas de jaspe y caliza con diseminación de sulfuros en vetillas. En la porción se observan zonas de vetillas diseminadas en caliza que son parcialmente cubiertas por la caliza arrecifal. La cima del cuerpo mineralizado está constituido por óxidos de manganeso y hematites.

III.4. Petrografía y mineralogía del yacimiento

Forma del cuerpo mineral

En La Minita la mineralización se desarrolla en mantos, como se muestra en las **figuras 10, 11 y 12**, los cuales son concordantes a la roca encajonante, que en general corresponde a rocas volcánicas piroclásticas a la base de los cuerpos y a lutita + caliza + tobas a la cima. Los mantos son de espesores variables, de 1 a 2 m, y están separados por horizontes de clorita. Presentan una marcada zonación vertical en la distribución de las menas: a la base se presentan los sulfuros pasando gradualmente a barita, la cual pasa gradualmente a óxidos de manganeso+ hierro hacia la cima donde una caliza arrecifal cubre y marca el final de la mineralización presentando pirita diseminada. La paragénesis y zoneamiento general está conformada por sulfuros-sulfatos-óxidos primarios (**Figuras 14 y 15**).

IV. ESTUDIO MICROTERMOMÉTRICO DE INCLUSIONES FLUIDAS

IV.1. Teoría sobre la microtermometría de inclusiones fluidas

El estudio de las inclusiones fluidas ha tomado un creciente interés y se ha desarrollado de forma importante en los últimos cuarenta años. Esto es debido principalmente a que estas preservan las fases fluidas presentes en las diferentes etapas de formación de un sistema hidrotermal y, por lo tanto, son una herramienta muy valiosa en el estudio de los yacimientos minerales.

Como consecuencia del desarrollo científico-tecnológico relacionado a esta relativamente nueva técnica, ha habido un sustancial incremento en el número de laboratorios que se dedican al estudio de las inclusiones fluidas ya que el progreso tecnológico ha dado lugar a un perfeccionamiento continuo de aparatos específicos para el análisis de inclusiones, por ejemplo, la platina de calentamiento/enfriamiento, los espectrómetros de masa y la microsonda Raman, que facilitan extraordinariamente su estudio. Los datos de presión, temperatura y composición adquieren una enorme importancia si consideramos que los sistemas hidrotermales relacionados con yacimientos minerales son resultado de una historia evolutiva que puede incluir varios episodios de formación de minerales (paragénesis, sucesión y zoneamiento), a distintas condiciones P-T-X del fluido.

Las propiedades P, T, X de un sistema hidrotermal pueden ser obtenidas de una manera indirecta utilizando modelos termodinámicos a partir de las fases minerales sólidas presentes en ciertas paragénesis. Sin embargo, la alta variabilidad de los sistemas geológicos hace que muchas veces las paragénesis minerales no proporcionen suficientes datos para llevar a cabo una reconstrucción apropiada de los paleofluidos. En este sentido, el estudio de las inclusiones fluidas permite llevar a buen término una correcta interpretación de las propiedades termodinámicas de un sistema hidrotermal, ya que nos proporciona información que no puede ser obtenida de ninguna otra manera, puesto que las inclusiones fluidas son una evidencia de los fluidos en los procesos de formación de un yacimiento.

Esta técnica, aplicada en conjunto con otras tales como la petrografía clásica, la petrografía por catodoluminiscencia, los análisis químicos, la microsonda Raman y la espectroscopia de fluorescencia de rayos X, es una poderosa herramienta que permite al investigador de esta disciplina caracterizar de manera precisa las propiedades de los fluidos involucrados en un sistema hidrotermal.

Definición de conceptos importantes

Temperatura de homogeneización (T_h): es la temperatura a la cual pasamos de dos fases a una en una inclusión fluida; ejemplo: la desaparición de una burbuja de vapor en fase líquida al calentar la inclusión. A partir de aquí la inclusión evoluciona a lo largo de una isocora siguiendo una línea recta; esta temperatura de cambio de fase representa la temperatura mínima de atrapamiento de la inclusión y, por tanto, de formación del cristal.

Temperatura de atrapamiento (T_a): es la temperatura a la que una inclusión fue atrapada; en la práctica equivale a la temperatura de homogeneización más una corrección de temperatura debido al efecto de la presión.

Temperatura de decrepitación (T_d): es la temperatura a la que una inclusión explota debido al exceso de presión, perdiendo así parte de sus fluidos. En este caso las manipulaciones sobre la misma inclusión se vuelven irreproducibles.

Temperatura de fusión del hielo (T_{fh}): es la temperatura a la cual funde el último cristal de hielo, misma que se relaciona con la composición del fluido, ya que la podemos relacionar con la cantidad de sales disueltas en el mismo.

Temperatura crítica: es la temperatura a la que el líquido y vapor se comportan termodinámicamente de una misma manera, se relaciona con una densidad crítica.

Temperatura eutéctica (T_e): es la temperatura en la cual inicia la fusión de las fases congeladas de un sistema. Es característica de cada sistema químico; por ejemplo, la temperatura eutéctica

para el sistema H₂O-NaCl es de -20.8 °C, y para H₂O-KCl es de -10.6 °C.

Punto triple (Pt): representa la temperatura a la que coexisten las tres fases sólido-líquido-vapor. El punto triple del H₂O es 0.01 °C y el del CO₂ -56.6 °C.

Isocora: curva de igual densidad de un fluido (volumen constante).

Curva de punto de burbuja: es la curva de equilibrio entre la fase vapor y el líquido.

Curva de fusión: curva de equilibrio entre el líquido y el sólido.

Curva de sublimación: curva de equilibrio sólido-vapor.

Preparación de las muestras

El muestreo se presenta en la **figura 13**; las muestras para estudios petrológicos, de difracción de rayos X y mineragráficos están señaladas en las diferentes columnas estratigráficas. Un muestreo a detalle fue realizado para los estudios de inclusiones fluidas e isótopos de azufre que serán presentados posteriormente.

La sección pulida por ambos lados es la preparación que sirve de base para todos los análisis comprendidos en este estudio. La confección de estas secciones es manual y se sintetiza en las siguientes etapas:

- (1) Corte de un área de 10x10 cm de muestra que contenga minerales transparentes (p.e. dolomita).
- (2) Desbaste de una cara hasta dejarla plana con terminado de abrasivo número 1000.
- (3) Pulido con alúmina y sobre paño de nylon.

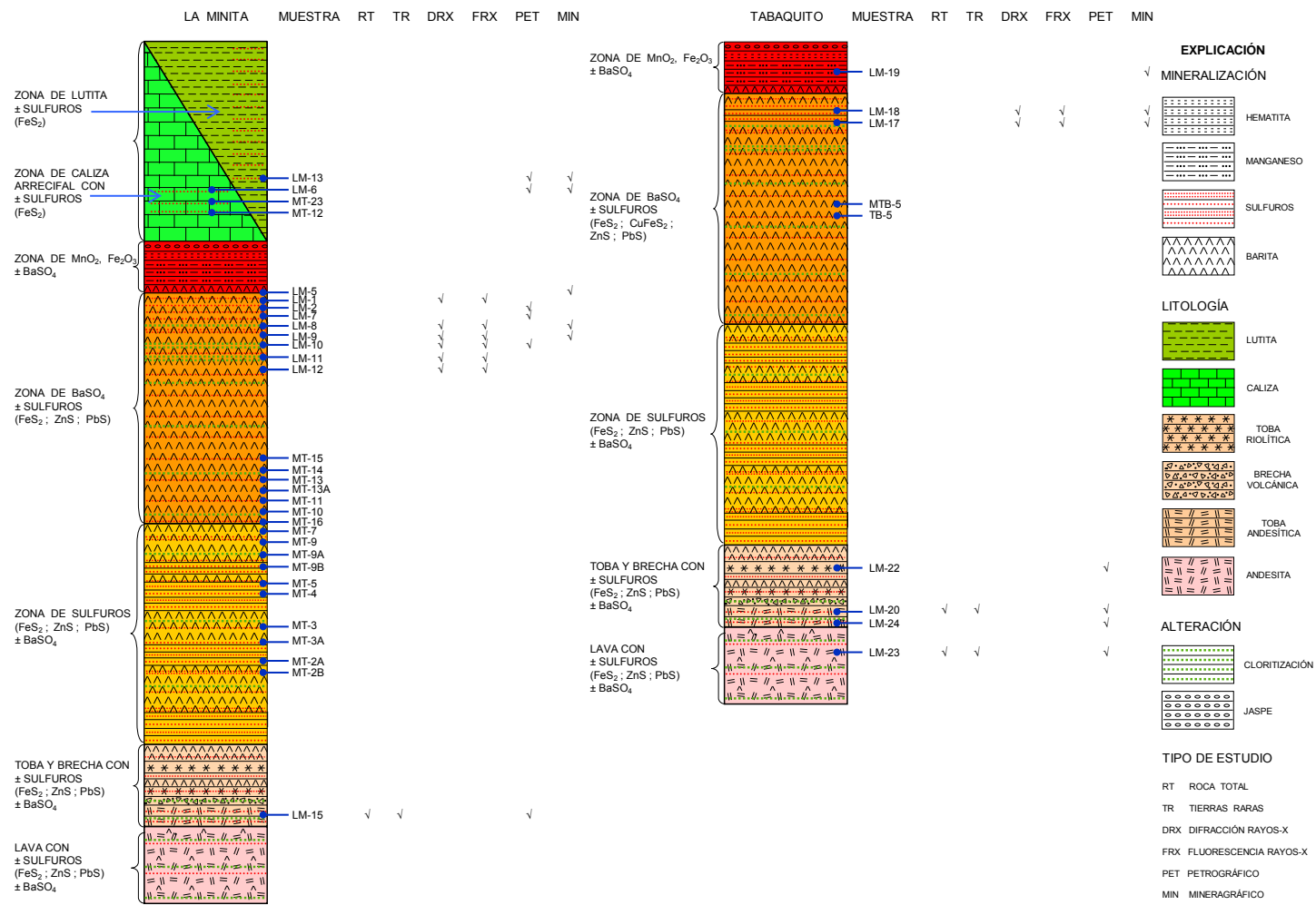


Figura 13. Columnas litológicas detalladas de los cuerpos mineralizados de La Minita y Tabaquito. Se indica ubicación de muestras colectadas.

- (4) Montaje de la muestra en un vidrio de 40x40 mm, con pegamento no epóxico y sobre la cara pulida.
- (5) Desbaste de la segunda cara, hasta lograr un espesor de aproximadamente 100 a 120 micras.
- (6) Pulido de la segunda cara.
- (7) Desmontaje y limpieza de la sección pulida usando acetona.

Petrografía de las inclusiones fluidas

Cuando se observan en un microscopio petrográfico, la mayoría de las inclusiones pueden reconocerse por presentar límites contrastantes que marcan el borde de la cavidad de la inclusión. Esto se debe a una diferencia significativa en el índice de refracción entre inclusiones fluidas y el mineral contenedor.

Los tamaños de la mayoría de las inclusiones varían de 5-10 micras. El objetivo de la petrografía de inclusiones fluidas es deducir el momento de entrapamiento relativo a la formación del mineral contenedor. Existen tres categorías según el origen de una inclusión: primaria, secundaria y seudosecundaria. Las inclusiones primarias se forman durante las etapas de crecimiento del mineral contenedor y representan los fluidos que le dieron origen, las secundarias se entrapan en fracturas formadas posteriormente a la formación del cristal, los fluidos entrapados no tienen relación con el origen del mineral. Finalmente, las inclusiones seudosecundaria son las que se atrapan en fracturas que se forman antes de que termine el crecimiento del cristal contenedor, por lo que están relacionadas con él genéticamente. Las inclusiones primarias son las de mayor importancia para los estudios microtermométricos, y se identifican relacionándolas a las zonas de crecimiento del cristal.

La temperatura de homogeneización (T_h) nos da una estimación de la temperatura de atrapamiento (T_t); sin embargo, la T_h es una estimación mínima de tal temperatura y rara vez representa la T_t real ($T_h = T_t$ solo cuando la inclusión fue atrapada en un sistema de fluidos inmiscibles o en ebullición, o a presiones cercanas a la atmosférica).

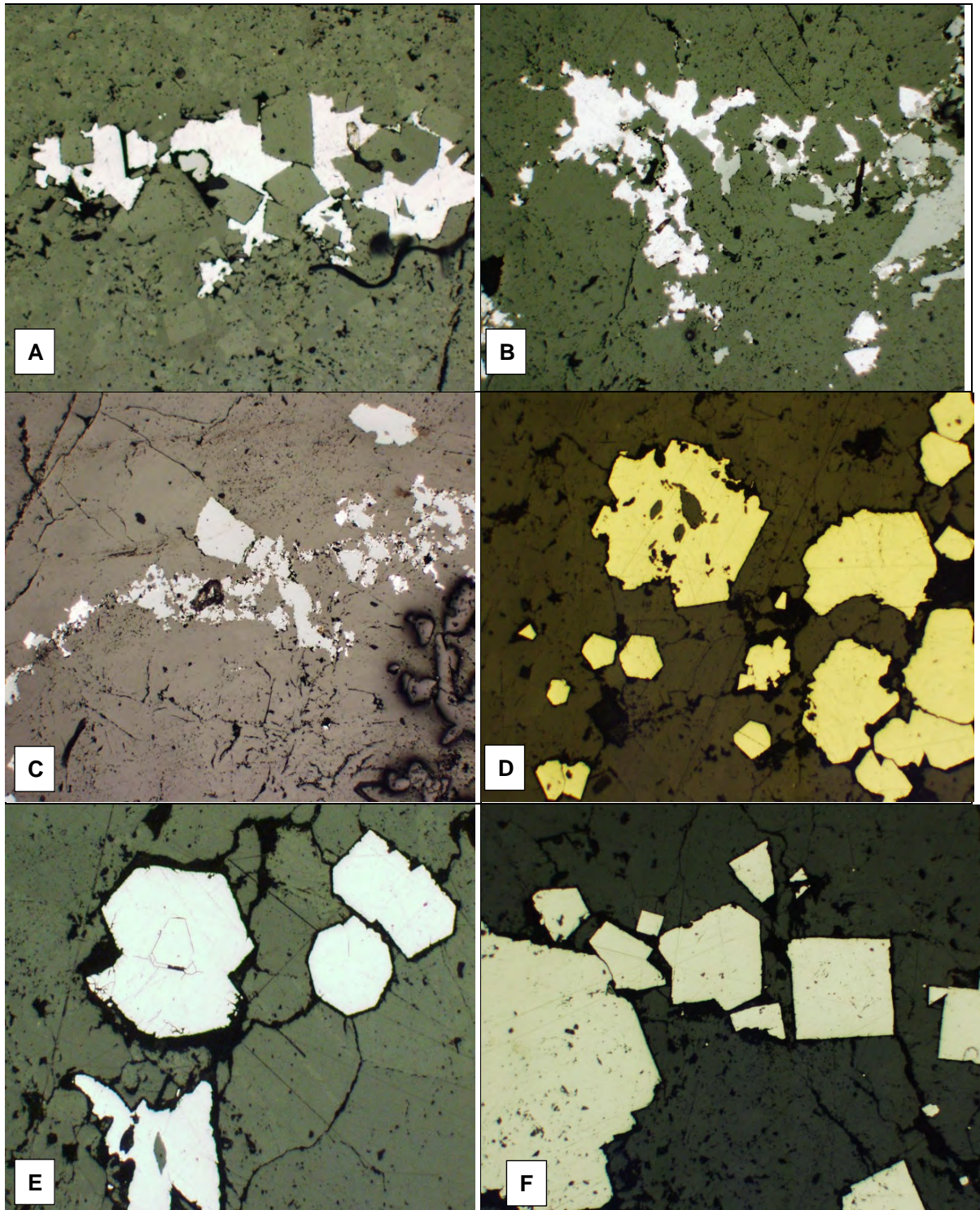


Figura 14. Fotomicrografías en luz reflejada que muestran la paragénesis de minerales opacos en la zona basal del manto de La Minita. Se observa: esfalerita (A), galena+esfalerita (B), esfalerita+pirita (C-D). LN 5x10.

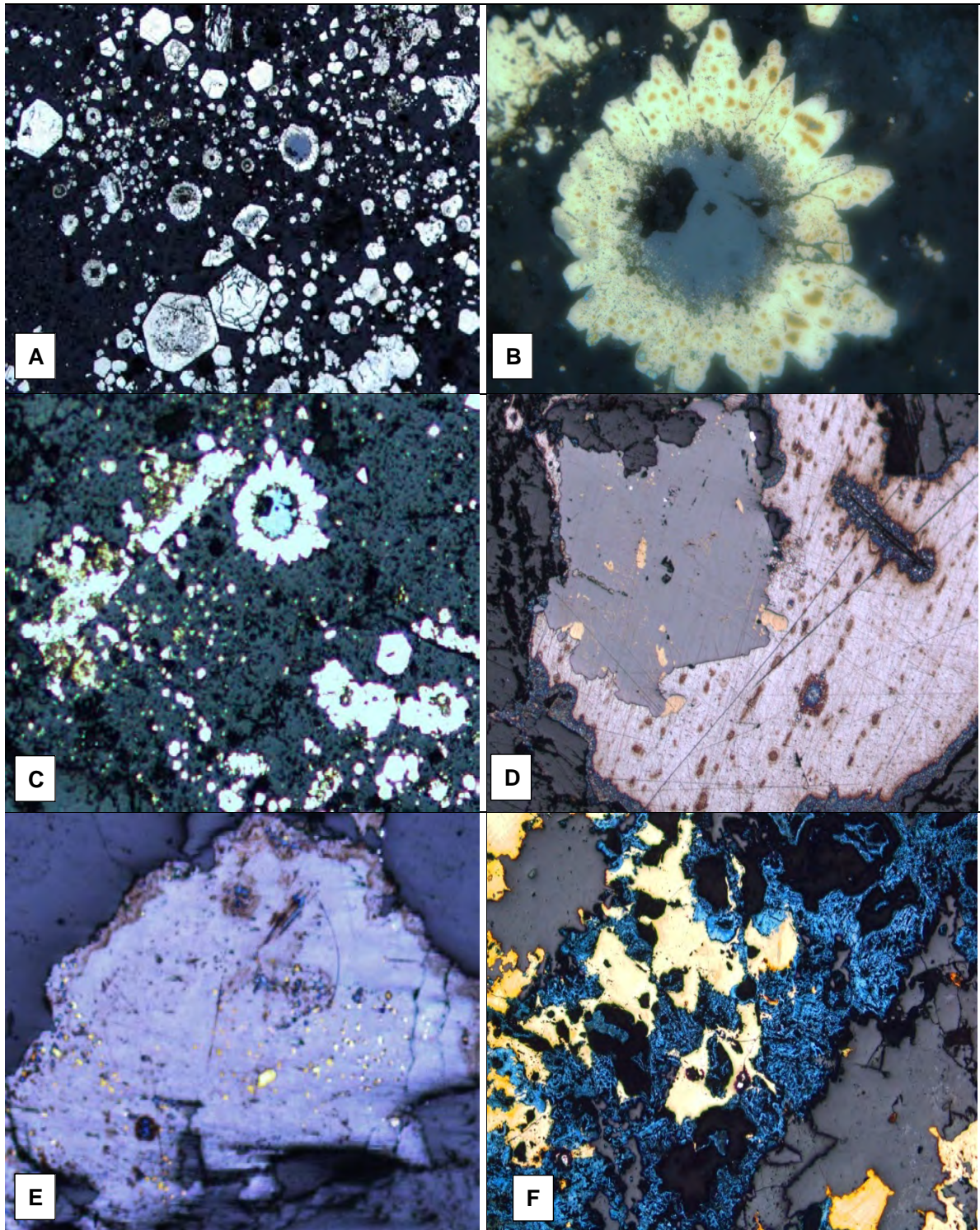


Figura 15. Fotomicrografía en luz reflejada que muestran las paragénesis de minerales opacos: Pirita en piritoesferas hexagonales y pentagonales(A), algunas piritoesferas contienen en su núcleo esfalerita (B-C); esfalerita con calcopirita en exsolución + galena (D); detalle de la relación esfalerita+calcopirita en exsolución (E) y calcopirita de color amarillo remplazada parcialmente por covelita de color azul (F).

Para la obtención de la T_t , se tiene que realizar una corrección por presión, cuya magnitud dependerá de la presión de homogeneización “ P_h ” ($P_h=P_t$ solo cuando la inclusión fue atrapada en un sistema de fluidos inmiscibles o en ebullición), de la presión de atrapamiento (P_t) y de la pendiente de la isocora ($\Delta P/\Delta T$); esto es la corrección por presión = $(P_t - P_h)/(\Delta P/\Delta T)$. La P_t se puede conocer mediante datos geológicos de campo relacionados al espesor de la cubierta existente en el momento de atrapamiento o a través de algún otro geobarómetro independiente, como el de la esfalerita (Scott y Barnes, 1971). De ser así, T_h medida puede ser corregida por presión para obtener de esta forma la T_t (Roedder, 1984). A fin de adquirir la pendiente de la isocora $\Delta P/\Delta T$, debemos conocer el punto de inicio de la misma sobre la “curva de burbuja”; dicho punto de inicio está indicado por la T_h medida, la cual nos proporciona además la “presión de curva de burbuja” (presión de vapor del fluido a T_h) (Shepperd, 1985). La estimación de la presión en el momento de atrapamiento de las inclusiones fluidas nos da entrada al entendimiento de su significado geológico y a la vez es un medio por el cual podemos hacer correcciones a T_h para obtener la temperatura verdadera de atrapamiento. Las máximas presiones ejercidas sobre un fluido son las provocadas por la presión litostática o hidrostática cuando existe ebullición en depósitos minerales continentales, sin embargo, en los SMV la columna siempre es hidrostática (agua de mar) debido a que la descarga mineral es en fondo marino.

Los métodos principales para la estimación de la presión de fluido partiendo de datos obtenidos de las inclusiones fluidas son: (1) La presión de vapor del fluido a T_h (presión mínima absoluta). (2) Isocoras del fluido usadas en conjunto con geotermómetros independientes (se puede usar la partición de elementos traza entre fases minerales coexistentes, asociaciones minerales y geotermómetros de isótopos estables (p.e., Word y Fraser, 1976; Shepherd, 1985). (3) Intersección de las isocoras de dos fluidos inmiscibles cuando estos coexisten. Cuando se tienen fluidos inmiscibles en la inclusión, pueden encontrarse inclusiones con predominio de uno u otro fluido; si este es el caso, se pueden calcular las isocoras de ambos fluidos y el punto en donde se cruzan está determinado por el par de temperatura y presión real de atrapamiento de las inclusiones. (4) Disolución de los minerales hijo (halita), especialmente en aquellos casos donde la temperatura de disolución es mayor que la temperatura de homogeneización (Shepherd, 1985; Diamond, 2003).

Fundamentos del estudio de inclusiones fluidas

Para estudiar las inclusiones fluidas es necesario tener en cuenta ciertos parámetros admitidos para que los resultados sean válidos. Estas condiciones son (Roedder y Bodnar, 1997):

(1) Que el fluido atrapado represente la solución a partir de la cual creció el mineral o al estado geológico que se considere.

(2) Que una vez atrapado el fluido, la cavidad de la inclusión permanezca hermética y químicamente inerte. En este caso, las características físico-químicas del fluido, como la composición, volumen y densidad, no se modifican, por lo que las inclusiones fluidas se comportan como cavidades de paredes rígidas, que actúan como pequeñísimos sistemas termodinámicos aislados del exterior.

En la práctica, la mayor garantía de que esto suceda consiste en comprobar que la inclusión recobra su estado inicial al volver a la temperatura ambiente. También hay que conocer las relaciones espacio-temporales entre el evento del atrapamiento y el proceso geológico de interés, y que los efectos de la presión sean insignificantes o conocidos.

No obstante, se debe tener en cuenta una serie de fenómenos que pueden presentarse en muchas inclusiones y que son contrarios a la completa validez de estas hipótesis, entre los que se destacan: (1) El atrapamiento de inclusiones en sistemas heterogéneos. Durante el crecimiento cristalino, el fluido puede llevar partículas en suspensión, que provienen de la rotura de la roca encajonante y del material que cristaliza al mismo tiempo. Estos sólidos aparecen en el interior de las inclusiones en cantidades y tamaños variables. (2) Otro factor a tener en cuenta es la posibilidad de que se produzca la captura simultánea de dos fases inmiscibles, p.e., “glóbulos” de petróleo o una fase rica en CO₂ en un líquido acuoso. Cuando el ambiente donde crece el cristal es un sistema heterogéneo con dos fluidos inmiscibles, pueden atraparse simultáneamente inclusiones de ambos.

Microtermometría

Del análisis microtermométrico en inclusiones fluidas se obtienen tres tipos fundamentales de información, temperatura eutéctica del sistema (T_e), temperatura de fusión (T_f) del último cristal de hielo dentro de la inclusión, y temperatura de homogeneización (T_h) de fases. Generalmente, en inclusiones fluidas acuosas se observan estos tres parámetros.

El análisis se realiza con la ayuda de un microscopio petrográfico de luz transmitida marca Olympus, de 1000 aumentos, al que se le ha adicionado una platina térmica que permite el calentamiento de los especímenes hasta los $+650^\circ\text{C}$, y un sistema de enfriamiento a base de nitrógeno líquido que baja la temperatura hasta cerca de -200°C .

El método consiste en provocar la solidificación (bajo observación microscópica) de las fases fluidas, mediante la disminución progresiva de la temperatura (hasta -200°C). El punto de solidificación de una sustancia es función de su contenido salino, por lo cual esta determinación permite el cálculo del porcentaje de sales disueltas en la fase acuosa en fluidos sub-saturados. La temperatura de fusión es la temperatura a la cual el último cristal de hielo en una inclusión previamente congelada desaparece. Por convención, la salinidad es calculada a partir de la T_f asumiendo que el fluido solo contiene agua y NaCl.

El análisis a altas temperaturas se fundamenta en homogeneizar las diferentes fases presentes a medida que se eleva la temperatura, así como en obtener información sobre la temperatura de decrepitación (explosión) de la inclusión. El proceso de calentamiento se efectúa exactamente sobre las mismas inclusiones que se analizaron a baja temperatura, y es indispensable este análisis antes de calentarlas, ya que existe la posibilidad de que se produzca una decrepitación, sobre todo cuando los fluidos son muy densos. La temperatura de homogeneización brinda información sobre la temperatura de formación del cristal, y las temperaturas de fusión sobre la salinidad del fluido. Los procesos de enfriamiento y calentamiento de las muestras se realizan a una velocidad lenta ($\sim 1^\circ\text{C}$

por minuto) a fin de permitir el equilibrio de las fases, y detectar ópticamente los fenómenos de fusión y homogeneización. Sabiendo que el rango de temperaturas de observación es de -200° a $+650^{\circ}$ C, éste es un método un proceso meticulouso y lento. Finalmente es importante mencionar que los datos de T_f y T_h obtenidos deben de corregirse usando una curva de calibración para el equipo, construida con estándares de puntos de fusión conocidos, con la finalidad de tener una base de referencia para el manejo de los resultados; cabe mencionar que los equipos modernos presentan directamente una auto corrección, como es el caso de la platina tipo Linkam.

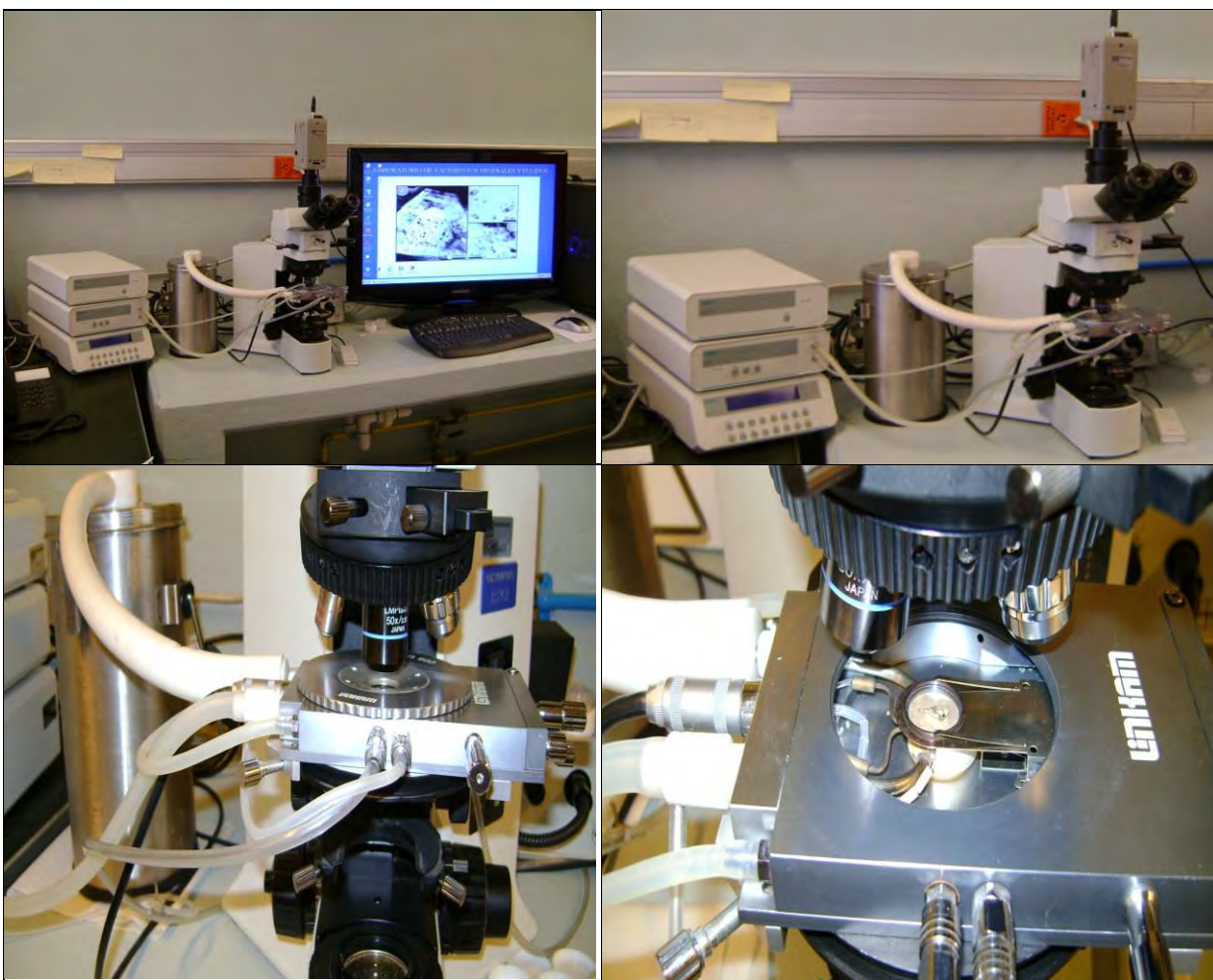


Figura 16. Equipo microtermométrico con platina calentadora-refrigeradora Linkam, consola de controles, depósito de nitrógeno líquido, microscopio Olympus BX51 con duplicador de aumentos y sistema de video, conectado a computadora y monitor. Laboratorio instalado en el Centro de Geociencias, Campus Juriquilla, UNAM).

Equipo

El equipo microtermométrico que se muestra en la **figura 16** consta de una platina calentadora-refrigeradora marca Linkam, un microscopio marca Olympus, una consola que sirve para medir y regular la temperatura, un fuente de luz fría de 150 W y un sistema de video. La platina está instalada sobre la del microscopio petrográfico Olympus. El rango de temperaturas que se pueden conseguir con esta platina es de -200° a $+650^{\circ}\text{C}$.

Proceso de enfriamiento

En éste proceso las inclusiones fluidas se congelan (por la circulación de nitrógeno líquido) y se procede a su recuperación hasta la temperatura ambiente, mediante el contacto del aire atmosférico con la platina. Generalmente la congelación se produce bruscamente, observándose una pérdida de transparencia en el contenido de la inclusión, la cual adquiere un aspecto escarchado.

Proceso de calentamiento

En este proceso la T_h es aquella en que dos fases distintas en una inclusión fluida dan lugar a una fase única. La T_h permite determinar fácilmente la densidad del líquido atrapado en la inclusión si el sistema químico es simple. Para ello es preciso conocer la naturaleza del fluido, disponer de datos necesarios (valores experimentales o ecuaciones de estado) para la construcción de las gráficas de presión-volumen-temperatura (PVT) correspondientes, y aceptar que la masa y el volumen de la inclusión no varía ni durante el enfriamiento geológico ni por el calentamiento en el laboratorio, ya que como se ha podido demostrar experimentalmente, algunas veces puede ocurrir.

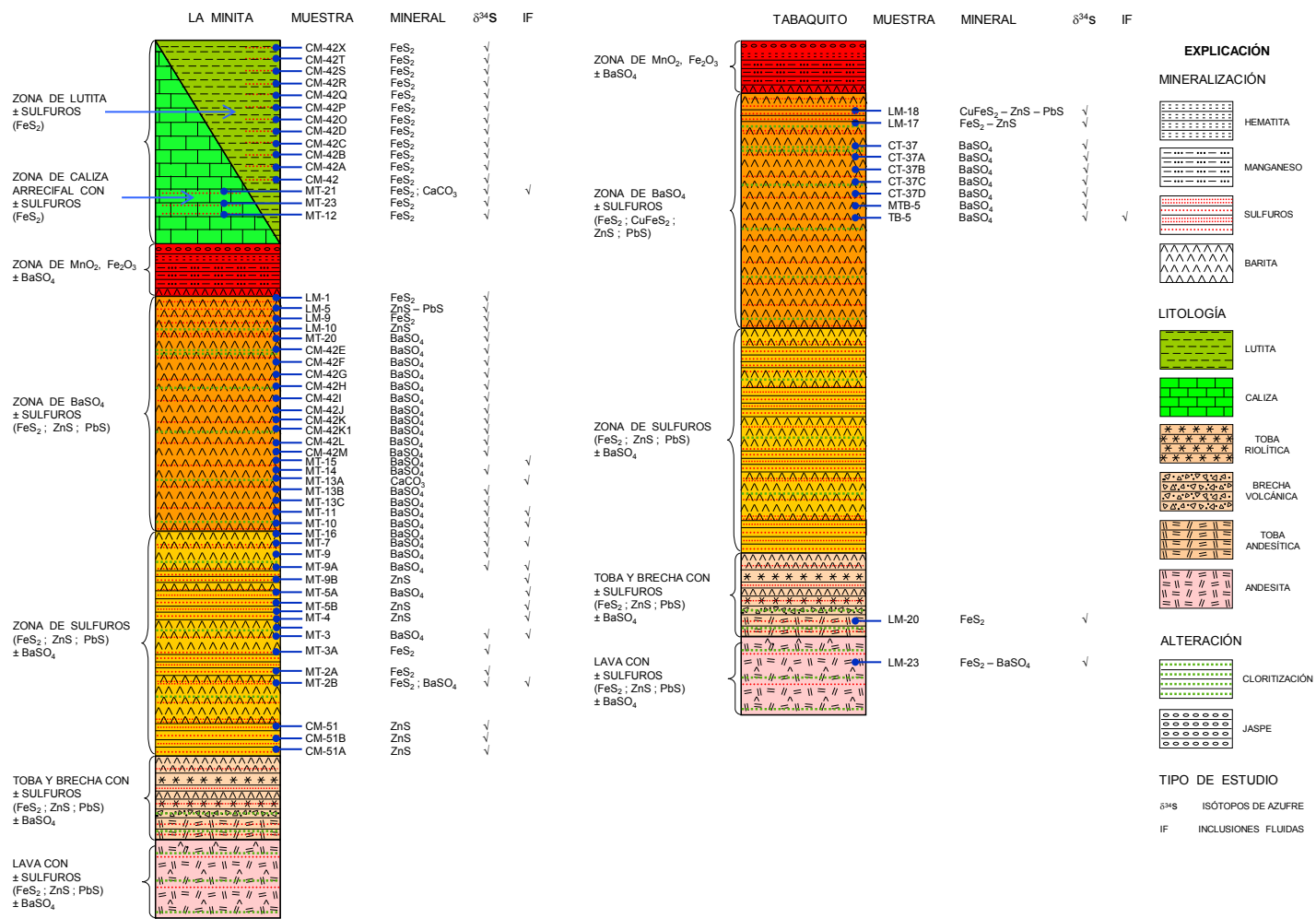


Figura 17. Columnas litológicas de los depósitos La Minita y Tabaquito con la ubicación de las muestras analizadas por isótopos de azufre ($\delta^{34}\text{S}$) e inclusiones fluidas (IF).

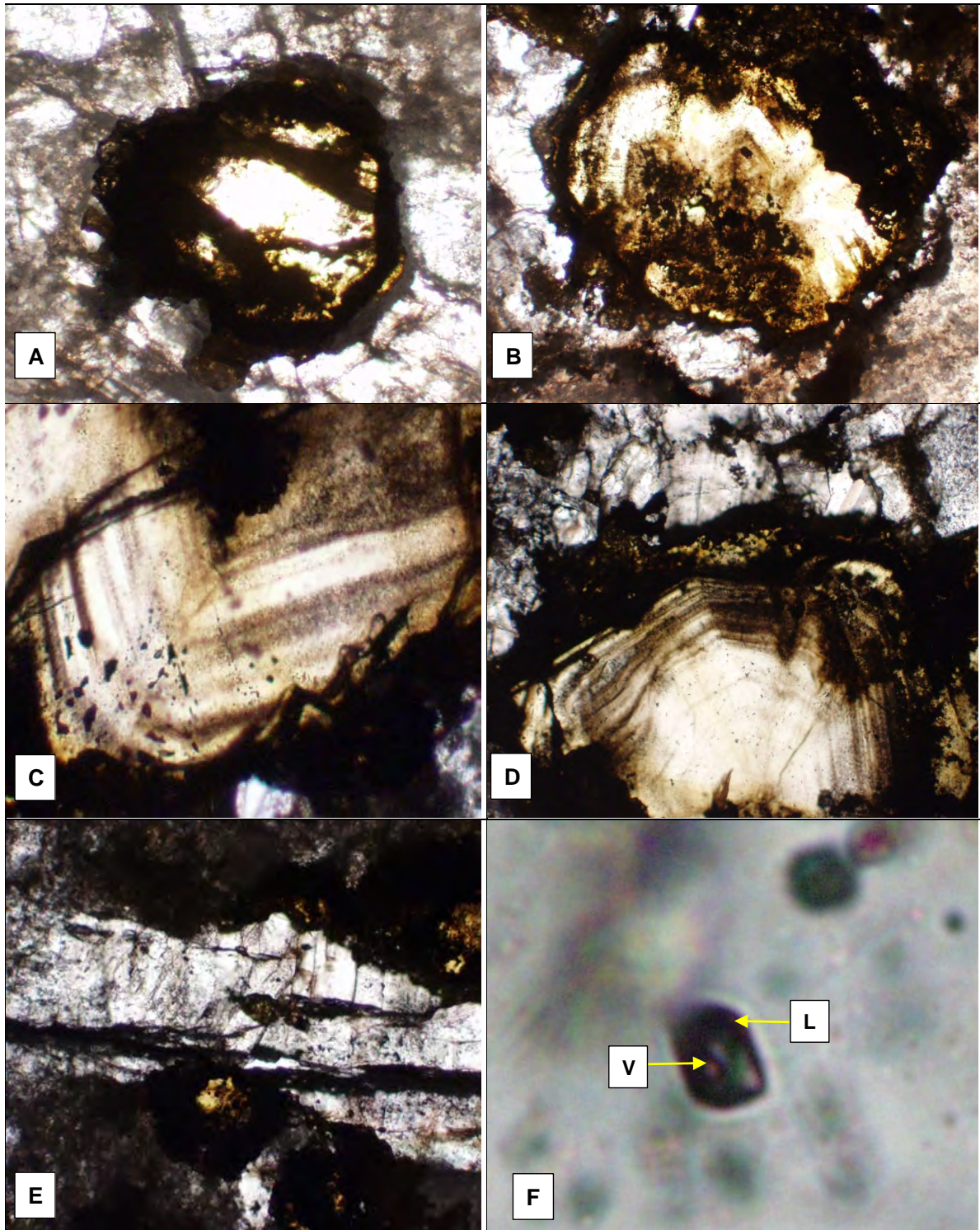


Figura 18. Fotomicrografías con luz transmitida que muestran: Agregados esferulíticos de esfalerita con zonas decrecimiento primario y distribución de inclusiones fluidas en las diferentes etapas de crecimiento, de ahí su carácter primario (A, B, D, E); algunas vetillas de barita cortan a cristales de esfalerita (C); (F) inclusión fluida con fase líquida (L) y fase vapor (V). Depósito La Minita. LN 20x10 y F 5 μ .

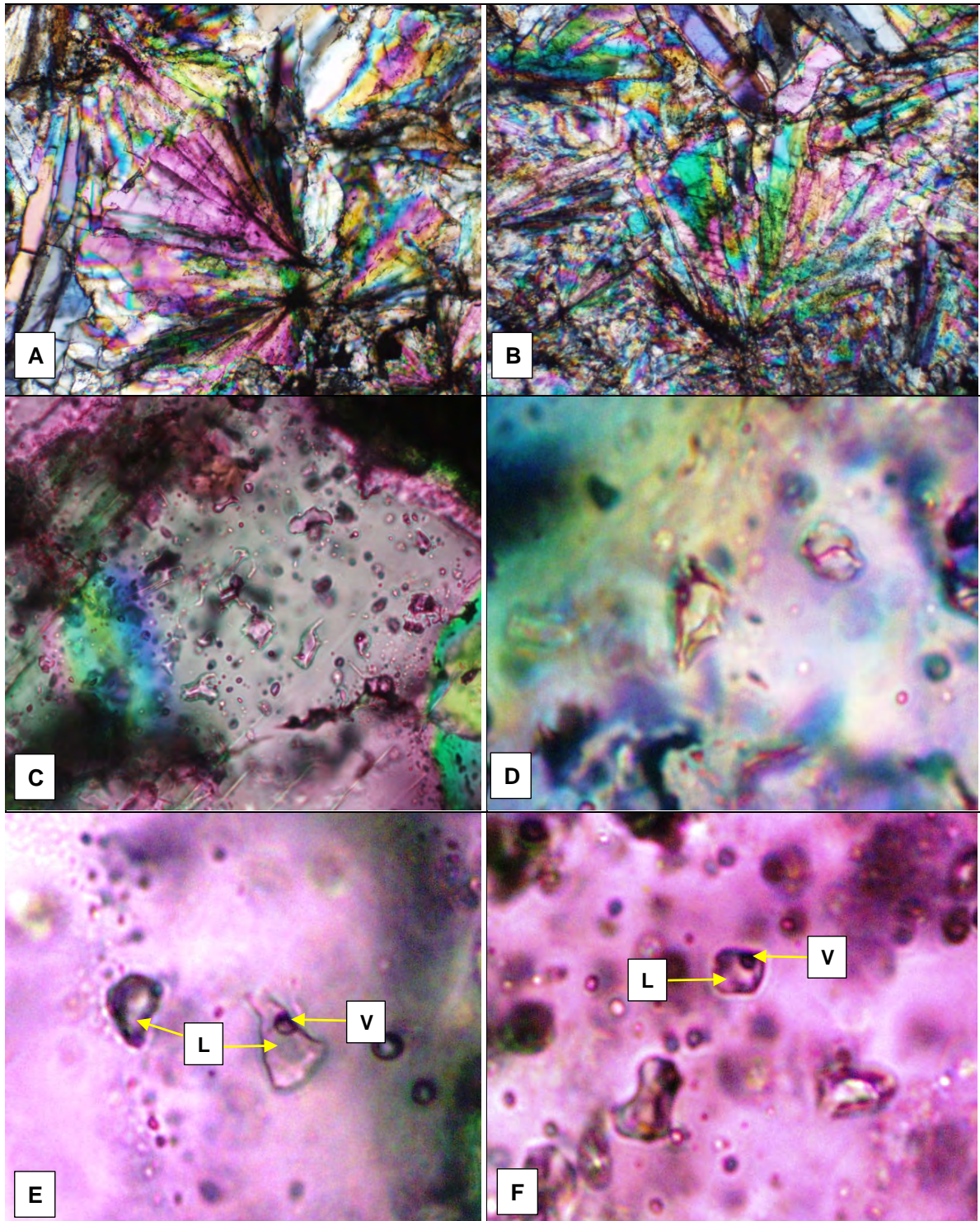


Figura 19. Fotomicrografías con luz transmitida que muestran: Cristales de barita en arreglo multiradial (A, B); inclusiones fluidas del tipo líquido+vapor (L+V) a líquido dominante dentro de la barita (C, D, E, F). A-B: LN 20x10 y C-F: 10 μ .

IV.2. Resultados de la microtermometría de inclusiones fluidas

En la **figura 17** se ilustra la ubicación de las muestras colectadas en los cuerpos mineralizados de La Minita y El Tabaquito, que se utilizaron para realizar los estudios de inclusiones fluidas (IF) y de isótopos de azufre. La mayor parte de las muestras corresponden al cuerpo de La Minita debido a que el cuerpo de El Tabaquito está menos expuesto. El mineral con mayor presencia es la barita y en menor cantidad de tiene calcita y esfalerita. Se presentan resultados solo de inclusiones fluidas primarias, relacionadas al crecimiento de las esferulitas de esfalerita como se muestra en la **figura 18** y de inclusiones fluidas aisladas dentro de la barita (**Figura 19**).

En todos los casos, las IF son del tipo líquido+vapor (L+V) a líquido dominante, son sub-saturadas, y representan las características de los fluido mineralizantes de la fase de sulfuros y de precipitación de los mantos de barita así como la fase final (calcita) dentro del arrecife que cubre los cuerpos de barita en La Minita.

Los resultados de microtermometría se muestran en la **tabla 1**. Los resultados detallados se tienen en el anexo.

La **figura 20** contiene gráficas que muestran el comportamiento de los valores de T_h contra T_{ff} por mineral. En la esfalerita se pueden distinguir tres grupos de fluidos, el primero más caliente presenta T_h de 197° a 201 °C, con T_{ff} de -4° a -3.9 °C, lo que corresponde a salinidades de 6.4% eq. peso NaCl, lo que es el doble de la salinidad promedio del agua de mar; el segundo presenta T_{ff} de -7.5° a -8 °C, lo que corresponde a una salinidad de 11 a 11.7% eq. peso NaCl; y el tercer grupo con T_{ff} de -11° a -13 °C, con una salinidad promedio de 16.4% eq. peso NaCl.

La barita presenta T_{ff} de -1.7° a -12.11 °C, lo que corresponde a un rango de salinidades de 2.9 a 16% eq. peso NaCl. Aquí la salinidad más baja corresponde prácticamente a la salinidad del agua de mar, y un valor persistente de T_{ff} de -3.9 °C (salinidad de 6.4% eq. peso NaCl), que es similar al observado en las esfaleritas, para la mayoría de las muestras, en este mineral de barita las T_h están en un rango de T_h de 135° a 225 °C.

Muestra	Yacimiento	Mineral	Tipo I. F.	Th (°C) (Rango)	Th (°C) (Promedio)	Tf (°C) (Rango)	Tf (°C) (Promedio)	% eq peso de NaCl (Rango)	% eq peso de NaCl (Promedio)	Conteos (n)	Presión (Bar)	Profundidad (m)
MT 2B	La Minita	BaSO ₄	P	228 - 231	229	-12.1 a -11.9	-12.00	15.86 - 16.05	15.96	7	25	246
MT 3	La Minita	BaSO ₄	P	208 - 230	219	-12.1 a -11.0	-11.60	14.97 - 16.05	15.57	31	21	202
MT 5A	La Minita	BaSO ₄	P	157 - 206	185	-3.9 a -3.1	-3.50	5.11 - 6.30	5.71	33	12.5	121
MT 7	La Minita	BaSO ₄	P	162 - 217	195	-3.6 a -3.0	-3.37	4.96 - 5.86	5.51	26	15.2	155
MT 9A	La Minita	BaSO ₄	P	143 - 165	155	-5.0 a -3.7	-4.04	6.01 - 7.86	6.50	27	5.5	50
MT 10	La Minita	BaSO ₄	P	150 - 210	181	-4.1 a -3.7	-3.96	6.01 - 6.59	6.39	27	9.6	90
MT 11	La Minita	BaSO ₄	P	145 - 167	157	-6.8 a -5.2	-5.76	8.14 - 10.24	8.89	27	6	55
MT 15	La Minita	BaSO ₄	P	124 - 132	128	-3.9 a -2.3	-3.42	3.87 - 6.30	5.58	23	3	17
TB 5	Tabaquito	BaSO ₄	P	109 - 130	122	-2.5 a -1.7	-2.38	2.90 - 4.18	3.99	22	2.5	11
MT 13A	La Minita	CaCO ₃	P	144 - 178	159	-3.7 a -3.1	-3.39	5.11 - 6.01	5.54	25	6	63
MT 21	La Minita	CaCO ₃	P	134 - 157	143	-4.0 a -3.5	-3.74	5.71 - 6.45	6.07	40	4	35
MT 4	La Minita	ZnS	P	158 - 185	172	-13.0 a -11.0	-12.85	14.97 - 16.89	16.75	35	8	60
MT 5B	La Minita	ZnS	P	129 - 156	149	-8.0 a -7.5	-7.64	11.10 - 11.70	11.27	29	5	35
MT 9B	La Minita	ZnS	P	197 - 210	203	-4.1 a -3.8	-3.97	6.16 - 6.59	6.40	22	15	150

Th = Temperatura de homogeneización

Tf = Temperatura de fusión del hielo

P = Primaria

I. F. = Inclusión fluida

Tabla 1. Resumen estadístico de valores microtermométricos y salinidades de las especies minerales barita, calcita, esfalerita, de los yacimientos La Minita y Tabaquito

La calcita tardía presenta una T_{ff} de -3.37° a -4°C , lo que equivale a salinidades del orden de 5.4 a 6.4% eq. peso NaCl, valores igualmente observados en los dos minerales precedentes. El comportamiento anterior ha sido graficado con respecto a la posición que las muestras guardan con respecto a la profundidad de los cuerpos minerales, en la **figura 21**, se pueden apreciar los rangos de las temperaturas de fusión y de las temperaturas de homogeneización, se observan dos tendencias significativas : un enfriamiento que va de los 231° a 124°C y un cambio de las T_{ff} de -12° a -1.7°C , lo que se puede traducir en una progresiva disminución de la salinidad de los fluidos mineralizantes hasta llegar casi a la salinidad del agua de mar; sin embargo, en todos los casos la salinidad de los fluidos nunca fue menor a del agua de mar.

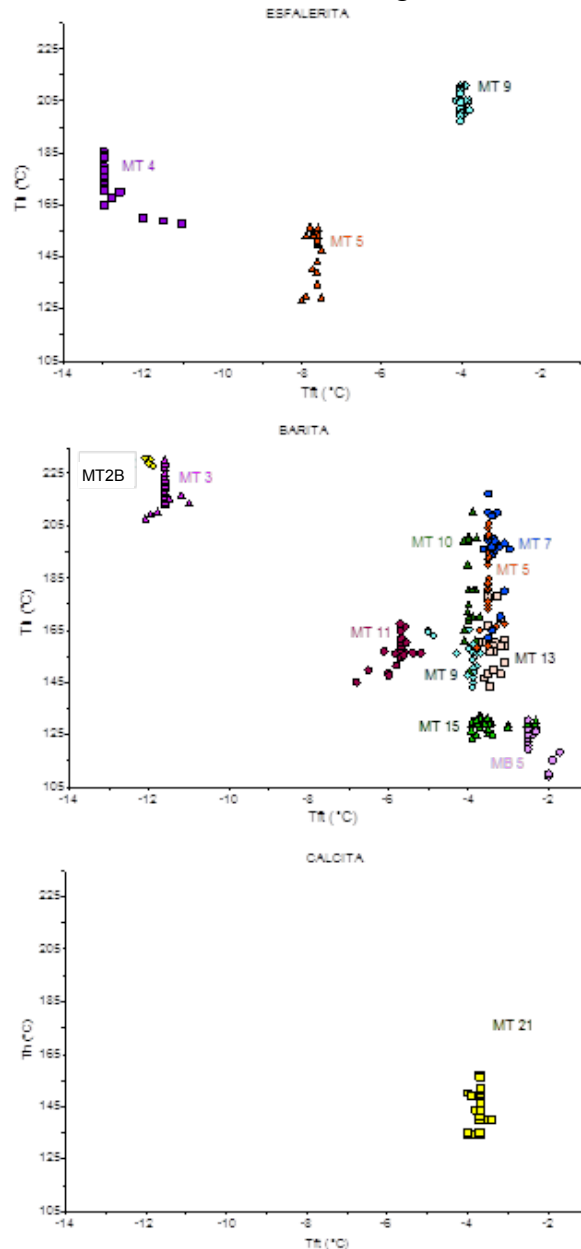


Figura 20. Comportamiento de las temperaturas de homogeneización (T_h) y temperaturas de fusión final (T_{ff}) del hielo, para los minerales esfalerita, barita y calcita.

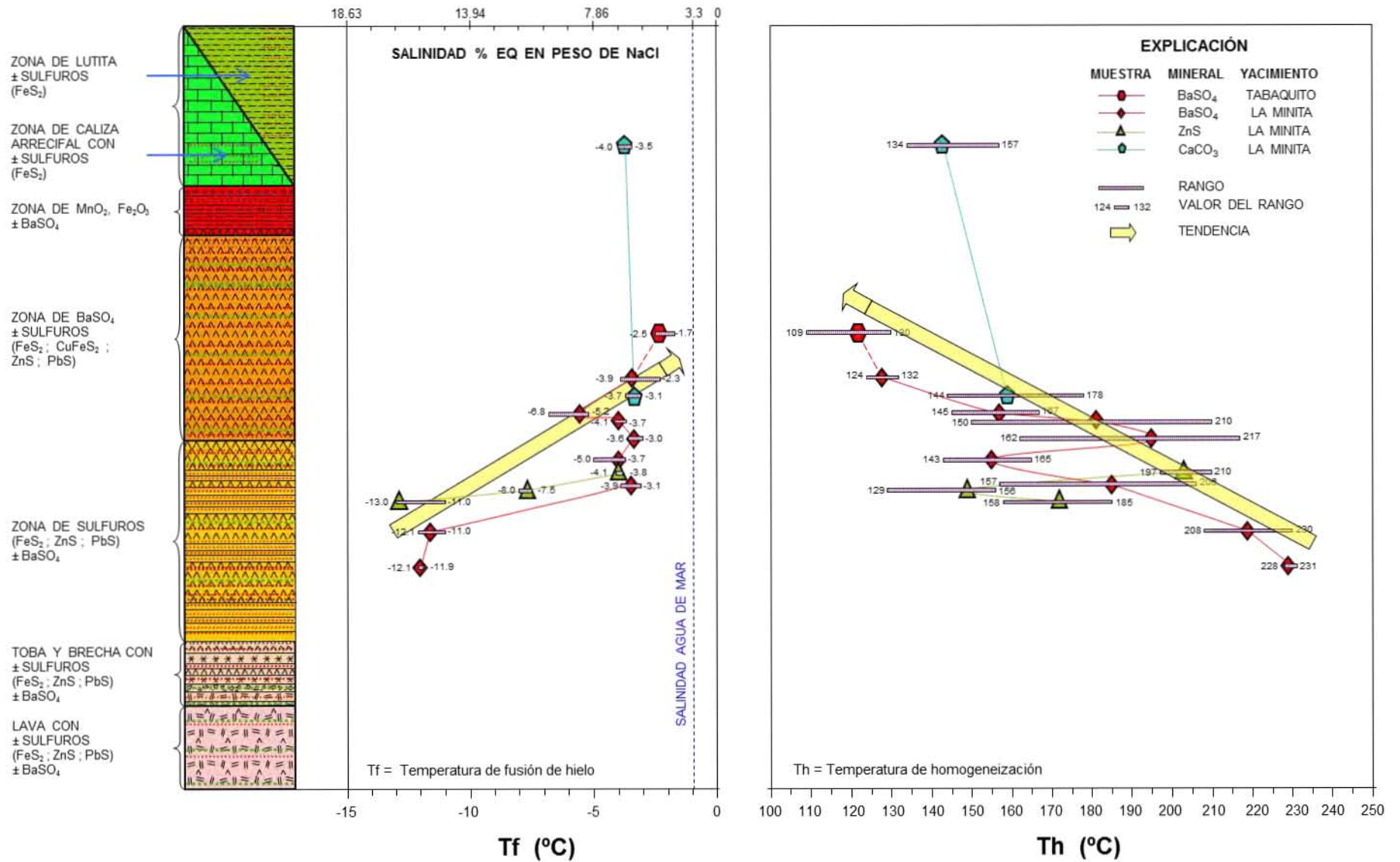


Figura 21. Temperatura de fusión (Tf) y de homogeneización (Th) con respecto a la profundidad del cuerpo mineral.

V. ESTUDIO DE ISÓTOPOS ESTABLES $\delta^{34}\text{S}$

V.1. Teoría sobre los isótopos estables

El estudio sistemático de las concentraciones de los distintos isótopos estables de ciertos elementos abundantes en la naturaleza, ha permitido conocer con mayor certeza numerosos procesos geológicos. Por tal razón la geoquímica de los isótopos estables se ha convertido en una disciplina complementaria indispensable, particularmente para lo que implica interacciones entre fluidos y rocas. La base de esta herramienta es comprender los mecanismos y magnitudes del fraccionamiento isotópico en ciertos procesos geológicos; los factores de fraccionamiento isotópico está en función de la temperatura, de varios parámetros geoquímicos y de los efectos cinéticos (Ohmoto, 1986).

Por ejemplo, las concentraciones de minerales se llevan a cabo por la intervención de varios procesos en la corteza, algunos de los cuales se relacionan a ambientes magmáticos o volcánicos, a actividad bacteriana en sedimentos marinos, por ejemplo. Además, las aguas meteóricas o marinas que circulan en la masa rocosa tienen un papel importante en estos procesos, ya que están enriquecidas en solutos metálicos, debido a las reacciones con las rocas y fluidos liberados durante la diagénesis y/o efectos de metamorfismo. También ciertos yacimientos minerales preexistentes pueden cambiar sus condiciones fisicoquímicas iniciales para adaptarse a las nuevas condiciones que el medio impone. Los procesos antes mencionado pueden ser “trazados” con la ayuda de estudios de geoquímica isotópica, y de esta manera se puede comprender mejor la génesis de los yacimientos minerales (Ohmoto, 1986).

Los isótopos son átomos de un elemento cuyos núcleos contienen el mismo número de protones (Z), pero distinto número de neutrones (N). Z y N sumados dan la masa atómica (A), que varía ligeramente entre los diferentes isótopos de un elemento. Todos los isótopos de un elemento ocupan los mismos lugares horizontales en la tabla periódica y poseen las mismas propiedades químicas. Existen al menos 260 isótopos entre naturales y estables (O, H) y sólo algunos de ellos son radiactivos.

Las características distintivas de los isótopos estables utilizados en estudios geoquímicos son (Faure, 1986): (1) Pertenecen a elementos con número atómico bajo. (2) Cuando mayor es la diferencia relativa de masas entre sus isótopos más información proporciona su estudio. (3) Los enlaces que forman son principalmente de carácter covalente. (4) Tienen más de un estado de oxidación. (5) Forman una amplia variedad de compuestos o son constituyentes importantes de los sólidos y fluidos existentes en la naturaleza. (6) La abundancia del isótopo raro debe ser lo suficientemente alta para permitir mediciones precisas. (7) Tienen una abundancia variable debido al fraccionamiento isotópico causado por procesos físicos, químicos y biológicos en la naturaleza.

La geoquímica de los isótopos estables estudia la variación existente en un compuesto entre el isótopo pesado y el ligero; por ejemplo, en los minerales de la clase de los sulfatos las relaciones principales son: D/H, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, y en los carbonatos: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

La composición isotópica de las sustancias se expresa en valores de delta (δ), como una variación “por mil” (‰) (en Seal et al., 2000), relativa a un material de referencia o estándar (p.e., *Viena Standar Mean Ocean Water*, *Pee-Dee-Belemnite*, *Canyon Diablo Troilite*; usualmente se representa por las iniciales V-SMOW, PDB, CDT, respectivamente). Usualmente, para el oxígeno son usados los dos primeros, mientras que para el carbono se emplea el PDB y para el azufre se utiliza el CDT.

La aplicación de la geoquímica de los isótopos estables en yacimientos minerales, particularmente de C, O y S, es útil para la localización de áreas favorables; concretamente es posible detectar las trazas de los flujos hidrotermales que han circulado a través de las rocas, lo que permite delimitar halos, anomalías o bien caracterizar las soluciones mineralizantes. Otra característica interesante de dichos isótopos, especialmente de los de O y de S, es la aplicación de la geotermometría y la determinación de condiciones de mineralización (Seal et al., 2000). El estudio de isótopos estables en sulfatos minerales nos auxilia para entender la historia de los sistemas geológicos y marinos, aprovechando el hecho de que todos los minerales de sulfatos pueden proporcionar datos isotópicos de S y O; además el yeso proporciona datos de isótopos de hidrógeno (Seal et al., 2000).

El azufre es representado con el símbolo S (Z=16), en la naturaleza existen varios isótopos de azufre (32, 33, 34, 35 y 36), cuyas abundancias son: $^{32}\text{S}=95.02\%$, $^{33}\text{S}=0.75\%$, $^{34}\text{S}=4.21\%$ y $^{36}\text{S}=0.02\%$. El Estándar que se usa en el S es *troilita* FeS del meteorito ferroso del Cañón del Diablo CDT=Canyon Diablo Troilite (Iron Meteorite), con una relación $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}=22.22$, la notación es $\delta^{34}\text{S}$. La concentración de S en rocas ígneas es muy parecida, la medición se realiza en forma de gas SO_2 . En general el cambio de las composiciones isotópicas de S, son posible debido a la reducción de sulfatos con SOH por medio de bacterias anaeróbicas enriquecidas en ^{32}S ; también puede darse por las reacciones de intercambio isotópico entre iones que contienen S, moléculas y sólidos provocan enriquecimiento en ^{34}S ; el enriquecimiento de sulfuros en sedimentos marinos recientes en ^{32}S , en comparación a sedimentos más viejos y el fraccionamiento isotópico de S por reducción de sulfato por bacterias fue posible después de 2.35 Ga.

La geoquímica de isótopos estables de S tiene gran importancia en el estudio de los depósitos minerales, ya que nos da información acerca del origen de los fluidos y de las condiciones fisicoquímicas involucradas en la formación de los mismos. Por consiguiente el estudio de los isótopos de azufre puede ser de gran ayuda para determinar el modelo genético de los depósitos minerales, factor de gran importancia tanto para su explotación como para la prospección en un área determinada.

Factor de fraccionamiento isotópico (α)

La distribución de los isótopos estables entre fases coexistentes A y B, se describe como el “factor de Fraccionamiento”,

α_{A-B} definido por:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}$$

Donde R es la relación entre el isótopo ligero y el pesado en la fase indicada por el subíndice.

Valor delta (δ)

Se define como valor δ a la relación:

$$\delta_X = (R_X - R_{std}) \times 10^3 / (R_{std})$$

Donde R_x es la relación entre el isótopo pesado y ligero en la sustancia problema, y R_{std} la misma relación en una sustancia patrón. Así, el resultado expresa la diferencia de relación isotópica respecto a un patrón y se representa en tanto por mil (‰).

Para comparar las δ entre dos sustancias coexistentes (A y B) utilizamos otro valor, el Δ_{A-B} , definido como la diferencia $\delta_A - \delta_B$.

Existe una relación entre α y δ . A partir de la definición de α , tenemos: $\alpha (A - B) - 1 = \frac{R_A}{R_B} - 1$

De la definición de δ tenemos:

$$\delta_A = (R_A - R_{std}) \times 10^3 / (R_{std}) \quad \delta_B = (R_B - R_{std}) \times 10^3 / (R_{std})$$

Entonces, $\alpha = 1 + \delta_A/1000 \cdot 1 + \delta_B/1000$

Aplicando logaritmos neperianos:

$\ln \alpha = \ln (1 + \delta_A/1000) - \ln (1 + \delta_B/1000) \approx \delta_A/1000 - \delta_B/1000$, dado que cuando

$X \rightarrow 0$, $\ln (1+X) \approx X$ y $1000 \ln 1.00X \approx X$.

Finalmente: $1000 \ln \alpha_{A-B} \approx \delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} = f(T)$

Mientras que $10^3 \ln \alpha$ es un valor correcto y tiene significado teórico, el valor Δ es una aproximación al mismo, válida cuando es inferior al 10 ‰

Fenómenos de fraccionamiento

Los principales fenómenos que producen fraccionamiento isotópico en la naturaleza son: (a) Las

reacciones de intercambio isotópico en el equilibrio, que provocan una redistribución de los isótopos de un elemento entre las distintas moléculas que lo contienen y en razón de las distintas energías involucradas. Cabe señalar que la energía interna de una molécula gaseosa consta de tres componentes ($E_i = E_T + E_R + E_{VIB}$), E_T = energía de traslación, E_R = energía de rotación, E_{VIB} = energía de vibración; mientras que en sólidos y líquidos, la energía interna de las moléculas (E_i) es aproximadamente igual a la energía de vibración (E_{VIB}), dado que las componentes de traslación y rotación son despreciables. (b) Los procesos de tipo cinético, que son aquellos asociados a procesos rápidos, incompletos o unidireccionales tales como la evaporación, difusión, reducciones bacterianas etc.; la velocidad de la reacción depende de las composiciones isotópicas de los reactivos. Incluye procesos físicos como evaporación, destilación y cristalización, y también los procesos biológicos de oxidación y reducción. La energía cinética media de una molécula es la misma para todos los gases ideales a una temperatura dada. Otra consecuencia es la posibilidad de que las moléculas isotópicamente ligeras puedan abandonar un sistema y dejarlo enriquecido en moléculas isotópicamente más pesada.

La magnitud del fraccionamiento isotópico se reduce hacia el valor en el equilibrio cuando la fase vapor se acerca a la saturación o a la presión de vapor de equilibrio, es decir, cuando la velocidad de transferencia de moléculas del estado líquido al gaseoso es igual a la del estado gaseoso al líquido. Cabe señalar que la condensación es un proceso mayoritariamente de equilibrio. Los procesos de evaporación-condensación son procesos físicos en los que el fraccionamiento isotópico puede ser explicado mediante modelos de destilación tipo Rayleigh. Los efectos isotópicos cinéticos derivados de las diferencias en estas energías de disociación pueden ser muy grandes; por lo regular estos efectos isotópicos concentran los isótopos ligeros en los productos de las reacciones y son importantes en procesos de baja temperatura.

Factores que influyen en la composición isotópica

Composición química: Las propiedades isotópicas de una sustancia dependen principalmente de la naturaleza de los enlaces químicos. En general, los enlaces con iones de alto potencial iónico y baja masa atómica, asociados a frecuencias de vibración altas, y tienden a incorporar el isótopo pesado.

Temperatura: A partir de la relación entre α y fraccionamiento (K), se ha visto que el fraccionamiento isotópico depende de la temperatura en el momento del equilibrio. Este concepto es la base de una de las aplicaciones más importantes de la geoquímica de isótopos estables: la geotermometría. Para aplicar esta metodología, se necesita conocer las ecuaciones (**Tabla 2**) que relacionan los fraccionamientos isotópicos con las temperaturas y minerales, además de asumir que se alcanzó el equilibrio isotópico entre las sustancias consideradas. Existen tres modos para calcular las constantes de equilibrio (y los fraccionamientos), en reacciones de intercambio isotópico, las cuales son: teóricos (mecánica estadística), experimentales y empíricos (calibraciones en datos analíticos).

Par mineral	Ecuación	T	Error (1)	Error (2)
Sulfatos-calcopirita	$T = 2.85x10^3$ $(\Delta \pm 1)^{1/2}$	>400°C	±25	±5
	$T = 2.30x10^3$ $(\Delta - 6 \pm 0.5)^{1/2}$	<350°C	±10	±5
Sulfatos-pirita	$T = 2.76x10^3$ $(\Delta \pm 1)^{1/2}$	>400°C	±25	±5
	$T = 2.16x10^3$ $(\Delta - 6 \pm 0.5)^{1/2}$	<350°C	±10	±5
Pirita-galena	$T = (1.01 \pm 0.04)x10^3$ $\Delta^{1/2}$		±25	±20
Esfalerita (Po)-galena	$T = (0.85 \pm 0.03)x10^3$ $\Delta^{1/2}$		±20	±25
Pirita-calcopirita	$T = (0.67 \pm 0.04)x10^3$ $\Delta^{1/2}$		±35	±40
Pirita-pirrotina (sph)	$T = (0.55 \pm 0.04)x10^3$ $\Delta^{1/2}$		±40	±55

Tabla 2. Pares minerales y sus ecuaciones respectivas que permiten calcular sus temperaturas de formación. Cortesía de Pura (2007).

Presión La presión tiene un efecto pequeño en los cambios relativos de volumen en las reacciones de intercambio isotópico, pero hay que considerar este factor debido a que a altas presiones y los ritmos de reacción son más rápidos.

Estándares del Isótopo de Azufre

Los estándares para el azufre más comunes son: azufre magmático y el derivado del agua marina (**Figura 22**). Los meteoritos de hierro cuya composición isotópica promedio de azufre es de $\delta^{34}\text{S} = 0.2 \pm 0.2 \text{ ‰}$ (Kaplan y Hilton, 1966), es muy semejante a los valores aportados por los basaltos primarios de Cordillera Meso-oceánica con $\delta^{34}\text{S} = 0.3 \pm 0.5 \text{ ‰}$ (Sakari et al., 1984).

Los procesos geoquímicos, especialmente la oxidación y reducción de los sulfuros, ocasionan un fuerte fraccionamiento en los isótopos de azufre. En el primer caso, se producen especies que son enriquecidas en ^{34}S en relación al material que les dio origen, en tanto que la reducción genera especies empobrecidas en ^{34}S .

Durante la movilización de los fluidos en una cuenca sedimentaria, el sulfato marino es reducido a otras formas de azufre mediante diferentes rutas, cada una de las cuales ocasiona un distinto fraccionamiento isotópico del azufre. La evaporación del agua marina puede provocar un incremento en las actividades del Ca y del SO_4 , de igual manera, la interacción agua marina-roca-sedimentos, coadyuva al incremento de la actividad del Ca; en cualesquiera de estos casos, se puede remover el sulfatos del agua marina y precipitar yeso, esto se aprecia en la ruta III de la **figura 22**. Por otro lado, la anhidrita precipita a partir de agua marina normal a temperaturas superiores a 150 °C (Ohmoto, 1986). A 25 °C , ambos sulfatos se enriquecen en cerca de 1.5 ‰ en ^{34}S en relación al ión sulfato (Thode y Monster, 1965). Mediante datos obtenidos en evaporitas marinas antiguas. Capolo *et al.*, (1980) sugieren que los valores del $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato marino ha variado entre 10 y 35 ‰ (promedio de 17 ‰) durante los últimos $1,800 \text{ Ma}$. La ruta II de la **figura 22** conduce a la formación de sulfuros biogénicos mediante la reducción bacteriana del azufre; de esta manera, en sedimentos con hierro, el H_2S o el HS^- reaccionan con este elemento y forma pirita. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros sedimentarios, generalmente son más bajos que los sulfatos en aguas marinas contemporáneas. El rango típico observado para $\Delta_{\text{SO}_4\text{-sulfuros}}$ es entre 15 a 60 ‰ con un promedio cercano a 40 ‰ (Ohmoto, 1986).

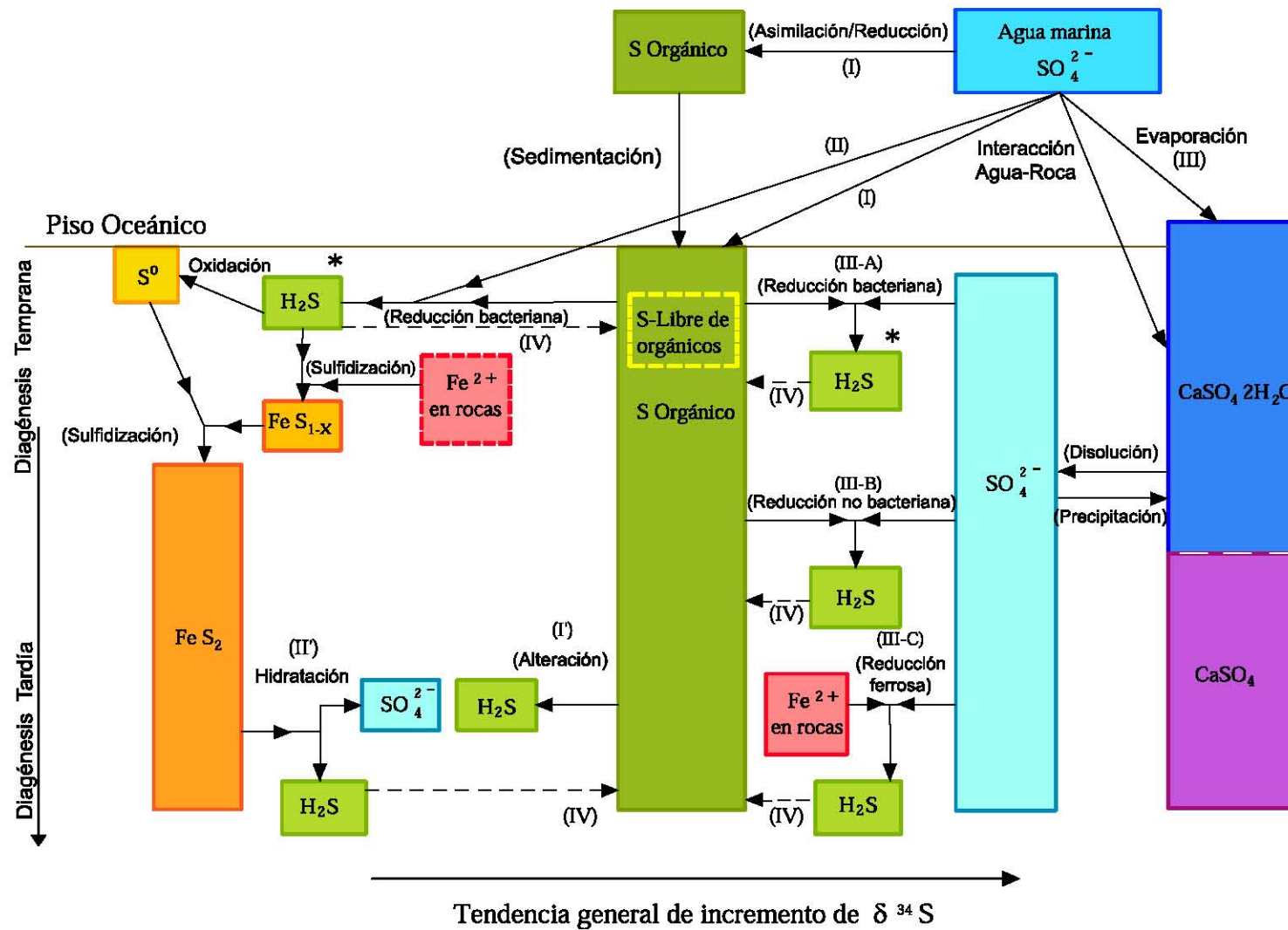


Figura 22. Fraccionamiento isotópico del azufre durante el reciclado del sulfato del agua marina. Modificado de Ohmoto (1986).

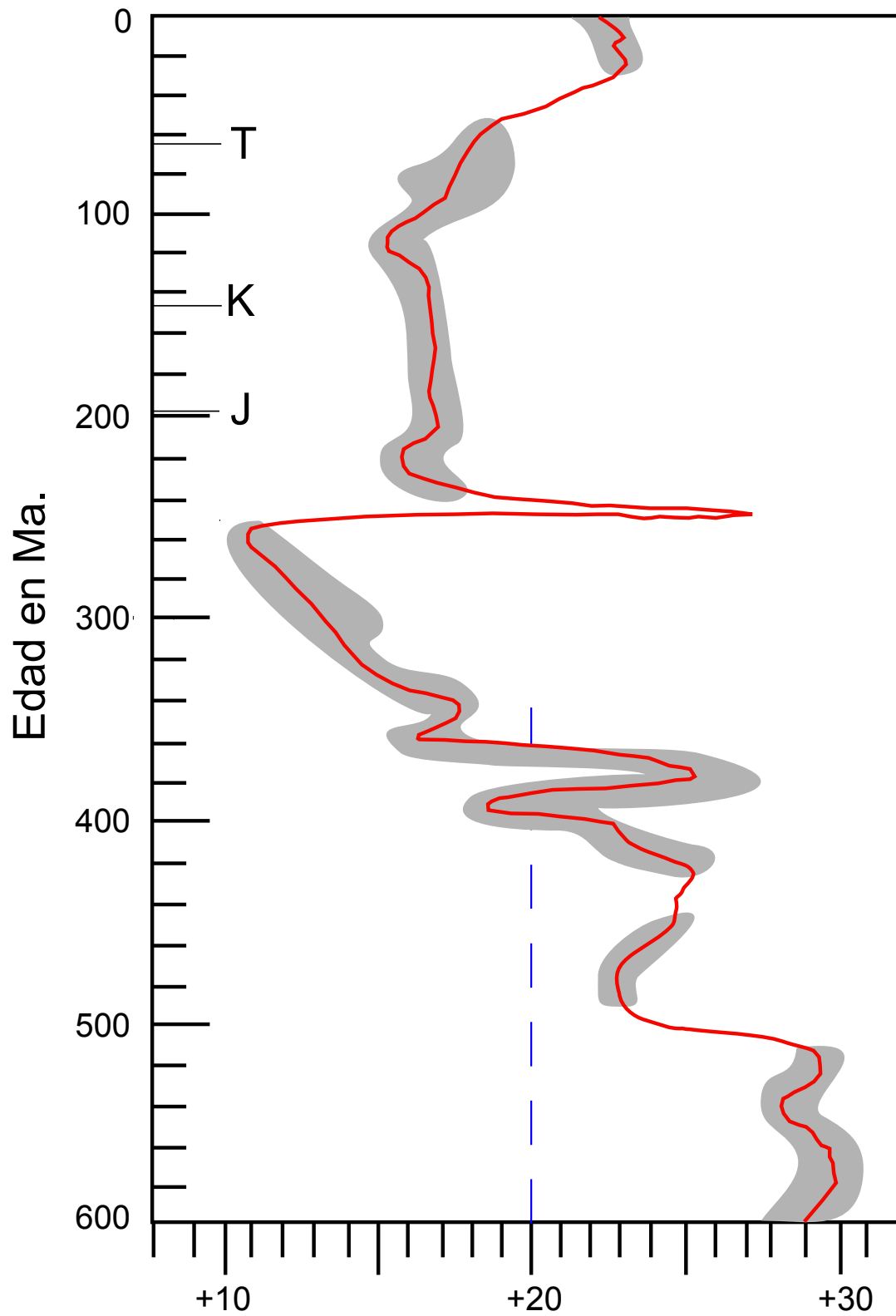


Figura 23. Curva de edad para $\delta^{34}\text{S}$ en sulfatos en equilibrio con agua marina. Las curvas están basadas en la composición isotópica de sulfatos de depósitos de evaporitas. Las zonas en gris muestran la incertidumbre en las curvas para diferentes intervalos de tiempo (Claypool et al., 1980).

El azufre “orgánico” definido por la ruta I de la **figura 22**, se debe en parte al contenido de este elemento como un constituyente menor de las proteínas de algunos organismos marinos como algas. Sin embargo, la materia orgánica soterrada e incluida en los sedimentos marinos, puede llegar a contener hasta 10% en peso de S (Dinur et al., 1980). La fuente de este azufre orgánico es probable que se halle en la reducción bacteriana del sulfato en el fluido de poro durante la diagénesis temprana de los sedimentos, donde se genera H_2S (o HS^- , dependiendo del pH-Eh) y este a su vez, forma azufre, según la ruta IV (**Figura 22**) (Ohmoto, 1986). El valor del $\delta^{34}S$ para el azufre orgánico será entre 1 a 10 ‰ más alto que la pirita coexistente (Thode, 1981; Dinur et al., 1980).

En la ruta II de la **figura 22**, el SO_4 se reduce a H_2S principalmente por bacterias, posteriormente el H_2S se puede transformar a azufre elemental lo que implica un proceso de oxidación. Durante la maduración de la materia orgánica, algo de azufre ligado orgánicamente puede ser liberado como H_2S (ruta I'). La ruta III-A indica que una reducción bacteriana de sulfato puede resultar en la formación de H_2S , mismo que al seguir la ruta IV produce azufre orgánico. El yeso y la anhidrita pueden ser disueltos y generar sulfato acuoso, que puede sufrir reducción térmica (rutas III-B y III-C) a temperaturas superiores a 175 °C (Orr, 1982; Seyfied y Janecky, 1983), o incluso a temperaturas ~80 °C (Powell y Mcqueen, 1984; Orr, 1974). Esta reducción es responsable de formar H_2S y, con una subsiguiente reducción bacteriana, producir azufre orgánico a través de la ruta IV. En vista de que el fraccionamiento entre los sulfatos minerales y el sulfato acuoso es mínimo, se puede deducir que la composición isotópica de estos minerales es muy próxima a la composición isotópica de los fluidos “padre”; esto es importante para la interpretación de las variaciones seculares en el ciclo del azufre oceánico global mediante el uso de la composición isotópica del azufre en evaporitas marinas, como un registro de la composición del sulfato marino antiguo, como se muestra en la **figura 23**.

El azufre está asociado a muchas sustancias en la corteza terrestre y a especies acuosas, por ejemplo: en los sulfatos y evaporitas, también es elemental en sales y campos magmáticos, así como en sulfuros (reducido) y como azufre nativo, concretamente en depósitos asociados a rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias.

V.2. Resultados de isótopos estables del azufre

Naturaleza de las muestras analizadas

Las muestras de sulfuros y sulfatos se colectaron de los principales mantos mineralizados. Los minerales analizados fueron pirita, calcopirita, esfalerita, galena y barita. Los resultados se integran en la **tabla 3**, y su ubicación se ilustra en la **figura 17**.

Metodología analítica

Los análisis isotópicos de azufre se han efectuado en los *Serveis Científico-Tècnics* de la Universidad de Barcelona, España. La previa separación de los minerales a analizar se ha realizado con la ayuda de tamices, pinzas y un imán, y la pureza de las muestras se ha verificado bajo el microscopio binocular. Los análisis se realizaron mediante un espectrómetro *Finnigan MAT Delta C* de flujo, con un analizador elemental acoplado TC-EA, de acuerdo al método de Giesemann et al. (1994). En este espectrómetro las muestras a analizar deben tener un contenido de azufre elemental entre 20 y 100 mg/g. Para ello se preparan muestras con un peso desde 0.15-0.20 mg, en el caso de pirita y hasta 0.40-0.60 mg, en el caso de la galena, las cuales se colocan en cápsulas de Sn y se aplastan formando una pequeña esfera que se introduce en el espectrómetro.

Los resultados se expresan como valores de $\delta^{34}\text{S}\text{‰}$ (**Tabla 3**), en relación al estándar de troilita del Cañón del Diablo (CDT). La precisión analítica está dentro del ± 0.1 a 1 ‰.

Los datos graficados en la **figura 24**, es de acuerdo a su posición en la columna de los cuerpos minerales, los más profundos acusan los valores de la segunda tendencia: $\delta^{34}\text{S} = +2 \pm 0.1 \text{‰}$, siendo principalmente en pirita y esfalerita; para la barita la tendencia es de $\delta^{34}\text{S} = +10$ a $+14 \pm 0.1 \text{‰}$, rango que está en concordancia con el sulfato del agua de mar para el Cretácico. Finalmente, los sulfuros terminales (pirita) del sistema hidrotermal presentan un $\delta^{34}\text{S}$ dentro del rango de 0 a $-18 \pm 0.1 \text{‰}$.

Muestra	Yacimiento	Isótopos Estables ($\delta^{34}\text{S}$ ‰)					Pares Minerales Isotópicos (°C)	
		Minerales					FeS ₂ - ZnS	ZnS - PbS
		FeS ₂	CuFeS ₂	ZnS	PbS	BaSO ₄		
CM-42X	La Minita	-13.9						
CM-42T	La Minita	-15.1						
CM-42S	La Minita	-13.9						
CM-42R	La Minita	-16.1						
CM-42Q	La Minita	-13.9						
CM-42P	La Minita	-15.5						
CM-42O	La Minita	-15.0						
CM-42D	La Minita	-14.7						
CM-42C	La Minita	-14.8						
CM-42B	La Minita	-13.9						
CM-42A	La Minita	-15.8						
CM-42	La Minita	-15.9						
MT-21	La Minita	-15.7						
MT-23	La Minita	-13.2						
MT-12	La Minita	-15.3						
LM-1	La Minita	-17.6						
	Promedio	-15.0						
LM-5	La Minita			0.8	-2.5			195 ± 17
LM-9	La Minita	2 *						
LM-10	La Minita			2.4				
MT-20	La Minita					21.0		
CM-42E	La Minita					17.1		
CM-42F	La Minita					16.6		
CM-42G	La Minita					15.7		
CM-42H	La Minita					16.8		
CM-42I	La Minita					15.5		
CM-42J	La Minita					16.8		
CM-42K	La Minita					16.4		
CM-42K1	La Minita					15.5		
CM-42L	La Minita					15.3		
CM-42M	La Minita					15.5		
MT-14	La Minita					15.4		
MT-13B	La Minita					16.9		
MT-13C	La Minita					15.1		
MT-11	La Minita					16.2		
MT-10	La Minita					15.9		
MT-16	La Minita					12.8		
MT-7	La Minita					15.7		
MT-9	La Minita					16.0		
MT-9A	La Minita					14.5		
MT-3	La Minita					15.2		
					Promedio	16.0		
MT-3A	La Minita	4.9 *						
MT-2A	La Minita	6.6 *						
MT-2B	La Minita	7.2 *						
CM-51	La Minita			1.0				
CM-51B	La Minita			1.2				
CM-51A	La Minita			1.0				
			Promedio	1.0				
LM-18	Tabaquito		1.5	2.6	-1.4			154 ± 15
LM-17	Tabaquito	1.0		-0.4			193.9 ± 34	
			Promedio	2.0				
CT-37	Tabaquito					17.1		
CT-37A	Tabaquito					16.9		
CT-37B	Tabaquito					16.6		
CT-37C	Tabaquito					16.7		
CT-37D	Tabaquito					16.8		
MTB-5	Tabaquito					14.6		
TB-5	Tabaquito					13.5		
					Promedio	16.0		
LM-20	Tabaquito	2.5						
LM-23	Tabaquito	3.7				7.6 *		
	Promedio	2.2						

Nota: (*) Valores no incluidos en promedio

Tabla 3. Resultados isotópicos de azufre y temperaturas a partir de pares minerales isotópicos (geotermómetro) de los yacimientos La Minita y Tabaquito.

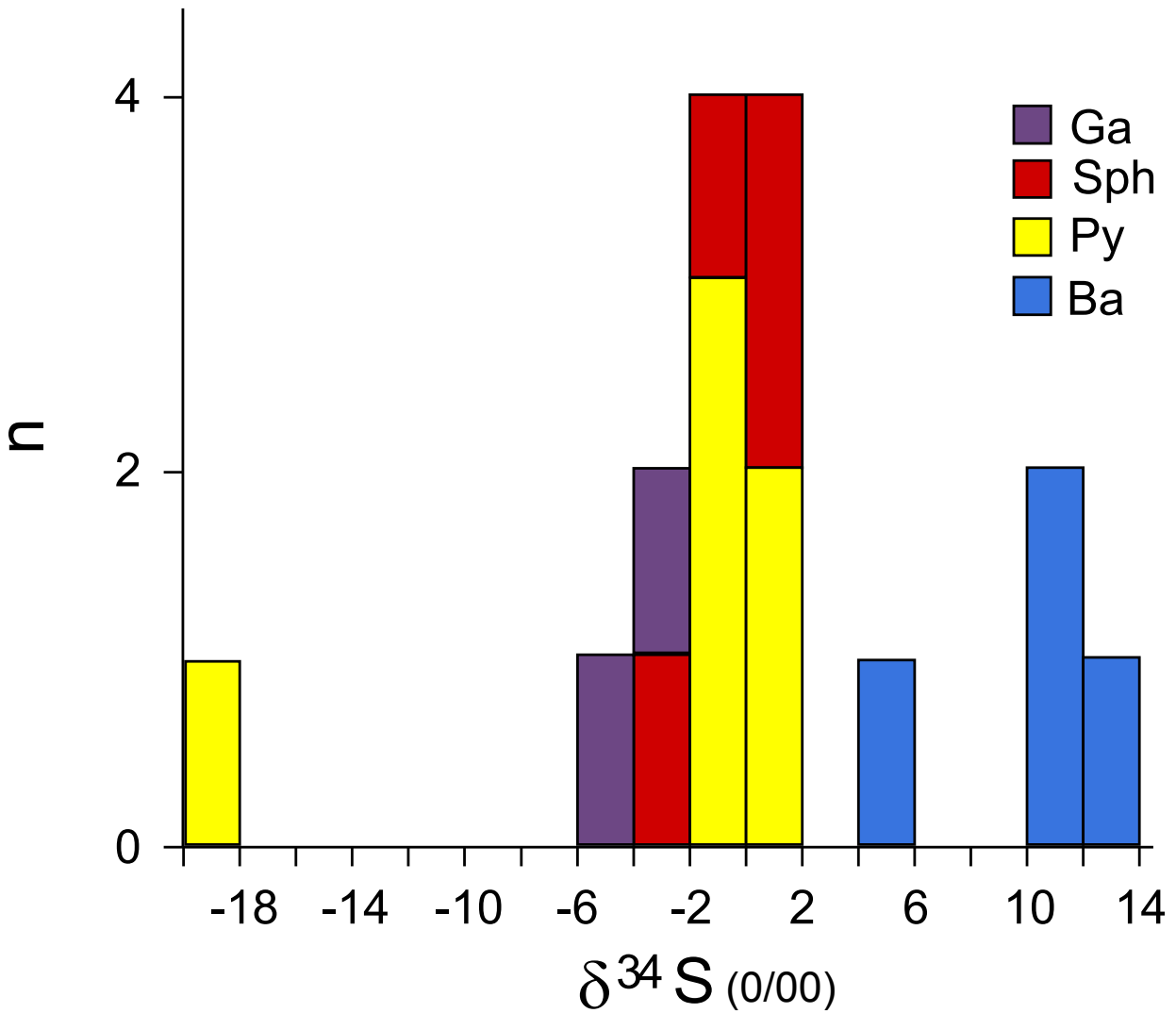


Figura 24. Histograma de valores $\delta^{34}\text{S}$ (‰) de muestras de La Minita. n = número de análisis, Ga = galena, Sph = esfalerita, Py = pirita, Ba = barita.

Aplicación del geotermómetro isotópico

En teoría, el factor de fraccionamiento isotópico depende de la temperatura, según la ecuación (Ohmoto y Rye, 1979)

:

$$10^3 \ln \alpha_b^a \approx \Delta_b^a \approx \frac{A \times 10^6}{T^2} + B$$

Dónde: A y B son constantes calculadas experimental o empíricamente

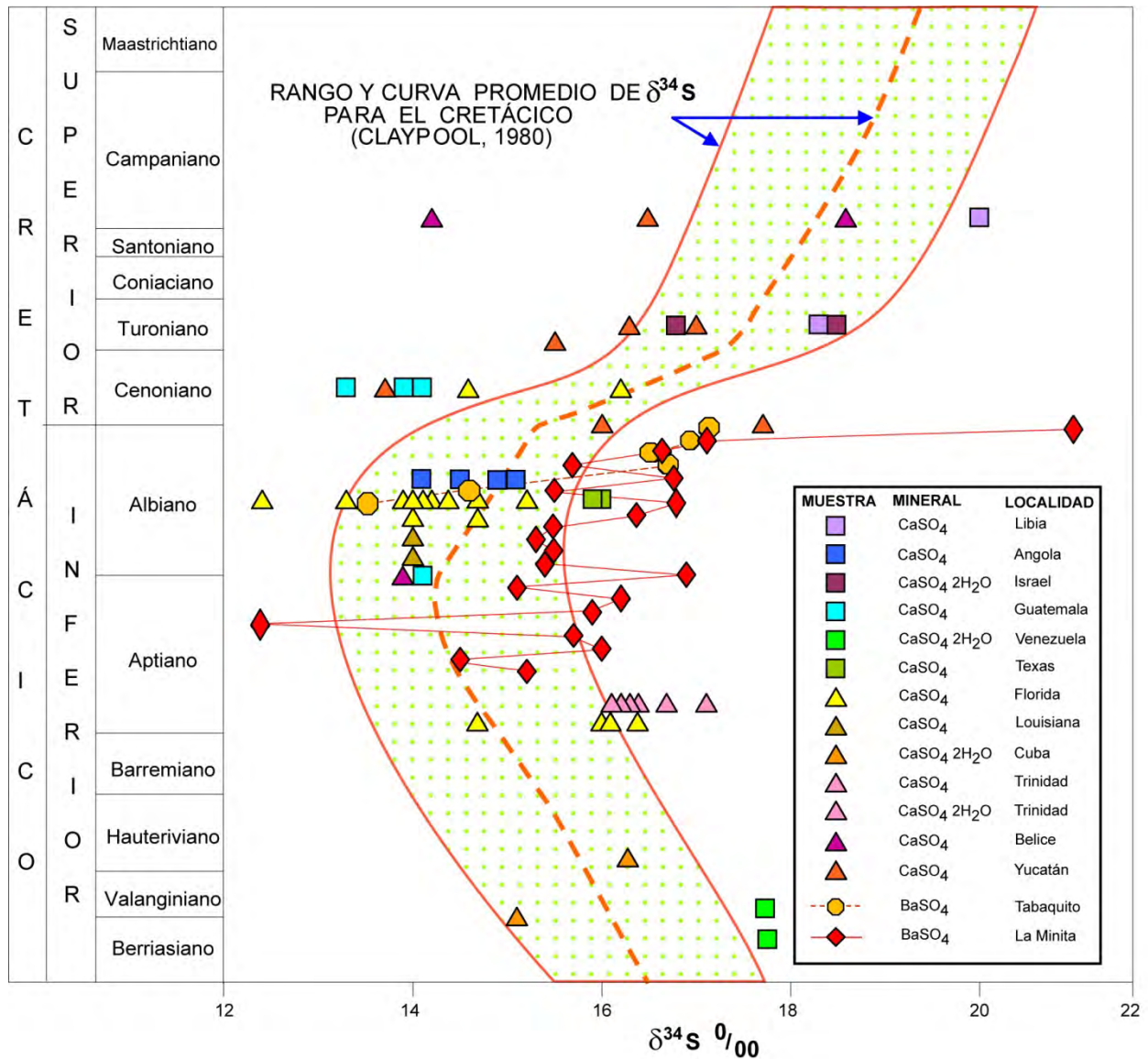


Figura 25. Comportamiento isotópico de azufre basado en datos de sulfatos del agua de mar del Cretácico obtenidos por Claypool (1980), y comparados con datos de muestras colectadas en diferentes niveles (profundidad) litológicos y estratigráficos de los yacimientos La Minita y Tabaquito.

Esta relación entre el fraccionamiento y la temperatura da lugar a una de las aplicaciones importantes de los isótopos estables de S: la geotermometría. Para que se pueda aplicar la geotermometría de isótopos de S se necesita que ambos minerales se hayan formado bajo condiciones de equilibrio. La geotermometría de isótopos de S se puede aplicar entre sulfuros y sulfatos o entre pares de sulfuros. Se conocen diversos pares minerales con los que podemos efectuar cálculos geotermométricos efectivos, principalmente: sulfatos-calcopirita, sulfatos-pirita, pirita-galena, esfalerita (o pirrotina)-galena, pirita-calcopirita, y pirita-pirrotina (o esfalerita).

A partir de los resultados de los análisis de isótopos de azufre en los sulfuros procedentes del yacimiento de La Minita, se han aplicado los geotermómetros en los pares de sulfuros donde se consideró que ambos minerales estaban en equilibrio a partir de las observaciones petrográficas; Estos fueron los pares: esfalerita-galena y esfalerita-pirita. Las temperaturas así determinadas varían de entre 154° y 195 °C (**Tabla 4**), que están dentro del rango de Th determinadas en los resultados de 14 estudios de IF para muestras de los yacimientos La Minita y Tabaquito cuyo rango es de 109° a 231 °C (**Tabla 1**).

Muestra	Yacimiento	Isótopos Estables ($\delta^{34}\text{S}$ ‰)					Pares Minerales Isotópicos (°C)	
		Minerales					FeS ₂ - ZnS	ZnS - PbS
		FeS ₂	CuFeS ₂	ZnS	PbS	BaSO ₄		
LM-5	La Minita			0.8	-2.5		195 ± 17	
LM-18	Tabaquito		1.5	2.6	-1.4		154 ± 15	
LM-17	Tabaquito	1.0		-0.4		193.9 ± 34		

Tabla 4. Resultados de isótopos estables $\delta^{34}\text{S}$ y pares isotópicos determinados en pirita-esfalerita y esfalerita-galena.

VI. INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN

La relación salinidad contra Th, que se presenta en la **figura 26**, muestra que los fluidos iniciales calientes a de 125° a 210 °C presentan una salinidad relativamente constante de entre 5 y 6.45% eq peso NaCl, siendo los fluidos que predominan casi en toda la fase de precipitación mineral. Los incrementos de salinidad observados, con valores de 10 a 16% eq. peso NaCl, pueden corresponder a procesos de ebullición intermitentes del sistema hidrotermal, ya que igualmente están acompañados de una pérdida de temperatura, como se observa al graficar los valores promedios de cada una de las muestras estudiadas con respecto a su profundidad (**Figura 27**). La observación anterior se ve confirmada al graficar en un diagrama la presión contra Th, así en la **figura 28** se observa una gradual pérdida de presión a medida que el sistema hidrotermal pierde temperatura e incrementa su salinidad. Esta información es coherente con el hecho de que la cima del yacimiento está cubierta por un arrecife mineralizado, el cual presenta las más bajas temperaturas y presiones (130 °C y 1 bar), concordantes con el rango de profundidad para el desarrollo de arrecifes que es comúnmente de 0 m hasta los 30 m de profundidad.

De acuerdo con Canet y Camprubí (2006), los mecanismos más comunes por los cuales las soluciones hidrotermales pueden alcanzar un estado de sobresaturación y así, producir la precipitación de la mineralización son: Cambios en la presión, temperatura y pH, aumento de la cantidad de especies sulfuradas reducidas en solución acuosa y de metales, y descenso en la concentración de aniones o grupos aniónicos complejantes. La precipitación pueden ser por evaporación, ebullición, efervescencia, mezcla de fluidos, enfriamiento conductivo, interacción agua/roca, o por la acción de microorganismos.

Es así que en la formación de un yacimiento mineral pueden intervenir más de uno de los mecanismos señalados. Por ejemplo en las **figuras 29 A y B** se muestran las fuentes posibles de elementos (marinos e hidrotermales) que pueden precipitar como minerales en los fondos marinos en yacimientos del tipo vulcanogénicos donde normalmente la precipitación se da por el contraste químico o de temperatura entre los fluidos hidrotermales ascendentes y el agua de mar, bien sea por mezcla de fluidos y/o enfriamiento conductivo o por sulfato-reducción bacteriana.

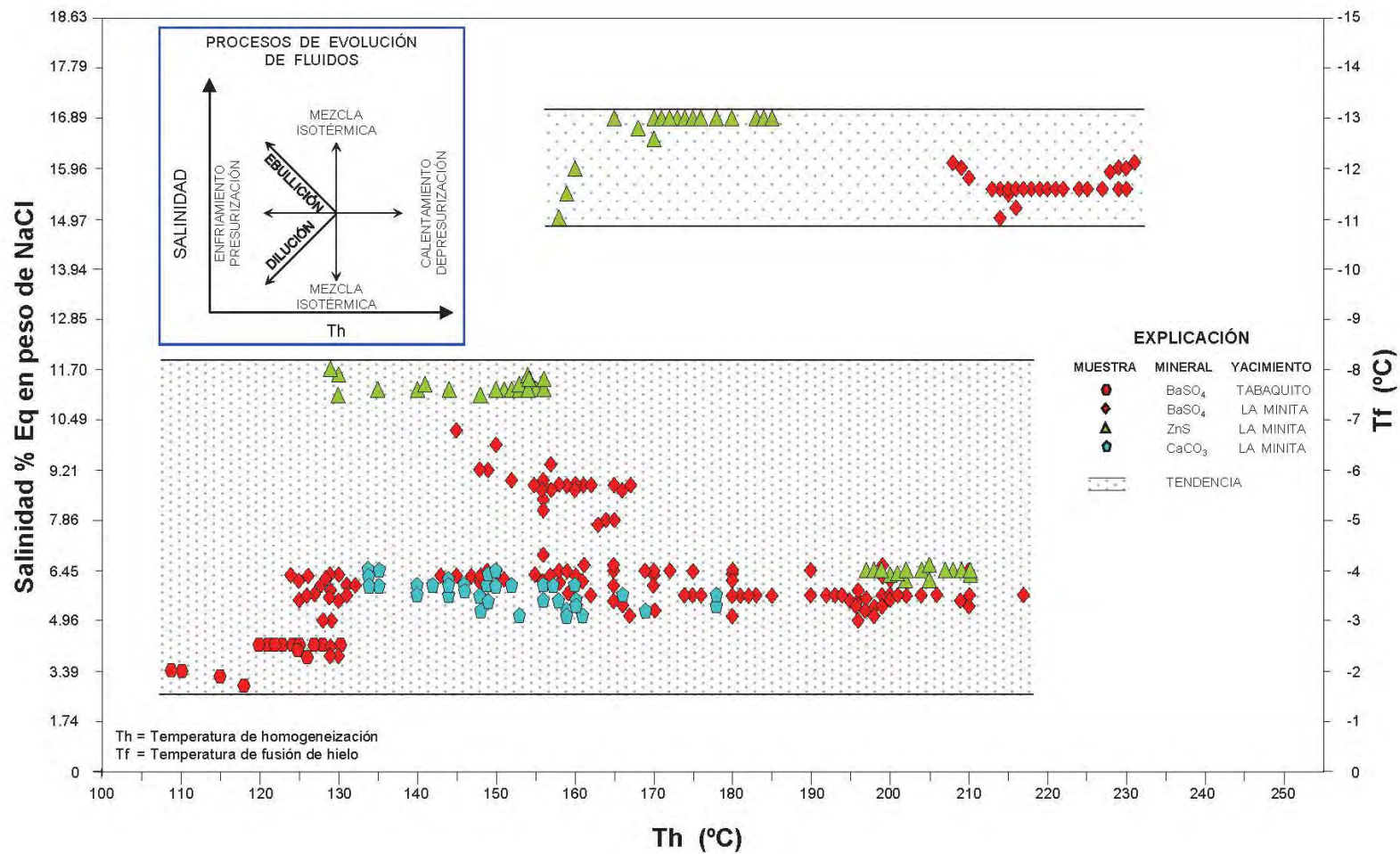


Figura 26. Diagrama de salinidad contra temperatura de homogeneización de los minerales analizados de los yacimientos La Minita y Tabaquito.

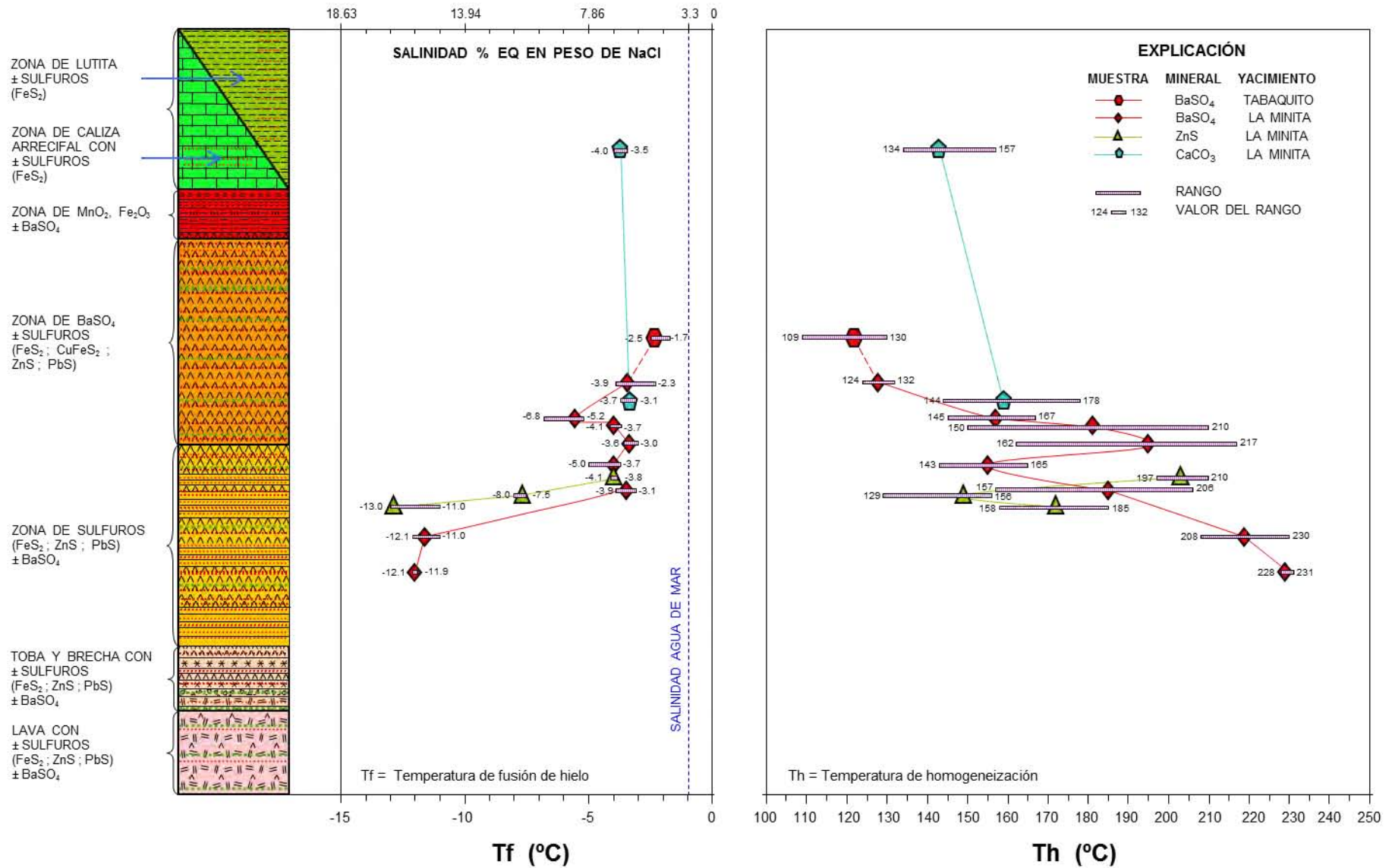


Figura 27. Gráficas de valores promedio y rangos de temperaturas de fusión de hielo (Tf) y homogeneización (Th), de las especies minerales barita, calcita y esfalerita, y su ubicación estratigráfica en los yacimientos La Minita y Tabaquito.

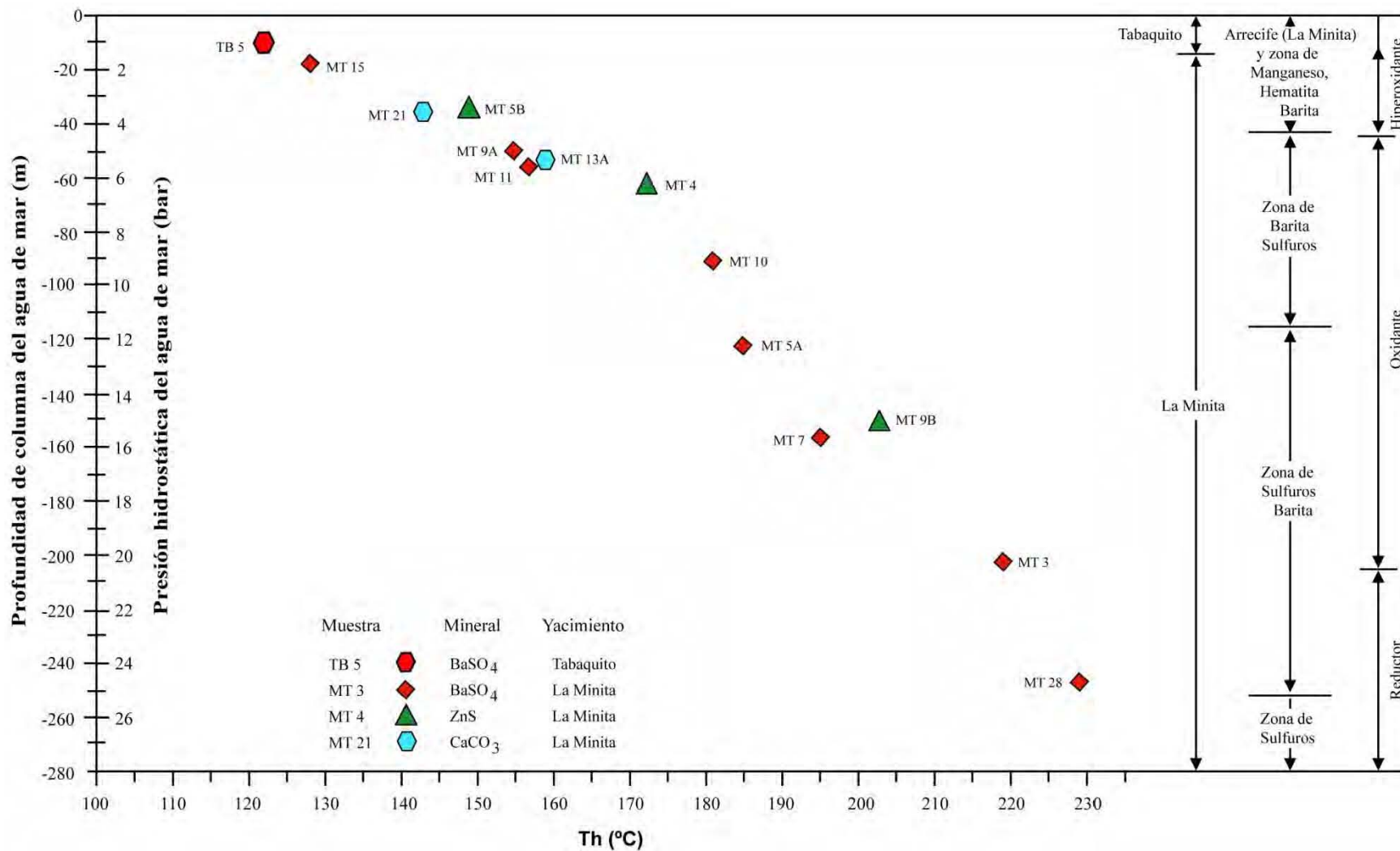


Figura 28. Comportamiento de valores promedio de muestras: Profundidad contra temperatura (Th) y presión contra temperatura (Th) obtenidos por microtermometría e interpretación de datos de los depósitos La Minita y Tabaquito.

Además de los puntos señalados anteriormente, los isótopos de azufre pueden proporcionar importante información sobre el origen de los compuestos sulfurados, así en la **figura 23** se muestran los principales rangos de los valores $\delta^{34}\text{S}$ en diferentes ambientes geológicos, en donde cabe destacar los valores señalados para el agua de mar y los valores de los sulfatos para las evaporitas. Una recopilación del comportamiento isotópico de azufre para los yacimientos del tipo SMV que se muestra en la **figura 30** y fue realizada por Ohmoto y Rye (1979). Para el caso de los sulfatos de agua de mar, estos fueron estudiados de manera detallada por Claypool et al. (1980), quienes generaron una curva de comportamiento isotópico en función del tiempo geológico (**Figura 25**).

En la **figura 29** se muestran posibles mecanismos del origen de los elementos metálicos y compuestos sulfurados para los yacimientos vulcanogénicos, entre ellos tres fuentes principales se destacan: sulfato del agua de mar, reducción del sulfato del agua de mar, y azufre magmático. Para el modelo Kuroko de SMV se postulan tres hipótesis principales: (1) Azufre de origen magmático del manto superior (Ishihara y Sasaki, 1978); (2) Origen marino del azufre *seawater hydrothermal system*; y (3) modelo *anhydrite buffer model*, propuestos por Ohmoto y Rye (1974), Kajiwara y Date (1971) y Ohmoto y Felder (1987). Para los dos últimos modelos se asume que el sulfato marino se fija bajo la forma de anhidrita.

Los sulfuros masivos asociados a formaciones vulcanosedimentarias constituyen un tipo de yacimiento muy homogéneo, ya que en general las menas descansan sobre el paquete volcánico, y los sulfuros y sulfatos generalmente están cubierto por capas de Fe+Mn, como es el caso de La Minita; los sulfuros a Cu+-Pb+-Zn contienen barita, $\pm\text{Ag}$ y Au. Sangster (1968) puso en evidencia que la composición isotópica de las menas era muy parecida al sulfato del agua de mar (a la época de formación de la menas), por lo que en general se ha considerado que esta correlación era la prueba de que el S vulcanogénico provenía de una reducción del sulfato de agua de mar (**Figura 30**), durante su circulación a través del paquete o formaciones volcánicas calientes y reductoras, y que simultáneamente el agua de mar lixiviaba los metales de las rocas volcánicas para precipitar posteriormente sobre la forma de sulfuros masivos.

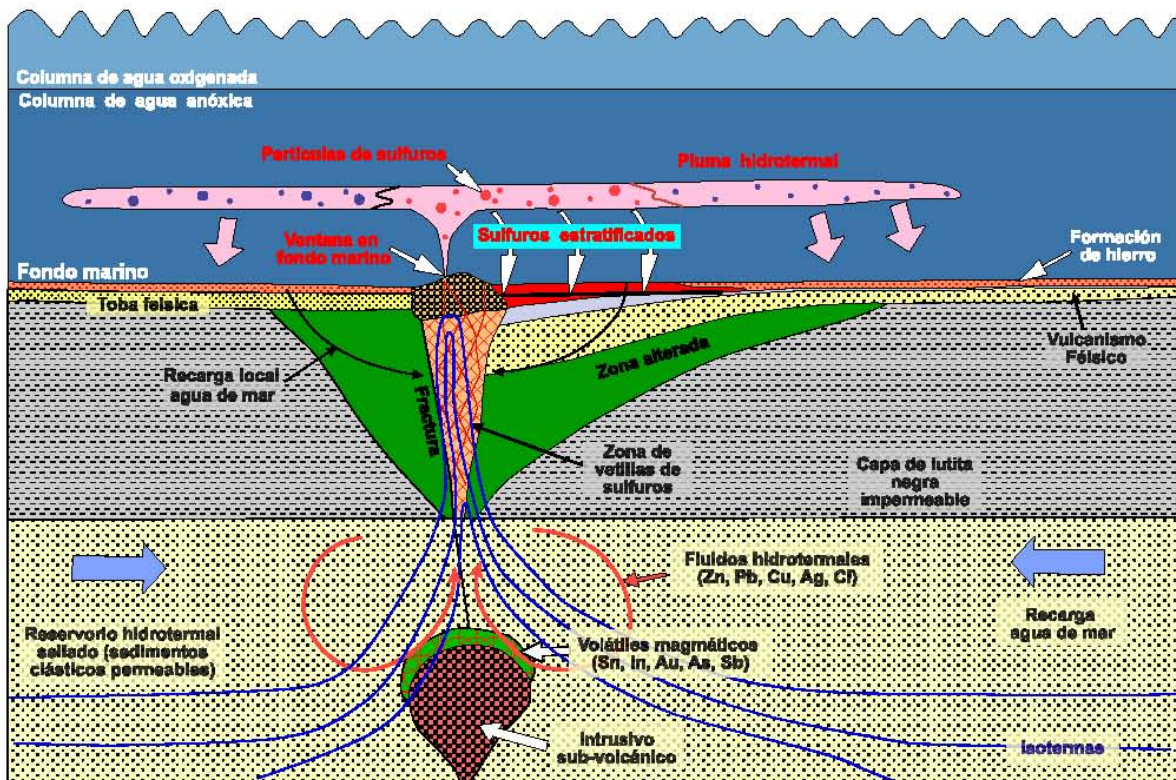
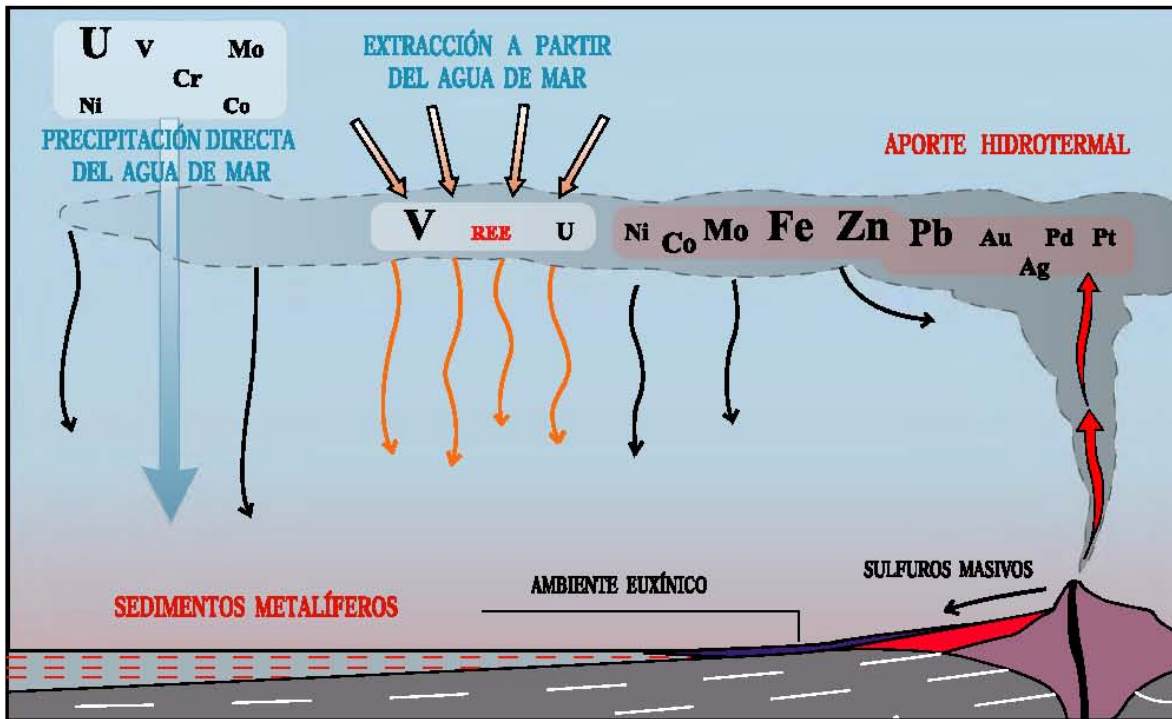


Figura 29. A y B. Las figuras indican los diversos escenarios para el aporte de minerales en ambientes tipo sulfuros masivos vulcanogénicos SMV (Goodfellow, 2002, Canet et al., 2004).

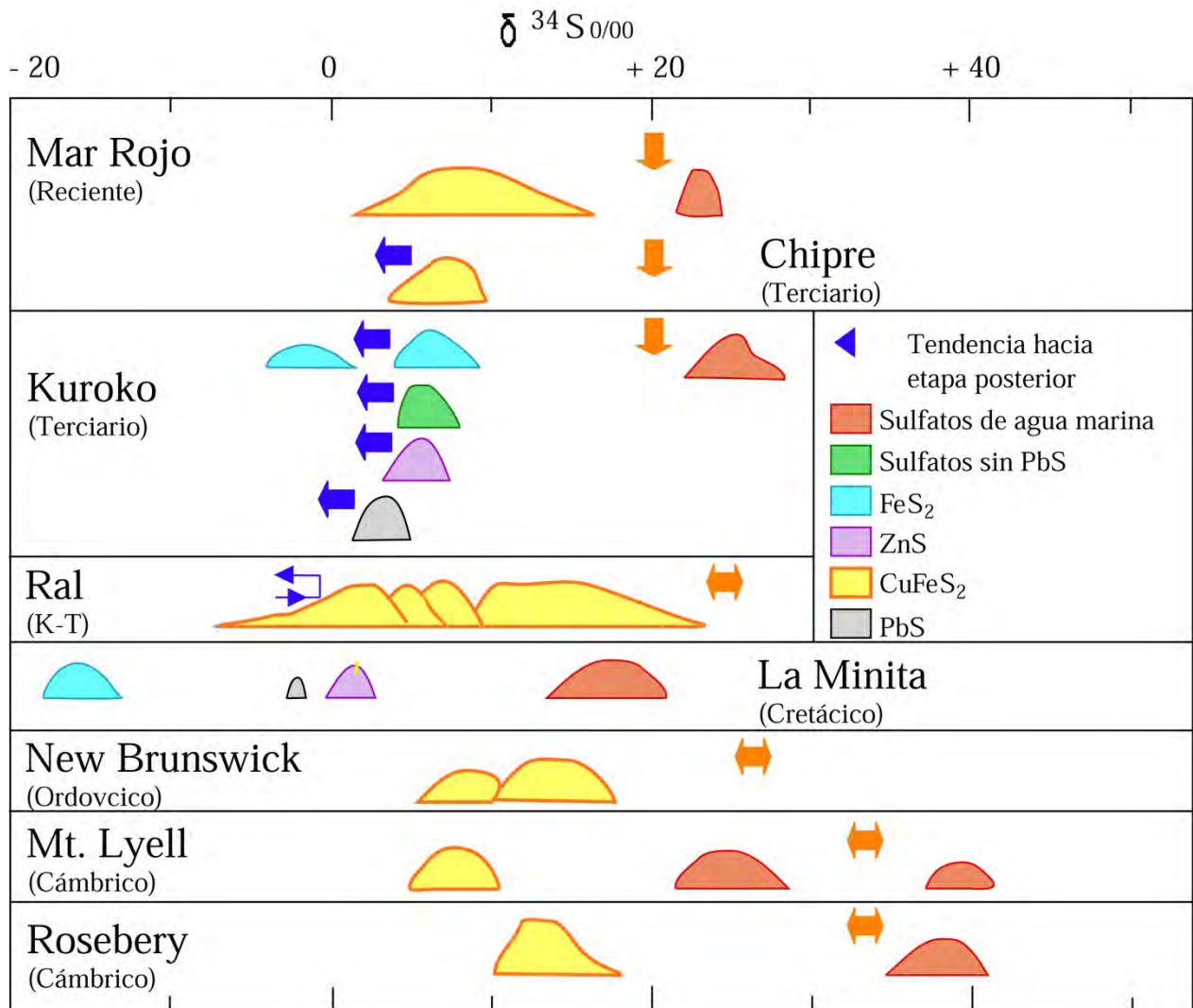


Figura 30 .Comportamiento isotópico de azufre $\delta^{34}\text{S}\%$ para los yacimientos del tipo SMV. Modificada de Ohmoto y Rye (1979).

Por otro lado, se ha probado que cuando el reservorio se instala dentro de lavas basálticas o de corteza oceánica los yacimientos polimetálicos no son de gran tonelaje y nunca más allá de 35 millones de toneladas (p.e., Los Kuroko, Japón); por el contrario en Río Tinto, Huelva, España, se tienen 525 millones de toneladas y el paquete volcánico no es muy grueso, lo que llevó a pensar que las formaciones sedimentarias subyacentes podrían ser la fuente de los metales debido a un mecanismo de removilización propiciado por soluciones hidrotermales, donde el régimen convectivo fue inducido por la anomalía térmica profunda relacionada al emplazamiento de las rocas volcánicas (Arnold, 1978).

No existe duda alguna que los sulfuros masivos asociados estrechamente al volcanismo submarino sean considerados como vulcanogénicos, pero aplicando todo el rigor posible, esta proposición es exacta si y sólo si los metales y el azufre son aportados por las rocas volcánicas. Siendo así, ellos pueden provenir de una desgasificación de la cámara magmática o ser el resultado de una removilización de sulfuros inicialmente disueltos en las rocas volcánicas por circulación convectiva del agua de mar inyectada en las formaciones volcanosedimentarias. Pero en un escenario tal, es igualmente posible plantearse que el azufre y los metales pueden ser lixiviados del substrato infrayacente sedimentario y del agua de mar, lo que implica que se tienen que hacer las siguientes consideraciones: (A) El agua de mar es inyectada en las rocas volcánicas donde es calentada, iniciándose el proceso de lixiviación de los metales diseminados en las lavas y reducción de los sulfatos del agua de mar; (B) El H₂S resultante precipitará combinándose con los metales a la zona de salida de los fluidos, en el fondo marino, debido a todos los cambios físico-químicos, pero en este caso y con todo rigor de análisis solo los metales serán vulcanogénicos, ya que la extracción de metales y la producción de H₂S están controladas por el volcanismo.

El equilibrio isotópico del azufre entre los sulfatos y los sulfuros es extremadamente raro en la naturaleza y los fraccionamientos isotópicos en equilibrio se producen entre: (A) El azufre disuelto y los sulfuros (galena, esfalerita, pirita) precipitados en soluciones hidrotermales; (B) el gas SO₂ y el gas H₂S en sistemas volcánicos o geotérmicos; (C) en sulfuros que coprecipitan; y (D) en sulfuros y sulfatos en sistemas magmáticos.

En La Minita los resultados de inclusiones fluidas de esta tesis y los obtenidos anteriormente por González-Partida (1985) muestran que en el *stockwork* las Th van de 140° a 360 °C, con salinidades de 5 a 16% eq. peso NaCl; los mantos de sulfuros presentan Th de 155° a 205 °C para cuarzo y esfalerita, y salinidades de 3.5 a 11% eq. peso NaCl; los mantos de barita de 110° a 220 °C, y salinidades de 3.2 a 16% Eq peso NaCl.

Por otro lado, se ha demostrado que el equilibrio isotópico entre los iones SO₄ y H₂S, se da por arriba de los 250 °C (Arnold, 1976, Arnold y González-Partida, 1987), y estas temperaturas fueron observados en las partes más profundas de la mineralización en La Minita en la zona de

stockwork, por lo que el equilibrio isotópico entre SO_4 y H_2S , se puede considera alcanzado en este yacimiento, además de que son las especies sulfuros predominantes en el reservorio. La especie de S dominante en un fluido depende del pH, $f\text{O}_2$ y la T del fluido, por lo tanto, el fraccionamiento dependerá fundamentalmente de: (A) la temperatura, (B) la $f\text{O}_2$, (C) el pH, y (D) la composición.

De acuerdo al modelo considerado de que el SO_4 del agua de mar se reduce a H_2S , entonces el valor isotópico del azufre del H_2S se toma como referencia al valor $\delta^{34}\text{S}$ de cualquier otra especie de S en solución, y de los minerales que precipitan a partir de la misma solución a la misma T, y se puede esperar que el comportamiento isotópico de una especie “i” cualquiera (pirita, galena, esfalerita, calcopirita, entre otras) será igual a:

$$\delta \text{S}_i^{34} = \delta \text{S}_{\text{H}_2\text{S}}^{34} + \Delta_i$$

Donde Δ_i es el factor de enriquecimiento isotópico relativo entre la especie S_i y el H_2S .

Si existe equilibrio isotópico entre las especies sulfuradas (p.e., $\delta_a = \text{PbS}$ y $\delta_b = \text{ZnS}$) de un sistema, el factor de enriquecimiento isotópico relativo Δ_i entre ellas está relacionado con el factor de fraccionamiento isotópico α de tal manera que:

$$10^3(\alpha_b^a - 1) \approx 10^3 \ln \alpha_b^a \approx \delta_a - \delta_b = \Delta_b^a$$

El factor de fraccionamiento depende de la temperatura según la ecuación:

$$10^3 \ln \alpha_b^a \approx \Delta_b^a \approx \frac{A \times 10^6}{T^2} + B$$

Donde, A y B son constantes que fueron determinadas experimentalmente por Sakai (1968) para cada par a-b. Por lo tanto, el fraccionamiento isotópico es resultado de procesos físicos y químicos (determinadas propiedades de las moléculas dependen de la masa de los átomos que las componen).

En el yacimiento de La Minita y Tabaquito se puede constatar por un lado que las especies sulfurosas estuvieron en equilibrio a la temperatura de formación por medio de tres vías diferentes: (1) consideremos los resultados microtermométricos e isotópicos que se indican en las **tablas 1 y 3**, en la cual se estudiaron inclusiones fluidas en barita (La Minita) con rangos de

promedio en Th de 128° a 231 °C y en esfalerita con valores de Th 149° a 203 °C. Se practicaron estudios isotópicos además de la galena cogenética; en la esfalerita la Th_{max} es de 210 °C y en la barita del mismo nivel la Th_{max} fue de 206 °C y el $\Delta_{Ga\ Eph}$ de 3.2. Por otro lado, con el geotermómetro galena-esfalerita (**Tabla 3**) las temperaturas calculadas para este par isotópico es de 195° ±17 °C en el yacimiento la Minita y de 154° ±15 °C en galena-esfalerita y de 194° ±34 °C en piritita-esfalerita en el yacimiento Tabaquito. El azufre que forma la menas es utilizado a partir del agua marina o bien en la forma oxidada como sulfato, o bien en la forma reducida, como sulfuros. Aquí el fraccionamiento entre el sulfato disuelto y el sulfato que forma los minerales es pequeño y es un proceso en equilibrio, mientras que el fraccionamiento entre el sulfato disuelto y los sulfuros es elevado y es un proceso controlado cinéticamente y, por lo tanto, de no-equilibrio. Las bacterias anaeróbicas, como la *Desulfovibrio desulfuricans*, que viven en sedimentos marinos y lacustres separan el oxígeno de los iones de sulfato y excretan H₂S, el cual se enriquece en ³²S en relación al sulfato: La magnitud del fraccionamiento es variables y dependen de ciertos pasos que controlan la velocidad en las reacciones por las que el S es metabolizado. Para entender este fenómeno consideremos la reacción:



Dicha reacción es altamente favorecida termodinámicamente, pero es lenta y produce un factor de fraccionamiento isotópico muy grande entre, de hasta un 40 o 60 ‰ (a temperaturas < 40° a 50 °C). Este fraccionamiento isotópico es inversamente proporcional a la velocidad de reducción del sulfato, y está controlado por la temperatura, la concentración de sulfato, la magnitud del reservorio y la naturaleza del ión donante. En los trabajos de Sangster (1968) se propone que “la mayor parte del azufre de los sulfuros masivos vulcanogénicos es el resultado de la reducción bacteriana de los sulfatos marinos” y propone dos valores isotópicos:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO4marinos}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{XS}_{\text{biog.}}} = 13.9 \text{ ‰}$$

y que:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO4marinos}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{XS}_{\text{Sexh.}}} = 17.4 \text{ ‰}$$

y que las diferencias isotópicas que existen entre:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{XS}_{\text{biog.}}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{XS}_{\text{Sexh.}}}$$

Son pequeñas, por lo que esos sulfuros masivos “biogénicos” y “volcánicos” tienen una fuente en común: el sulfato marino contemporáneo reducido por la acción bacteriana. Las diferencias isotópicas entre los diferentes compuestos sulfurados (XS) pueden ser interpretados como el

resultado de una mezcla de azufre bacteriogénico y de azufre volcánico, o debido a un metabolismo bacteriano diferente y se propone la siguiente correlación:

$$\textit{sulfuros biogénicos: } \Delta = 13.9\text{‰}$$

$$\textit{sulfuros vulcanogénicos: } \Delta = 17.4\text{‰}$$

En este caso y bajo estas condiciones, es posible que salmueras densas metalíferas se hayan desplazado por gravedad en paleodepresiones y que los metales fueran precipitados en una cuenca anóxica. Si eso fuera cierto, el azufre resultante sería producto una reducción bacteriana de sulfato marino, y sólo los metales serían exhalativos. Actualmente se sabe Sangster (1968) que a un $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}\text{‰}$ al igual que la pirita, galena, esfalerita y calcopirita, se enriquecen de isótopos pesados y ligeros de manera diferente. Debido a que a baja temperatura los fraccionamientos de estas especies es poco significativo y que la mayoría del azufre se fija bajo la forma de pirita, es muy probable que las siguientes relaciones de Sangster (1968) se cumplan:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{marinos}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{XsS}_{\text{Sexh}}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{marinos}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2\text{exh}}$$

y que la relación:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{marinos}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2\text{exh}} \approx 17.4 \text{‰}$$

Años después Arnold (1978) demostró que:

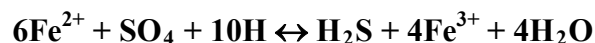
$$\delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2\text{big.}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2\text{exh.}} \approx -4.6 \text{‰}$$

Los modelos genéticos en los sulfuros masivos han ido evolucionando con el tiempo, y como ya se mencionó, en los años 70^s, dominaba la idea de que un azufre de composición isotópica próxima a 0 ‰ era forzosamente de origen magmático. Estudios posteriores de $\delta\text{D}\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ en minerales de neoformación relacionados a las zonas de alteración hidrotermal y algunos *stockwork* mostraron que los fluidos responsables de esta alteración se debían principalmente al

agua de mar. Sangster (1968) fue uno de los pioneros en mostrar que, sin importar el período geológico considerado (del Paleozoico al Terciario), la diferencia entre la composición isotópica del sulfato del agua del mar y de los sulfuros masivos de la misma edad, era muy constante. Su interpretación considera que el S de los sulfuros masivos pudiera ser de origen bacteriano. Kajiwarra y Date (1971) proponen la correlación entre el comportamiento isotópico de sulfatos y sulfuros es un indicio de una tendencia al equilibrio isotópico durante la reducción del sulfato del agua del mar. Luego se proponen para los sulfuros masivos de Chipre, que el agua del mar es capaz de lixiviar Cu de los basaltos a temperaturas de cerca de 300 °C.

En 1974 Rye y Ohmoto proponen que el flujo de calor asociado a una actividad volcánica sub marina de profundidad baja conduce a la creación de una circulación convectiva del agua del mar dentro la las rocas volcánicas, de tal manera que el agua de mar se transforma en un fluido mineralizante que disuelve los minerales en las rocas volcánicas. La anhidrita precipita debido al aumento de la temperatura del agua del mar, de tal manera que solo una parte del ión sulfato es reducida a H₂S y precipita con los metales extraídos de los materiales volcánicos dentro del mismo proceso. Una conclusión similar se ha observado en los sulfuros masivos recientes relacionados a la apertura del Levantamiento del Pacífico Oriental (*East Pacific Rise* 21°N) por Arnold y Sheppard (1981), Ohmoto (1996) en los Kuroko de Japón, y en el NE de España por Canet et al., (2005).

Por otro lado durante la reducción inorgánica el sulfato es reducido por reacción con el Fe²⁺ y se puede ejemplificar mediante la ecuación:



Los fraccionamientos producidos son del 5 al 20‰, según la temperatura y el grado de reducción del sulfato. En la **figura 32**, se pueden observar que el fraccionamiento isotópico sulfuros-sulfatos a una T de 250 °C depende del pH y la $f\text{O}_2$; bajo condiciones reductoras y ácidas (campo de predominio del H₂S) los valores isotópicos de los sulfuros son positivos [+1 a +5‰], por el contrario, al aumentar la fugacidad de oxígeno el comportamiento se torna negativo [-3 a -26.8‰] y lo mismo para los sulfatos, que varían de +29.8 a +0‰.

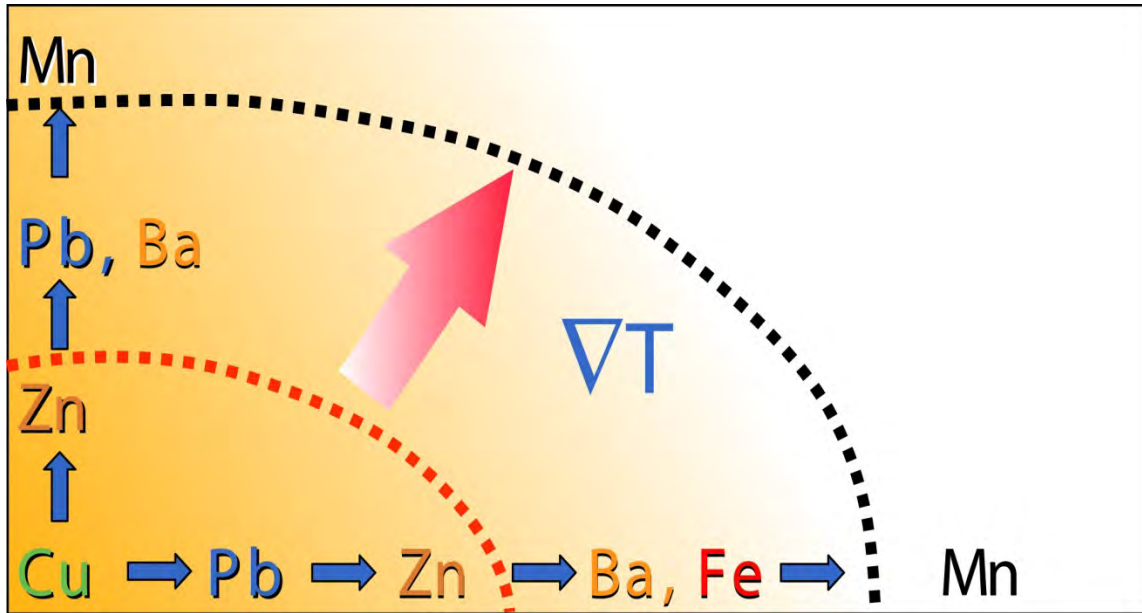


Figura 31. Zonamiento y distribución mineral normal en depósitos tipo SMV.

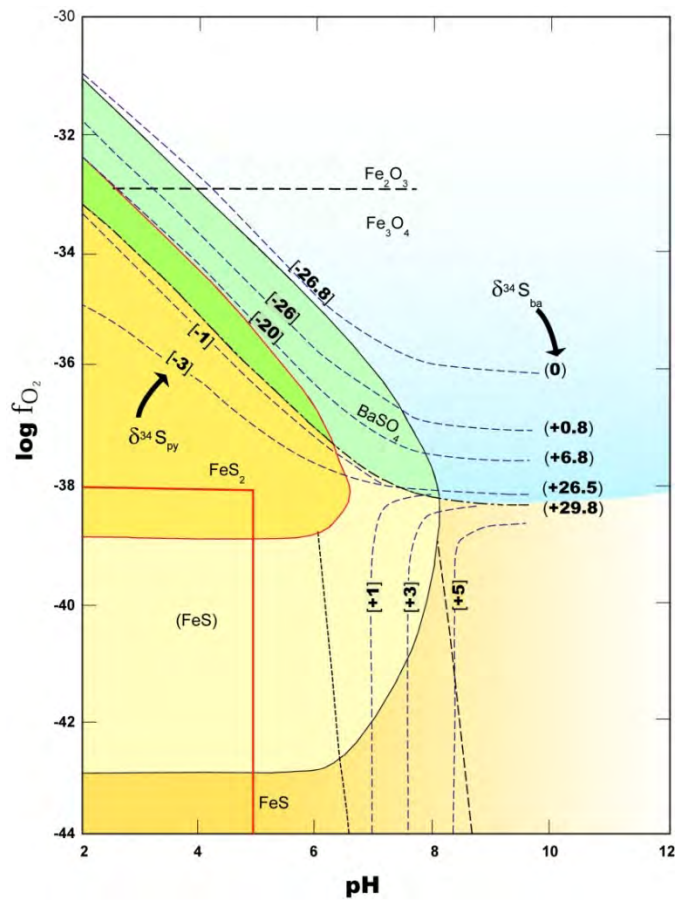


Figura 32. Factores de fraccionamiento de compuestos con S y su influencia con el pH y la fO_2 a 250 °C (Ohmoto, 1972).

En La Minita el zoneamiento mineralógico varía de sulfuros \geq sulfatos \geq óxidos de Fe+Mn; este zoneamiento y distribución metálica sigue el esquema clásico de los SMV (**Figura 31**), y las menas están revelando un ambiente que va de reducción a oxidación e intensa oxidación (hiperoxidación). Por otro lado, los resultados isotópicos obtenidos muestran la misma tendencia, como se puede observar en la **figura 25**. Los resultados de inclusiones fluidas acusan un ligero enfriamiento en las Th, pero en los niveles más someros del cuerpo mineral persisten los valores de Th de ~ 143 °C para la barita que está en contacto con los óxidos de manganeso. Aquí los sulfuros presentan valores promedios de $\delta^{34}\text{S}$ de -15.2% y los sulfatos de $+16\%$, con temperaturas de pares isotópicos de ~ 153 °C y Th ~ 143 °C, lo que acusa un comportamiento isotópico propiciado posiblemente por cambios de la fugacidad de oxígeno más que por actividad bacteriana.

VII. CONCLUSIONES

1.- El yacimiento de sulfuros masivos vulcanogénicos (SMV) de La Minita, se encuentra en el Terreno Guerrero, dentro de una secuencia de arco volcánico del Cretácico Inferior denominada Formación Tecalitlán.

2.- La cima de la Formación Tecalitlán en el área de La Minita contiene lutita, limolita, cuerpos de caliza arrecifal y arenisca de grano fino, con niveles de toba y productos piroclásticos en alternancia con sedimentos terrígenos, y un espesor total de 220 m.

3.- Los mantos de sulfuros, barita y óxidos de Mn+Fe son concordantes a la estratificación y presentan una paragénesis mineral de sulfuros-sulfatos-óxidos, lo cual indica un ambiente evolutivo de reducción-oxidación-hiperoxidación que condiciona el comportamiento isotópico de las menas.

4.- Los resultados del estudio de inclusiones fluidas muestran fluidos en el *stockwork* con Th que van de 140° a 360 °C y salinidades de 5 a 16% eq. peso NaCl. Los mantos de sulfuros presentan Th de 155° a 220 °C para cuarzo y esfalerita, y salinidades de 3.5 a 11% eq. peso NaCl. Los mantos de barita muestran valores de Th de 110° a 225 °C, y salinidades de 3.2 a 16% eq. peso NaCl.

5.- En las inclusiones fluidas se observa una pérdida gradual de presión a medida que el sistema hidrotermal pierde temperatura e incrementa su salinidad.

6.- El comportamiento isotópico de las especies sulfurosas revela un origen magmático con participación de sulfato del agua de mar. Las especies sulfurosas presentan un comportamiento isotópico más negativo al final de la mineralización debido a un incremento en la fugacidad de oxígeno en el sistema.

BIBLIOGRAFÍA

- Aggarwal, P.K. y Nesbitt, B.E., 1984, Geology and geochemistry of the Chu Chua massive sulphide deposit, British Columbia: *Economic Geology*, v. 79, p. 815-825.
- Alonso, D.V.M., Trejo, A.P., Vega, T.J.L., 1988, La Minita, *en* Ordóñez-Cortés, J.E., ed., *Minas Mexicanas*, T. 4: México, American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, Sección México, Society of Economic Geologists, p. 41-53.
- Arnold, M., 1976, Conséquence de l'irreversibilitaté de la réaction « sulfate-sulfures » au-dessous de 350 °C: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, T. 282, Série D, p. 1465-1468.
- Arnold, M., 1978, Cristallogénese et géochimie isotopique de la pyrite: apports a la métallogénese des amas sulfurés associés a un volcanisme sous – marin, Tesis doctoral no publicada, Nancy, Francia, Es-Sciences Naturelles, Institut National Polytechnique de Lorraine, 420 p.
- Arnold, M., y González-Partida, E., 1987, Le système hydrothermal actuel de Los Humeros, Mexique: Etat du système SO_4-SH_2 a 300 °C, origine du soufre et phénomènes de oxydation associés a la ébullition du fluide ascendant, *Mineralium Deposita*, v. 22, p. 90-98.
- Arnold, M., y Sheppard, S.M.F., 1981, East Pacific Rise at latitude 21° N: isotopic composition and origin of the hydrothermal sulphur: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 56, p. 148-156.
- Barrie, T., y Hannington, M., 1997, Classification of VMS deposits based on host rock composition. In *Volcanic-Associated Massive Sulphide Deposits, Processes and examples in modern and ancient settings*, a volume to accompany a short course co-sponsored by: The Geological Association of Canada (GAC), Mineral Deposits Subdivision (MDD) of the GAC, and the Society of Economic Geologists (SEG), may 17-18, 1997, p. 1-12.
- Bermúdez-Santana, J.C., 1994, Estratigrafía de una secuencia volcanosedimentaria del Cretácico Inferior de la región de Tepalcatepec-Coalcomán, Michoacán: integrando métodos biostratigráficos y radiométricos: México, D.F., Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, tesis de maestría, 103 p.
- Bissig, T., Mortensen, J.K., Tosdal, R.M., Hall, B.V., The rhyolite-hosted volcanogenic massive sulfide district of Cuale, Guerrero Terrane, West-Central Mexico: silver-rich, base metal mineralization emplaced in a shallow marine continental margin setting: *Economic Geology*, v. 103, p. 141–159.
- Bowers, T.S., Von Damm, K.L. y Edmond, J.M., 1985, Chemical evolution of mid-ocean ridge hot springs: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, p. 2239-2252.

- Buitrón, B.E., 1986, Gasterópodos del Cretácico (Aptiano Tardío-Albiano Temprano) del Cerro de Tuxpan, Jalisco, Soc. Geol. Mex., Bol., v. XLVII, n. 1, p. 17-32.
- Burckhardt, C., y Scalia, S., 1906, Géologie des environs de Zacatecas, X Congrès Géologique International, Guide des excursions, México, Instituto Geológico de México, v. 1, no. 16, p. 1-26.
- Campa, M.F., y Coney, P.J., 1983, Tectono-stratigraphic terranes and mineral resource distributions in Mexico: Canadian Journal of Earth Sciences, v. 20, p. 1040-1051.
- Campa, M.F., y Ramírez, J., 1979, La evolución geológica y la metalogénesis del noroccidente de Guerrero: Universidad Autónoma de Guerrero, Serie Técnico-Científica, v. 1, p. 101.
- Canet, C., Alfonso, P., Melgarejo, J.C., Belyatsky, B.V., 2004, Geochemical evidences of the sedimentary-exhalative origin of the shale-hosted PGE-Ag-Au-Zn-Cu deposits of the Prades Mountains (Catalonia, Spain): trace-element abundances and Sm-Nd isotopes. Journal of Geochemical Exploration 82, p 17-33.
- Canet, C., Alfonso, P., Melgarejo, J.C., y Fallick, A.E., 2005, Stable Isotope Geochemistry of the Carboniferous Zn-Pb-Cu Sediment-Hosted Sulfide Deposits, Northeastern Spain: International Geology Review, v. 47, p. 1298-1315.
- Canet, C., y Camprubí-i Cano, A., 2006, Yacimientos minerales: los tesoros de la Tierra: México, D.F., Fondo de Cultura Económica, 227 p.
- Cathles, L.M., 1983, An analysis of the hydrothermal system responsible for deposition of massive sulfide deposition in the Hokuroku Basin of Japan: en Ohmoto, H. y Skinner, B., eds., The Kuroko and related volcanogenic massive sulphide deposits: Economic Geology, Monograph 5, p. 439–87.
- Centeno-García, E., 1994, Tectonic evolution of the Guerrero Terrane, western Mexico, Tucson, EE.UU., University of Arizona, Tesis doctoral no publicada, 220 p.
- Centeno-García, E., Corona-Chavez, P., Talavera-Mendoza, O., Iriando, A., 2003, Geology and tectonic evolution of the Western Terrane –A transect from Puerto Vallarta to Zihuatanejo, Mexico. Section, 99th anual meeting, Puerto Vallarta, Jalisco, México, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Publicación Especial 1, p. 201-228.
- Centeno-García, E., García, J.L., Guerrero, S.M., Ramírez, E.J., Salinas, P.J.C, y Talavera, O., 1993b, Geology of the southern part of the Guerrero terrane, Ciudad Altamirano-Teloloapan Area, en Ortega-Gutiérrez, F., et al., eds., Terrane geology of southern México, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, First Circum-Pacific and Circum-Atlantic Terrane Conference, Gto. Mexico, Guidebook of Field Trip B, p. 22–33.
- Centeno-García, E., Ruíz, J., Coney, P.J., Patchett P.J., y Ortega-Gutiérrez, F., 1993a, Guerrero

terrane of Mexico: its role in the southern Cordillera from new geochemical data: *Geology*, v. 21, no. 5, p. 419–422.

- Centeno-García, E., y Silva-Romo, G., 1997, Petrogenesis and tectonic evolution of central Mexico during Triassic-Jurassic time, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v.14, n. 2, p. 244-260.
- Claypool, G.E., Holser, 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*, v. 28, p. 199-260.
- Coney, P.J., y Campa, M.F., 1987, Lithotectonic terrane map of Mexico: U.S. Geological Survey, Open file Report, v. 84, no. 523, D1-D14.
- Corona-Esquivel, R., 1993, Modelo de yacimientos de hierro y minerales asociados de Ag, Pb, Zn, Cu y Au en la porción suroccidental de México (resumen), en XX Convención AIMMGM, Acapulco, Gro., México: México, D.F., Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, Memorias, p. 105-111.
- Corona-Esquivel, R., y Alencáster, G., 1993, Rudists from the Peña Colorada iron mine and La Minita sulfide deposit, Colima and Michoacán states, SW México: Third International Conference on Rudists, México, D. F., 20-28 Noviembre 1993, Proceedings, p. 21.
- Corona-Esquivel, R., y Alencáster, G., 1995, Rudists from the Peña Colorada iron mine and La Minita sulfide deposit, states of Colima and Michoacán, SW México: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 12, no. 2, p. 185-190.
- Costa, U.R., Barnett, R.L., y Kerrich, R., 1983, The Mattagami Lake Mine Archean Zn-Cu sulphide deposit, Quebec: Hydrothermal coprecipitation of talc and sulphides in a seafloor brine pool – evidence from geochemistry, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, and mineral chemistry: *Economic Geology*, v. 78, p. 1144-1203.
- Dávila, V.M. y Guerrero-Suástegui, M., 1990, Una edad basada en radiolarios para la secuencia Volcánica-sedimentaria de Arcelia, estado de Guerrero, X Convención Geológica Nacional, Sociedad Geológica Mexicana, Resúmenes, p. 83.
- De Cserna, Z., 1976, Geology of the Fresnillo area, Zacatecas, México, *Geological Society of America Bulletin*, v. 87, p. 1191-1199.
- De Cserna, Z., 1978, Notas sobre la geología de la región comprendida entre Iguala, Ciudad Altamirano y Temascaltepec, Estados de Guerrero y México: Sociedad Geológica Mexicana, Libro Guía de la Excursión Geológica a Tierra Caliente, p. 1-25.
- De Cserna, Z., 1982, Hoja Tejupilco 14Q-g(9), y resumen de la Geología de la Hoja Tejupilco, estados de Guerrero, México y Michoacán, Instituto de Geología, UNAM, Carta Geológica de México, Series, mapa 1:100,000 y texto, p. 47.

- De la Campa, J.G., 1991, Geology and genesis of the La Minita barite deposit, Michoacán: en Salas, G.P., ed., Economic Geology, Mexico, The Geology of North America, The Geological Society of America, v. P-3, p. 333-337.
- Diamond, L.W., 2003, Introduction to gas-bearing, aqueous fluid inclusions, en Samson, I., Anderson A., y Marshall, D., eds., Fluid inclusions: analysis and interpretation, Mineralogical Association of Canada, short course series, v. 32, p. 101-158.
- Dickinson, W.R., Lawton, T.F., 2001, Carboniferous to Cretaceous assembly and fragmentation of Mexico: Geological Society of America Bulletin, v. 113, p. 1142-1160.
- Dinur, D., Spiro, B., y Aizenshtat, Z., 1980, The distribution and isotopic composition of sulfur in organic-rich sedimentary rocks: Chemical Geology, v. 31, p. 37-51.
- Elías-Herrera, M., y Sánchez-Zavala, J.L., 1990 (1992), Tectonic implications of a mylonitic granite in the lower structural levels of the Tierra Caliente Complex (Guerrero Terrane), Southern México, Revista Instituto de Geología, UNAM, v. 9, n. 2, p. 113-125.
- Faure, G., 1986, Principles of isotope geology, Wiley and sons, New York, 589 p.
- Ferrusquía-Villafranca, I., Applegate, S.P., y Espinosa-Arrubarrena, L., 1978, Rocas volcanosedimentarias mesozoicas y huellas de dinosaurios en la región suroccidental pacífica de México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 2, no. 2, p. 150-162.
- Franklin, J.M., Kasarda, J. y Poulsen, K.H., 1975, Petrology and chemistry of the alteration zone of the Mattabi massive sulfide deposit: Economic Geology, v. 70, p. 63-79.
- Franklin, J.M., Lydon, J.W. y Sangster, D.F., 1981, Volcanic-Associated Massive Sulphide Deposits: Economic Geology, 75th Anniversary Volume, p. 485-627.
- Freydier, C., Martínez-R., J., Lapierre, H., Tardy, M., y Coulon, C., 1996, The early Cretaceous Arperos oceanic basin (western Mexico), Geochemical evidence for an aseismic ridge formed near a spreading center: Tectonophysics, v. 259, p. 343-367.
- Gaytán-Rueda, J.E., De la Garza, V., Arévalo, E., y Rosas, A., 1979, Descubrimiento, geología y génesis del yacimiento Vulcano, La Minita, Michoacán: XIII Convención Internacional de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, Memoria técnica, T. 1, no. 13, p. 58-113.
- Giesemann, A., Jäger, H.J., Norman, A.L., Krouse, H.R., y Brand, W.A., 1994, On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer: Analytical Chemistry, v. 66, p. 2816-2819.
- González-Partida, E., 1985, Étude métallogénique de la partie centre-occidentale du Mexique: Tesis de doctorado no publicada, Nancy, Francia, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques- Institut National Polytechnique- Nancy, p. 250.

- Grajales-Nishimura, J.M., y López-Infanzón, M., 1984, Nuevos datos K-Ar y petrografía de las rocas ígneas y metamórficas de la región sudoccidental del Estado de Michoacán: VII Convención Geológica Nacional, México, Sociedad Geológica Mexicana, v. 7, Resúmenes, p. 199.
- Guerrero-Suástegui, M., Ramírez-Espinosa, J., Talavera-Mendoza, O., y Campa-Uranga, M.F., 1991, El desarrollo carbonatado del Cretácico Inferior asociado al arco de Teloloapan, noroccidente del estado de Guerrero: Convención sobre la evolución geológica mexicana y 1er Congreso Mexicano de Mineralogía, Pachuca, Memoria, p. 67-70.
- Guerrero-Suástegui, M., Ramírez-Espinosa, J., Talavera-Mendoza, O., Centeno-García, E., 2001, Terreno Guerrero: Evolución sedimentológica, estratigrafía e implicaciones tectónicas, suroeste de México: XXIV Convención Internacional, México, 17-20 octubre 2001, Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, Resúmenes, p. 72-73.
- Haymon, R.M., Koski, R.A. y Sinclair, C., 1984, fossils of hydrothermal vent worms from Cretaceous sulfide ores of the Samail Ophiolite, Oman: *Science*, v. 223, p. 1407-1409.
- Hodgson, C.J. y Lydon, J.W., 1977, Geological setting of volcanogenic massive deposits and active hydrothermal systems: some implications for exploration: *Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*, v. 70, p. 95-106.
- Huston, D.L., y Large, R.R., 1989, A chemical model for the concentration of gold in volcanogenic massive sulphide deposits: *Ore Geology Reviews*, v. 4, p. 171-200.
- Hutchinson, R.W., 1973, Volcanogenic sulfide deposits and their metallogenic significance: *Economic Geology*, v. 68, p. 1223-1246.
- INEGI, 1985, Síntesis Geográfica del Estado de Michoacán: Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, México, 315 p.
- Ishihara S., y Sasaki, A., 1978, Sulfur of Kuroko deposits a deep seated origin?, *Mining Geology*, v. 28, p. 361-367.
- Janecky, D.R. y Seyfried W.E., 1984, Formation of massive sulfide deposits on oceanic ridge crests: Incremental reaction models for mixing between hydrothermal solutions and seawater: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 2723–2738.
- Jorge, S., Melgarejo, J.C., y Alfonso, P., 1997, Asociaciones minerales en sedimentos exhalativos y sus derivados metamórficos, en Melgarejo, J.C., ed., 1997, Atlas de Asociaciones Minerales en Lámina Delgada: Barcelona, Universitat de Barcelona, Fundació Folch, p. 287-308.
- Juárez-Arriaga, E., 2009, Formación Tecalitlán, Léxico Estratigráfico de México, Servicio Geológico Mexicano, p. 3.

- Kajiwara, Y., y Date, J., 1971, Sulfur isotope study of Kuroko- type and kieslarey type strata – bound massive sulfide deposits in Japan: *Geochemical Journal*, v. 5, p. 133-150.
- Kalogeropoulos, S.I., y Scott, S.D., 1983, Mineralogy and geochemistry of tuffaceous exhalites (tetsusekiei) of the Fukazawa Mine, Hokuroku District, Japan en Ohmoto, H. y Skinner, B., eds., *The Kuroko and related volcanogenic massive sulphide deposits: Economic Geology, Monograph 5*, p. 412-432.
- Klau, W. y Large, D.E., 1980, Submarine exhalative Cu-Pb-Zn deposits – a discussion of their classification and metallogenesis: *Geologisches Jahrbuch*, v. 40, p. 13-58.
- Lapierre, H., Ortiz, L.E., Abouchami, W., Monod, O., Coulon, C., y Zimmermann, J.L., 1992, A crustal section of an intra-oceanic island arc: The Late Jurassic-Early Cretaceous Guanajuato magmatic sequence, central Mexico: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 108, p. 61–77.
- Large, R.R., 1977, Chemical evolution and zonation of massive sulfide deposits in volcanic terrains: *Economic Geology*, v. 72, p. 549-572.
- Lonsdale, P.F., Bischoff, J.L. Burns, V.M., Kastner, M. y Sweeney, R.E., 1980, A high-temperature hydrothermal deposit on the seabed at a Gulf of California spreading center: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 49, p. 8-20.
- Lydon, J.W., 1988a, Volcanogenic massive sulphide deposits, part 1: a descriptive model: en Roberts, R.G., y Sheahan, P.A., eds., 1990, *Ore Deposit Models*, The Geological Association of Canada, Geoscience Canada, Reprint series 3, p. 145-153.
- Lydon, J.W., 1988b, Volcanogenic massive sulphide deposits, part 2: Genetic Models: en Roberts, R.G., y Sheahan, P.A., eds., 1990, *Ore Deposit Models*, The Geological Association of Canada, Geoscience Canada, Reprint series 3, p. 155-181.
- Macías-Ruíz, G., y Vázquez-San Miguel, L.H., 1995, Plan de cierre de “La Minita”, mina a tajo abierto de Minera Capela, S.A. de C.V. del Grupo Peñoles: XXI Convención de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, *Memorias*, T. 2, no. 21, p. 1-15.
- Martínez-Reyes, J., 1994, Geologic map of Guanajuato area, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología. Map Series 1:100,000.
- Melgarejo, J.C., y Alfonso, P., 1997, Depósitos estratiformes de hierro y de manganeso, en Melgarejo, J.C., ed., 1997, *Atlas de Asociaciones Minerales en Lámina Delgada*: Barcelona, Universitat de Barcelona, Fundació Folch, p. 309-321.
- Miranda-Gasca, M.A., 1995, The volcanogenic massive sulfide and sedimentary-exhalative deposits of the Guerrero terrane, Mexico: Unpublished Ph. D. dissertation, University of Arizona, Tucson, Arizona, 294 p.

- Monod, O., y Calvet, P.H., 1991, Structural and Stratigraphic reinterpretation of the Triassic units near Zacatecas (Zac.), Central Mexico: Evidence of Laramide nappe pile: *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie*, v. 1, p. 1533-1544.
- Ohmoto, H., 1972, Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits: *Economic Geology*, v. 67, no. 5, p. 551-578.
- Ohmoto, H., 1986, Stable isotope geochemistry of ore deposits: *Reviews in Mineralogy*, v. 16, p. 491-559.
- Ohmoto, H., 1996, Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: The Kuroko perspective: *Ore Geology Reviews*, v. 10, p. 135-177.
- Ohmoto, H., y Felder, R.P., 1987, Bacterial activity in warmer, sulphate-bearing, Archaean oceans: *Nature*, v. 328, p. 244-246.
- Ohmoto, H., y Rye, R.O., 1974, Hydrogen and oxygen isotopic composition of fluid inclusions in the Kuroko deposits, Japan: *Economic Geology*, v. 69, p. 947- 953.
- Ohmoto, H., y Rye, R.O., 1979, Isotopes of sulfur and carbon, en Barnes, H.L., ed. *Geochemistry of Hydrothermal ore deposits*, 2nd ed.: New York, Willey, p. 509-567.
- Orr, W.L., 1974, Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation study of Big Horn Basin Paleozoic oils: *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 58, no. 11, p. 2295–2318.
- Orr, W.L., 1982, Rate and mechanism of non-microbial sulfate reduction, Annual Meeting No. XX, lugar, (fecha) dd-dd Mes año, Geological Society of America, Abstracts with programs, v. 14, p. 580.
- Ortigoza-Cruz, F., Changkakoti, A., Morton, R.D., y Gray, J., 1994, Strontium isotope geochemistry of barite mineralization at La Minita, SW Mexico: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, v. 52, no. 1-2, p. 1-10.
- Ortiz, E., Yta, M., Talavera, O., Lapierre, H., Monod, O., y Tardy, M., 1991, Origine intra-oceanique des formations volvano-plutoniques d'arc du Jurassique superieur-Cretace inferieur du Mexique centro-meridional: Paris, Comtes Rendus l'Académie des Sciences, Serie II, v. 312, p. 399-406.
- Oudin, E., y Constantinou, G., 1984, Black smoker chimney fragments in Cyprus sulphide deposits: *Nature*, v. 308, p. 349-353.
- Pantoja-Alor, J., 1959, Estudio geológico de reconocimiento de la región de Huetamo, estado de Michoacán: *Boletín del Consejo de Recursos Naturales No Renovables*, v. 50, p. 36.

- Pantoja-Alor, J., 1990, Redefinición de las unidades estratigráficas de la secuencia Mesozoica de la región de Huetamo-Altamirano, Estados de Michoacán y Guerrero, Convención Geológica Nacional, Resúmenes, p. 66.
- Pantoja-Alor, J., y Estrada-Barraza, S., 1986, Estratigrafía de los alrededores de la mina de hierro de El Encino, Jalisco: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, v. 47, no. 1, p. 1-15
- Pisutha-Arnond, V., y Ohmoto, H., 1983, Thermal history, chemical and isotopic compositions of the ore-forming fluids responsible for the Kuroko massive sulphide deposits in the Hokuroku District of Japan, en Ohmoto, H. y Skinner, B. J., eds., The Kuroko and related volcanogenic massive sulphide deposits: Economic Geology, Monograph 5, p. 523-558.
- Plimer, I.R., 1978, Proximal and distal stratabound ore deposits: Mineralium Deposita, v. 13, p. 345-353.
- Pottorf, R.J., y Barnes, H.L., 1983, Mineralogy, geochemistry, and ore genesis of hydrothermal sediments from Atlantis II deep, Red Sea, en Ohmoto, H. y Skinner, B., eds., The Kuroko and related volcanogenic massive sulphide deposits: Economic Geology, Monograph 5, p. 198-223.
- Powell, T.G., y McQueen, R.W., 1984, Precipitation of sulfide ores and organic matter: Sulfate reactions at Pine Point, Canada: Science, v. 224, p. 63-66.
- Ramírez, J., Campa, M.F., Talavera, O. y Guerrero, M., 1991, Caracterización de los arcos insulares de la Sierra Madre del Sur y sus implicaciones tectónicas. Congreso Evolución Geológica de México, Soc. Mex. de Mineralogía, Instituto de Geología, UNAM, Memorias, p. 163-166.
- Ranson, W.A., Fernández, L.A., Simmons, W.B., Enciso-de la Vega, S., 1982, Petrology of the metamorphic rocks of Zacatecas, Mexico: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, v. 41, p. 37-59.
- Riverin, G., y Hodgson, C.J., 1980, Wall rock alteration at the Millenbach Cu-Zn mine, Noranda, Quebec: Economic Geology, v. 75, p. 424-444.
- Roedder, E., 1984, Fluid Inclusions: Mineralogical Society of America: Reviews in Mineralogy, v. 12, 646 p.
- Roedder, E., y Bodnar, R.J., 1997, Fluid inclusions studies of hydrothermal ore deposits, en Barnes, H.L., ed., Geochemistry of Hydrothermal ore deposits: 3rd ed., lugar, Willey Interscience, p. 657-698.
- Ruiz, I., 1973, Geology and structure of the Rostvangen sulphide deposit in the Kvikne district, central Norwegian Caledonides: Norske Geologist Tidsskrift, v. 53, p. 433-442.

- Ruiz, J., y Centeno-García, E., 2000, The Guerrero Terrane of Western Mexico: Geology and massive sulphide deposits, en Sherlock, R., y Logan, A.V., eds., SMV Deposits of Latin America: Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication No. 2, TN 27, .5, v. 65, p. 47-56.
- Rye, R.O., y Ohmoto, H., 1974, Sulfur and carbon isotopes and ore genesis, A review, *Economic Geology* 69, p. 826-842.
- Sakai, H., 1968, Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes: *Geochemical Journal*, v. 2, p. 29-49.
- Sakai, H., Des Marais, D.J., Ueda, A., y Moore, J.G., 1984, Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 2433–2441.
- Sánchez-Zavala, J.L., 1993, Secuencia volcanosedimentaria Jurásico Superior-Cretácico Arcelia Oztoloapan (Terreno Guerrero), área Valle de Bravo-Zacazonapan, estado de México: Petrografía, geoquímica, metamorfismo e interpretación tectónica, tesis M en C, UNAM, México, p. 91.
- Sangster, O.F., 1968, Precambrian volcanogenic massive sulphide deposits in Canada: A Review: Canadian Geological Survey, Paper 72-22, p. 44.
- Sangster, D.F., y Scott, S.D., 1976, Precambrian strata-bound, massive Cu-Zn-Pb sulfide ores of North America, in Wolf, K.H., ed., *Cu, Zn, Pb and Ag Deposits: Amsterdam, Elsevier*, v. 6, p. 129-222.
- Sato, T., 1972, Behaviours of ore-forming solutions in seawater: *Mining Geology*, v. 22, p. 31-42.
- Sawkins, F.J., 1976, Massive sulfide deposits in relation to geotectonics: Geological Association of Canada, Special Paper 14, p. 221-240
- Scott, S.D., y Barnes, H.L., 1971, Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Economic Geology*, 66, p. 653–669.
- Seal, R.R. II, Alpers, Ch.N., y Rye, R.O., 2000, Stable Isotope Systematics of Sulfate Minerals: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 40, p. 541-602.
- Seyfried, W.E., y Janecky, D.R., 1983, Experimental basalt-solution interaction: Implications for the origin of ridge crest hydrothermal fluids: *International Symposium on Water-Rock interaction, 4th, Japan, (fecha) dd-dd Mes año, Proceedings*, p. 433-436.
- Shepperd, T.J., 1985, A practical guide to fluid inclusion studies, ed Blackie, p. 23
- Shirozo, H., 1974, Clay minerals in altered wall rocks of the Kuruko-type deposits: *Society of Mining Geologists Japan, Special Issue 6*, p. 303-311.

- Sillitoe, R.H., 1973, Environments of formation of volcanogenic massive sulfide deposits: *Economic Geology*, v. 68, p. 1321-1326.
- Solomon, M., 1976, "Volcanic" massive sulphide deposits and their host rocks –a review and an explanation, in Wolf, K.H., ed., *Regional Studies and Specific Deposits, Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*, Amsterdam, Elsevier, v. 2, p. 21-50.
- Solomon, M., y Walshe, J.L., 1979, The formation of massive sulfide deposits on the sea floor: *Economic Geology*, v. 74, p. 797–813.
- Spooner o Sponer, E.T.C., y Bray, C.J., 1977, Hydrothermal fluids of seawater salinity in ophiolitic sulphide ore deposits in Cyprus: *Nature*, v. 266, p. 808-812.
- Talavera-Mendoza, O., 1993, Les formations orogéniques mésozoïques du Guerrero (Mexique méridional). Contribution a la connaissance de l'évolution géodynamique des cordillères mexicaines: Tesis doctoral no publicada, Grenoble, France, Université Joseph Fourier-Grenoble I, p. 462.
- Talavera-Mendoza, O., Ramírez-Espinosa, J., y Guerrero-Suástegui, M., 1995, Petrology and geochemistry of the Teloloapan subterranean: a Lower Cretaceous evolved intra-oceanic island-arc: *Geofísica Internacional*, v. 34, p. 3–22.
- Thode, H.G., 1981, Sulfur isotope ratios in petroleum research and exploration: Williston Basin: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v. 65, p.1527–1535.
- Thode, H.G., y Monster, J., 1965, Sulphur-isotope geochemistry of petroleum, evaporates, and ancient seas, in Young, A., y Galley, J.E., eds., *Fluids in Subsurface Environments: American Association of Petroleum Geologists, Memoir 4*, p. 367–377.
- Urabe, T., Scott, S.D., y Hattori, K., 1983, A comparison of footwall-rock alteration and geothermal systems beneath some Japanese and Canadian volcanogenic massive sulphide deposits, en Ohmoto, H. y Skinner, B., eds., *The Kuroko and related volcanogenic massive sulphide deposits: Economic Geology, Monograph 5*, p. 345-364.
- Walford, D.C., y Franklin, J.M., 1982, The Anderson Lake Mine, Snow Lake, Manitoba, en Hutchinson, R.W., Spencer, C.D., and Franklin, J.M., eds., *Precambrian Sulphide Deposits: Geological Association of Canada, Special Paper 25*, p. 481-523.
- Watanabe, M. y Sakai, H., 1983, Stable isotope geochemistry of sulfates from the Neogene ore deposits in the Green Tuff region, Japan, in Ohmoto, H. and Skinner, B.J., eds., *Kuroko and Related Volcanogenic Massive Sulphide Deposits: Economic Geology, Monograph 5*, p. 282-291.
- Yta, M., Lapierre, H., Monod, O., Wever, P., 1990, Magmatic and structural characteristics of the Lower Cretaceous arc–volcano–sedimentary sequences of Saucito –Zacatecas–Fresnillo (Central Mexico), *Geodynamic implications*, Munich, Germany, Geowissenschaftliches

Lateinamerika Kolloquium, Ludwig–Maximilians–Universität, Mémoire 85, p. 21.11-23-11.

<https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2012/1/GL5311/3/.../416127>, 2012, Ambientes tectónicos, el ciclo de Wilson y metalogénesis.

ANEXOS:

TABLAS DE RESULTADOS

Muestra	MT-2B			MT-3			MT-5A			TB-5			MT-7			MT-9A			MT-10				
	BaSO ₄			BaSO ₄			BaSO ₄			BaSO ₄			BaSO ₄			BaSO ₄			BaSO ₄				
	Mineral	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl	
1		-12.0	230	15.96	-12.0	209	15.96	-3.9	157	6.30	-2.0	109	3.39	-3.5	162	5.71	-5.0	165	7.86	-4.1	165	6.59	
2		-12.0	229	15.96	-12.1	208	16.05	-3.8	158	6.16	-2.0	110	3.39	-3.4	165	5.56	-5.0	164	7.86	-4.0	169	6.45	
3		-11.9	228	15.86	-11.8	210	15.76	-3.5	159	5.71	-1.9	115	3.23	-3.2	170	5.26	-4.9	163	7.73	-4.0	180	6.45	
4		-12.1	231	16.05	-11.5	215	15.47	-3.6	160	5.86	-1.7	118	2.90	-3.1	180	5.11	-4.0	165	6.45	-4.0	190	6.45	
5		-12.0	230	15.96	-11.2	216	15.17	-3.7	165	6.01	-2.5	120	4.18	-3.0	196	4.96	-4.0	158	6.45	-4.0	201	6.45	
6		-12.0	229	15.96	-11.0	214	14.97	-3.3	166	5.41	-2.4	125	4.03	-3.4	195	5.56	-4.3	156	6.88	-3.9	210	6.30	
7			228		-11.6	213	15.57	-3.1	167	5.11	-2.3	126	3.87	-3.3	196	5.41	-3.9	150	6.30	-3.8	200	6.16	
8					-11.6	220	15.57	-3.2	170	5.26	-2.5	128	4.18	-3.5	200	5.71	-4.0	150	6.45	-4.0	200	6.45	
9					-11.6	222	15.57	-3.5	174	5.71	-2.5	127	4.18	-3.5	200	5.71	-3.8	151	6.16	-4.0	200	6.45	
10					-11.6	227	15.57	-3.5	175	5.71	-2.5	130	4.18	-3.5	210	5.71	-3.7	156	6.01	-4.0	200	6.45	
11					-11.6	225	15.57	-3.5	176	5.71	-2.5	128	4.18	-3.5	217	5.71	-3.9	160	6.30	-4.0	199	6.45	
12					-11.6	224	15.57	-3.5	180	5.71	-2.5	128	4.18	-3.5	194	5.71	-3.9	160	6.30	-4.0	199	6.45	
13					-11.6	230	15.57	-3.5	181	5.71	-2.5	127	4.18	-3.6	196	5.86	-3.9	155	6.30	-4.0	200	6.45	
14					-11.6	229	15.57	-3.5	182	5.71	-2.5	120	4.18	-3.5	199	5.71	-3.9	155	6.30	-4.1	199	6.59	
15					-11.6	225	15.57	-3.5	183	5.71	-2.5	120	4.18	-3.4	196	5.56	-3.8	156	6.16	-3.9	180	6.30	
16					-11.6	220	15.57	-3.5	185	5.71	-2.5	122	4.18	-3.3	198	5.41	-3.9	157	6.30	-3.9	170	6.30	
17					-11.6	221	15.57	-3.5	190	5.71	-2.5	124	4.18	-3.2	197	5.26	-4.0	158	6.45	-3.8	180	6.16	
18					-11.6	220	15.57	-3.5	195	5.71	-2.5	123	4.18	-3.1	198	5.11	-4.0	158	6.45	-3.7	170	6.01	
19					-11.6	220	15.57	-3.5	200	5.71	-2.5	125	4.18	-3.3	198	5.41	-3.9	159	6.30	-4.0	175	6.45	
20					-11.6	220	15.57	-3.5	201	5.71	-2.5	124	4.18	-3.4	197	5.56	-3.9	149	6.30	-4.0	170	6.45	
21					-11.6	218	15.57	-3.5	202	5.71	-2.5	121	4.18	-3.5	199	5.71	-3.9	143	6.30	-4.0	170	6.45	
22					-11.6	219	15.57	-3.5	204	5.71	-2.5	124	4.18	-3.3	199	5.41	-3.9	145	6.30	-4.0	172	6.45	
23					-11.6	217	15.57	-3.5	206	5.71				-3.4	200	5.56	-3.9	148	6.30	-4.0	150	6.45	
24					-11.6	219	15.57	-3.5	206	5.71				-3.5	201	5.71	-3.9	147	6.30	-4.0	159	6.45	
25					-11.6	220	15.57	-3.5	204	5.71				-3.4	209	5.56	-4.0	149	6.45	-3.9	160	6.30	
26					-11.6	217	15.57	-3.5	200	5.71				-3.3	210	5.41	-3.8	148	6.16	-3.8	161	6.16	
27					-11.6	216	15.57	-3.5	195	5.71							-3.9	149	6.30	-4.1	161	6.59	
28					-11.6	215	15.57	-3.5	195	5.71													
29					-11.6	214	15.57	-3.5	195	5.71													
30					-11.6	213	15.57	-3.5	194	5.71													
31					-11.6	219	15.57	-3.5	194	5.71													
32								-3.5	193	5.71													
33								-3.5	192	5.71													
34																							
35																							
36																							
37																							
38																							
39																							
40																							
Resumen estadístico																							
Min		-12.10	228	15.86	-12.10	208	14.97	-3.90	157	5.11	-2.50	109	2.90	-3.60	162	4.96	-5.00	143	6.01	-4.10	150	6.01	
Max.		-11.90	231	16.05	-11.00	230	16.05	-3.10	206	6.30	-1.70	130	4.18	-3.00	217	5.86	-3.70	165	7.86	-3.70	210	6.59	
Prom.		-12.00	229.29	15.96	-11.60	218.55	15.57	-3.50	184.97	5.71	-2.38	122.45	3.99	-3.37	195.46	5.51	-4.04	154.59	6.50	-3.96	181.11	6.39	
Desv.st		0.06	1.11	0.06	0.18	5.41	0.18	0.14	15.59	0.20	0.24	5.59	0.38	0.15	12.90	0.23	0.35	6.27	0.50	0.10	17.31	0.14	
S Min		15.86			15.57			5.11			2.9			5.41			6.01			6.01			
S Max		15.96			16			6.3			4.18			5.56			7.86			6.59			
S Prom		15.89			15.86			7.71			3.87			5.5			6.45			6.3			

Th= Temperatura de homogeneización; Tf= Temperatura de fusión del hielo; NaCl= % Eq peso de NaCl

Tabla 5A. Valores de estudios microtermométricos y salinidades de las especies minerales barita, calcita y esfalerita de los yacimientos La Minita y Tabaquito.

Muestra Mineral Conteos	MT-11 BaSO ₄			MT-15 BaSO ₄			MT-13A CaCO ₃			MT-21 CaCO ₃			MT-4 ZnS			MT-5B ZnS			MT-9B ZnS		
	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl	Tft °C	Th °C	NaCl
	1	-6.8	145	10.24	-3.9	124	6.30	-3.5	148	5.71	-4.0	134	6.45	-11.0	158	14.97	-8.0	129	11.70	-4.0	199
2	-6.5	150	9.86	-3.9	126	6.30	-3.6	146	5.86	-4.0	134	6.45	-11.5	159	15.47	-7.9	130	11.58	-4.0	198	6.45
3	-6.0	149	9.21	-3.8	125	6.16	-3.4	149	5.56	-4.0	135	6.45	-12.0	160	15.96	-7.5	130	11.10	-3.9	200	6.30
4	-6.0	148	9.21	-3.4	125	5.56	-3.2	148	5.26	-4.0	134	6.45	-13.0	165	16.89	-7.6	140	11.22	-3.9	201	6.30
5	-5.8	152	8.95	-3.5	126	5.71	-3.1	153	5.11	-4.0	150	6.45	-12.8	168	16.71	-7.7	141	11.34	-4.1	205	6.59
6	-5.7	155	8.81	-3.0	128	4.96	-3.2	169	5.26	-3.9	149	6.30	-12.6	170	16.53	-7.6	135	11.22	-3.8	202	6.16
7	-5.8	156	8.95	-2.5	129	4.18	-3.3	178	5.41	-3.6	140	5.86	-13.0	170	16.89	-7.6	150	11.22	-3.8	205	6.16
8	-5.7	156	8.81	-2.3	129	3.87	-3.5	166	5.71	-3.9	134	6.30	-13.0	170	16.89	-7.6	144	11.22	-3.9	210	6.30
9	-5.7	156	8.81	-2.3	130	3.87	-3.5	160	5.71	-3.7	140	6.01	-13.0	175	16.89	-7.5	148	11.10	-4.0	210	6.45
10	-5.6	156	8.68	-3.0	129	4.96	-3.5	166	5.71	-3.7	140	6.01	-13.0	176	16.89	-7.7	154	11.34	-4.0	209	6.45
11	-5.4	156	8.41	-3.0	128	4.96	-3.5	144	5.71	-3.7	144	6.01	-13.0	176	16.89	-7.6	155	11.22	-4.0	208	6.45
12	-5.2	156	8.14	-3.5	127	5.71	-3.5	178	5.71	-3.7	151	6.01	-13.0	172	16.89	-7.8	156	11.46	-4.0	209	6.45
13	-6.1	157	9.34	-3.5	129	5.71	-3.6	160	5.86	-3.6	140	5.86	-13.0	173	16.89	-7.9	154	11.58	-4.0	207	6.45
14	-5.6	157	8.68	-3.8	130	6.16	-3.7	160	6.01	-3.5	140	5.71	-13.0	172	16.89	-7.7	153	11.34	-3.9	200	6.30
15	-5.6	157	8.68	-3.7	131	6.01	-3.5	156	5.71	-3.8	144	6.16	-13.0	171	16.89	-7.6	150	11.22	-4.0	204	6.45
16	-5.7	156	8.81	-3.7	132	6.01	-3.4	156	5.56	-3.7	145	6.01	-13.0	172	16.89	-7.6	150	11.22	-4.0	201	6.45
17	-5.7	158	8.81	-3.7	128	6.01	-3.4	158	5.56	-3.7	145	6.01	-13.0	171	16.89	-7.6	150	11.22	-4.0	202	6.45
18	-5.7	160	8.81	-3.8	129	6.16	-3.4	158	5.56	-3.7	149	6.01	-13.0	171	16.89	-7.6	151	11.22	-4.0	201	6.45
19	-5.7	161	8.81	-3.9	129	6.30	-3.4	160	5.56	-3.7	152	6.01	-13.0	172	16.89	-7.6	152	11.22	-4.0	200	6.45
20	-5.7	167	8.81	-3.9	130	6.30	-3.4	160	5.56	-3.7	134	6.01	-13.0	173	16.89	-7.6	153	11.22	-4.0	199	6.45
21	-5.7	165	8.81	-3.6	129	5.86	-3.4	160	5.56	-3.7	135	6.01	-13.0	174	16.89	-7.6	154	11.22	-4.0	198	6.45
22	-5.6	166	8.68	-3.4	130	5.56	-3.3	160	5.41	-3.7	140	6.01	-13.0	175	16.89	-7.6	155	11.22	-4.0	197	6.45
23	-5.7	162	8.81	-3.5	131	5.71	-3.1	161	5.11	-3.7	140	6.01	-13.0	178	16.89	-7.6	155	11.22			
24	-5.7	161	8.81				-3.2	159	5.26	-3.7	140	6.01	-13.0	180	16.89	-7.6	151	11.22			
25	-5.7	159	8.81				-3.1	159	5.11	-3.7	140	6.01	-13.0	172	16.89	-7.6	152	11.22			
26	-5.6	160	8.68							-3.7	141	6.01	-13.0	183	16.89	-7.6	154	11.22			
27	-5.6	160	8.68							-3.7	157	6.01	-13.0	185	16.89	-7.6	155	11.22			
28										-3.7	156	6.01	-13.0	184	16.89	-7.6	154	11.22			
29										-3.7	156	6.01	-13.0	178	16.89	-7.6	156	11.22			
30										-3.7	150	6.01	-13.0	175	16.89						
31										-3.7	144	6.01	-13.0	176	16.89						
32										-3.7	146	6.01	-13.0	170	16.89						
33										-3.7	145	6.01	-13.0	170	16.89						
34										-3.7	141	6.01	-13.0	170	16.89						
35										-3.7	142	6.01	-13.0	170	16.89						
36										-3.7	146	6.01									
37										-3.7	144	6.01									
38										-3.7	144	6.01									
39										-3.7	140	6.01									
40										-3.7	140	6.01									
Resumen estadístico																					
Min	-6.80	145	8.14	-3.90	124	3.87	-3.70	144	5.11	-4.00	134	5.71	-13.00	158	14.97	-8.00	129	11.10	-4.10	197	6.16
Max.	-5.20	167	10.24	-2.30	132	6.30	-3.10	178	6.01	-3.50	157	6.45	-11.00	185	16.89	-7.50	156	11.70	-3.80	210	6.59
Prom.	-5.76	157.07	8.89	-3.42	128.43	5.58	-3.39	158.88	5.54	-3.74	143.03	6.07	-12.85	172.40	16.75	-7.64	148.66	11.27	-3.97	202.95	6.40
Desv.st	0.31	5.22	0.41	0.50	2.09	0.76	0.16	8.47	0.25	0.12	6.25	0.17	0.44	6.06	0.42	0.12	8.27	0.14	0.07	4.25	0.10
S Min	8.14			4.96						5.41				14.97					6.45		
S Max	8.81			6.30						6.45				16.89					6.45		
S Prom	8.95			6.16			6.09			6.01				16.43			11.22		6.4		

Th= Temperatura de homogeneización; Tf= Temperatura de fusión del hielo; NaCl= % Eq peso de NaCl

Tabla 5B. Valores de estudios microtermométricos y salinidades de las especies minerales barita, calcita y esfalerita de los yacimientos La Minita y Tabaquito. Tabaquito.

Muestra	Yacimiento	Isótopos Estables ($\delta^{34}\text{S}$ ‰)					Pares Minerales Isotópicos (°C)	
		Minerales					FeS ₂ - ZnS	ZnS - PbS
		FeS ₂	CuFeS ₂	ZnS	PbS	BaSO ₄		
CM-42X	La Minita	-13.9						
CM-42T	La Minita	-15.1						
CM-42S	La Minita	-13.9						
CM-42R	La Minita	-16.1						
CM-42Q	La Minita	-13.9						
CM-42P	La Minita	-15.5						
CM-42O	La Minita	-15.0						
CM-42D	La Minita	-14.7						
CM-42C	La Minita	-14.8						
CM-42B	La Minita	-13.9						
CM-42A	La Minita	-15.8						
CM-42	La Minita	-15.9						
MT-21	La Minita	-15.7						
MT-23	La Minita	-13.2						
MT-12	La Minita	-15.3						
LM-1	La Minita	-17.6						
	Promedio	-15.0						
LM-5	La Minita			0.8	-2.5			195 ± 17
LM-9	La Minita	2 *						
LM-10	La Minita			2.4				
MT-20	La Minita					21.0		
CM-42E	La Minita					17.1		
CM-42F	La Minita					16.6		
CM-42G	La Minita					15.7		
CM-42H	La Minita					16.8		
CM-42I	La Minita					15.5		
CM-42J	La Minita					16.8		
CM-42K	La Minita					16.4		
CM-42K1	La Minita					15.5		
CM-42L	La Minita					15.3		
CM-42M	La Minita					15.5		
MT-14	La Minita					15.4		
MT-13B	La Minita					16.9		
MT-13C	La Minita					15.1		
MT-11	La Minita					16.2		
MT-10	La Minita					15.9		
MT-16	La Minita					12.8		
MT-7	La Minita					15.7		
MT-9	La Minita					16.0		
MT-9A	La Minita					14.5		
MT-3	La Minita					15.2		
					Promedio	16.0		
MT-3A	La Minita	4.9 *						
MT-2A	La Minita	6.6 *						
MT-2B	La Minita	7.2 *						
CM-51	La Minita			1.0				
CM-51B	La Minita			1.2				
CM-51A	La Minita			1.0				
			Promedio	1.0				
LM-18	Tabaquito		1.5	2.6	-1.4			154 ± 15
LM-17	Tabaquito	1.0		-0.4			193.9 ± 34	
			Promedio	2.0				
CT-37	Tabaquito					17.1		
CT-37A	Tabaquito					16.9		
CT-37B	Tabaquito					16.6		
CT-37C	Tabaquito					16.7		
CT-37D	Tabaquito					16.8		
MTB-5	Tabaquito					14.6		
TB-5	Tabaquito					13.5		
					Promedio	16.0		
LM-20	Tabaquito	2.5						
LM-23	Tabaquito	3.7				7.6 *		
	Promedio	2.2						

Nota: (*) Valores no incluidos en promedio

Tabla 6. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ y pares isotópicos de especies minerales obtenidos en los yacimientos La Minita y Tabaquito

Muestra	Localidad	Edad	Isótopos Estables ($\delta^{34}\text{S} \text{‰}$)		
			Minerales		
				CaSO ₄	CaSO ₄ · 2H ₂ O
22460-8	Libia	Cretácico Superior		20.0	
22463-1	Libia	Turoniano?		18.3	
			Promedio	19.15	
22102-2	Yucatán	Senoniano		15.5	
22102-3	Yucatán	Turoniano		17.0	
22102-4	Yucatán	Turoniano		16.3	
22102-5	Yucatán	Albiano-Cenomaniano		16.0	
22103-4	Yucatán	Albiano-Cenomaniano		17.7	
22105-2	Yucatán	Cretácico Superior?-Paleoceno		16.5	
22104-1	Yucatán	Cenomaniano		13.7	
			Promedio	16.1	
21833-3746/3855	Guatemala	Aptiano-Albiano		13.9	
21834-10240/10340	Guatemala	Aptiano-Albiano		14.1	
21836-2440/2530	Guatemala	Cenomaniano?		14.1	
21836-5710/5780	Guatemala	Aptiano-Albiano		13.3	
			Promedio	13.9	
21831-4969	Belice	Aptiano-Albiano		13.9	
21832-1345	Belice	Cretácico Superior		18.6	
21832-2826	Belice	Cretácico Superior		14.2	
			Promedio	15.6	
25108	Texas	Albiano		16.0	
25107	Texas	Albiano		15.9	
			Promedio	16.0	
5237-4288	Louisiana	Albiano		14.0	
5237-4485	Louisiana	Albiano		14.0	
			Promedio	14.0	
11511-8860/8890	Florida	Cenomaniano		16.2	
11511-9510/9540	Florida	Albiano		14.7	
11511-9730/9740	Florida	Albiano		14.0	
11511-12048/12056	Florida	Albiano		12.8	
10997-9180	Florida	Cretácico Inferior		16.1	
10997-10450	Florida	Cretácico Inferior		14.7	
10997-12532	Florida	Albiano		14.1	
11650-7495/7567	Florida	Cenomaniano		14.6	
11650-8285/8360	Florida	Albiano		15.2	
11650-8510/8585	Florida	Albiano		14.4	
11650-9180/9255	Florida	Albiano		14.7	
11650-10760/10835	Florida	Albiano		13.9	
13493-2	Florida	Cretácico Inferior		16.4	
13493-43	Florida	Albiano		14.0	
13493-46	Florida	Albiano		14.2	
13493-99	Florida	Albiano		13.3	
19633-7	Florida	Cretácico Inferior		16.0	
			Promedio	14.7	
11075-99A	Cuba	Neocomiano		16.3	
11075-67	Cuba	Neocomiano Inferior		15.1	
			Promedio	15.7	
21811	Venezuela	Berriasiano-Valanginiano			18.1
21807-8	Venezuela	Berriasiano-Valanginiano			18.1
			Promedio		18.1
21802-9355.8	Trinidad	Cretácico Inferior		16.1	
21802-61	Trinidad	Cretácico Inferior		16.4	
21802-64	Trinidad	Cretácico Inferior		16.7	
21802-75	Trinidad	Cretácico Inferior		17.1	
			Promedio	16.6	
21803-1	Trinidad	Cretácico Inferior			16.3
21803-2	Trinidad	Cretácico Inferior			16.2
			Promedio		16.25
Z-113 ZCT-2	Israel	Turoniano			18.5
Z-114 ZCT-3	Israel	Turoniano			16.8
			Promedio		17.7
24065	Angola	Albiano		14.5	
24069	Angola	Albiano		14.1	
			Promedio	14.3	
24064-1	Angola	Albiano			14.9
24064-3	Angola	Albiano			15.1
			Promedio		15.0
10 unidades	Taxco, Gro (*)	Albiano-Cenomaniano		15.0 - 15.3	

Nota: (*) Camprubi, *et al.*, 2006

Tabla 7. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos de sulfatos evaporíticos marinos distribuidos en diversas localidades mundiales de edad Cretácica (Claypool *et al.*, 1980)

Muestra	Coordenadas UTM NAD 27		Ubicación	Especies Minerales Identificadas	Proporción (%)	Observaciones
	N	E				
LM-01	680664	2087178	Mina La Minita	Barita (BaSO ₄)	> 25	Horizonte de barita
				Estroncianita (SrCO ₃)	1 - 10	
				Pirita (FeS ₂)		
LM-08	680658	2087256	Mina La Minita	Barita (BaSO ₄)	> 25	Horizonte de barita con sulfuros
				Cuarzo (α-SiO ₂)	1 - 10	
				Estroncianita (SrCO ₃)	0.1 - 1	
				Pirita (FeS ₂) Esfalerita (ZnS)		
LM-09	680658	2087256	Mina La Minita	Barita (BaSO ₄)	> 25	Horizonte de barita con sulfuros
				Esfalerita (ZnS)	1 - 10	
				Calcopirita (CuFeS ₂)		
				Cuarzo (α-SiO ₂)		
				Covelita (CuS)	0.1 - 1	
				Calcocita (Cu ₂ S)		
				Pirita (FeS ₂)		
				Estroncianita (SrCO ₃)		
Galena (PbS)						
Arsenopirita (FeAsS)						
LM-10	680687	2087194	Mina La Minita	Barita (BaSO ₄)	> 25	Horizonte de barita con sulfuros y óxidos
				Esfalerita (ZnS)	1 - 10	
				Estroncianita (SrCO ₃)	0.01 - 0.1	
				Pirita (FeS ₂)		
				Calcopirita (CuFeS ₂)		
LM-11	680721	2087167	Mina La Minita	Cuarzo (α-SiO ₂)	> 25	Horizonte con alteraciones por oxidación y cloritización. Fallamiento normal
				Hematita (Fe ₂ O ₃)	1 - 10	
				Barita (BaSO ₄)	0.1 - 1	
				Clorita (Mg, Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	0.01 - 0.1	
				Estroncianita (SrCO ₃) Anglesita (PbSO ₄)		
LM-12	680721	2087167	Mina La Minita	Barita (BaSO ₄)	10 - 25	Horizonte con alteraciones por cloritización y oxidación. Fallamiento normal
				Cuarzo (α-SiO ₂)	1 - 10	
				Esfalerita (ZnS)		
				Clorita (Mg, Fe) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	0.1 - 1	
				Estroncianita (SrCO ₃) Anglesita (PbSO ₄)		
LM-17	681227	2089620	Mina Tabaquito	Barita (BaSO ₄)	> 25	Horizonte de barita
				Cuarzo (α-SiO ₂)	1 - 10	
				Estroncianita (SrCO ₃)	0.1 - 1	
				Calcopirita (CuFeS ₂)		
				Covelita (CuS)		
				Esfalerita (ZnS)		
Galena (PbS)						
LM-18	681227	2089620	Mina Tabaquito	Cuarzo (α-SiO ₂)	10 - 25	Horizonte de barita con sulfuros
				Barita (BaSO ₄)		
				Esfalerita (ZnS)	1 - 10	
				Galena (PbS)		
				Estroncianita (SrCO ₃)	0.1 - 1	
				Hematita (Fe ₂ O ₃)	0.01 - 0.1	
				Covelita (CuS)		
Calcita (CaCO ₃)						

Nota: Análisis con uso de técnica de polvos realizados con difractor de rayos X marca SIEMENS, modelo D-500.

Tabla 8. Resultados de estudios de Difracción de Rayos X de los yacimientos La Minita y Tabaquito

Muestra	Coordenadas UTM		Ubicación	Elementos Químicos Detectados												Observaciones	
				Mayor	L	Media	L	Menor	L	Escaso	L	Mínimo	L	Trazas	L		
	P	P			P		P		P		P		P		P		
N	E																
LM-01	680664	2087178	Mina La Minita			S											Horizonte de barita
				Ba				Sr; Fe									
LM-08	680658	2087256	Mina La Minita					S; Si									Horizonte de barita con sulfuros
						Ba			Sr; Fe; Zn								
LM-09	680658	2087256	Mina La Minita					S; Si									Horizonte de barita con sulfuros
				Ba				Zn; Cu; Fe	Sr		Pb						
LM-10	680687	2087194	Mina La Minita			S											Horizonte de barita con sulfuros y óxidos
				Ba				Zn; Sr			Fe		Cu				
LM-11	680721	2087167	Mina La Minita					Si		S	Mg; Al						Horizonte con alteraciones por oxidación y cloritización. Fallamiento normal
									Fe	Ba	Sr; Pb						
LM-12	680721	2087167	Mina La Minita			S		Si			Mg; Al						Horizonte con alteraciones por cloritización y oxidación. Fallamiento normal
									Ba; Zn	Fe; Sr; Pb							
LM-17	681227	2089620	Mina Tabaquito					S; Si									Horizonte de barita
				Ba						Sr	Cu; Zn; Fe						
LM-18	681227	2089620	Mina Tabaquito			S; Si					Ca						Horizonte de barita con sulfuros
						Ba		Zn; Pb	Sr; Fe		Cu						

Nota: Análisis realizados con espectrómetro de rayos X marca SIEMENS, modelo SRS-200, tipo secuencial.

Proporción Estimada	Mayor	Media	Menor	Escaso	Mínimo	Trazas
Intervalo de Concentración	> 25 %	10 - 25 %	1.0 - 10 %	0.1 - 1.0 %	0.01 - 0.1 %	< 0.01 %
Elemento Químico	Ligeros (L); Pesados (P)					

Tabla 9. Resultados de estudios de Fluorescencia de Rayos X de los yacimientos La Minita y Tabaquito.