



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

CENTRO DE GEOCIENCIAS

**“CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUIDOS MINERALIZANTES DE LOS
YACIMIENTOS ESTRATOLIGADOS DE PLOMO—ZINC EN EL NORESTE DE
MÉXICO (CUENCA DE SABINAS Y FOSA DE CHIHUAHUA)”**

TESIS

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

PRESENTA

Antony Hernández Sánchez

TUTOR:

Dr. Eduardo González Partida

Centro de Geociencias (CGEO)

COMITÉ TUTOR

DR. Luis Fernando Vassallo Morales

Facultad de Ciencias, UNAM

DR. Antoni Camprubí Cano

Instituto de Geología, UNAM

DR. Aldo Ramos Rosique

Facultad de Ingeniería, UNAM

DR. Carlos E. Garza González Vélez

Facultad de Ingeniería, UNAM

JURIQUILLA, QUERÉTARO, ABRIL DE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

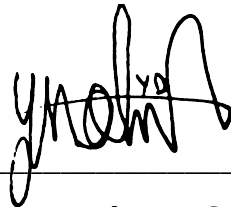
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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.

Declaración de ética académica

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.



Antony Hernández Sánchez

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Eduardo González Partida por brindarme la oportunidad de participar en este proyecto, por todo su conocimiento aportado, apoyo y buena disposición en ayudar al éxito de este trabajo.

A los Doctores Luis Fernando Vasallo, Antoni Camprubí Cano, Aldo Ramos Rosique, Carlos E. Garza González Vélez quienes actuaron como jurado de examen de grado. Así mismo, al Doctor José Jaime Alejandro Carrillo Chávez por formar parte de mi comité evaluador semestral.

A la UNAM, al Centro de Geociencias, al Laboratorio de Yacimientos Minerales y su personal por acogerme y permitirme realizar las actividades necesarias para el desarrollo de la maestría. A los técnicos responsables del Taller de Laminación Juan Tomás Vázquez Ramírez y Oscar Aguilar Moreno por su ayuda en la elaboración de las secciones delgadas.

Al área de Posgrado en Ciencias de la Tierra por su constante asistencia a los estudiantes y su colaboración con los trámites administrativos, específicamente a los asistentes de posgrado Blanca Rendón y Armando Ramírez.

La tesis fue en parte financiada gracias al apoyo del Proyecto PAPIIT # IN100121 “Procesos diagenéticos e historia térmica de los mantos de carbón con potencial de gas (CBM) en la cuenca de Sabinas: sub-cuencas Las Esperanzas y Saltillitos-Lampazos” (Ver Anexo). Al Concejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACyT) y al gobierno de México por haberme otorgado una beca durante el transcurso de la maestría.

A todos mis compañeros y colegas que me acompañaron durante mi estancia en el Centro de Geociencias, especialmente a los Maestros Sandra Florez, Andrés Núñez, Gustavo Ramírez y Brighith Fonseca quienes me motivaron e inspiraron a seguir adelante.

Por último, pero no menos importante, agradezco sempiternamente a mi familia por todo su amor y comprensión incondicional. A mis padres, Gil y Esperanza, por ser la luz guía en mi vida. A mis hermanos, Mónica, Jon y Geo, que han velado por mi bienestar siempre. A Karen, por enseñarme tanto de la vida. A puker, por ser eternamente mi fiel amigo.

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	3
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	5
1.1. Antecedentes	5
1.2. Planteamiento del Problema	10
1.3. Justificación	11
1.4. Hipótesis.....	12
1.5. Objetivos	12
CAPITULO 2: MARCO GEOLÓGICO.....	13
2.1 Geología Regional del Noreste de México	13
2.2 Geología local del yacimiento de Pb-Zn-Ge Tres Marías, Chihuahua.	21
CAPITULO 3: MARCO TEÓRICO DEPÓSITOS TIPO <i>MISSISSIPPI VALLEY</i>. 23	
3.1. Definición de los depósitos tipo <i>Mississippi Valley</i> (MVT)	23
3.2. Rasgos geológicos que determinan el origen de los depósitos MVT	25
3.3. Mecanismos de movilización de fluidos y precipitación de minerales en los yacimientos MVT	26
3.4. Yacimientos MVT del Noreste de México	27
3.5. Geoquímica del germanio	33
3.6. La materia orgánica en los yacimientos estratoligados	35
CAPITULO 4: LITOLOGÍA Y MINERALOGÍA.....	39
4.1. Metodología	39
4.2. Rocas encajonantes y mineralización.....	39
4.3. Petrografía y Mineragrafía	45
4.4. Paragénesis y sucesión.....	50
CAPITULO 5: ANÁLISIS DE PETROGRAFÍA Y MICROTERMOMETRÍA DE INCLUSIONES FLUIDAS.	54
5.1. Marco Teórico	54
5.2. Inclusiones Fluidas en los Depósitos Tipo <i>Mississippi Valley</i>	59
5.3. Inclusiones Fluidas con Hidrocarburos.....	60
5.4. Metodología	61
5.5. Petrografía y Microtermometría.....	61
5.6. Resultados	62

CAPITULO 6: GEOQUIMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES	69
6.1. Marco teórico.....	69
6.2. Isótopos estables de carbono y oxígeno	71
6.3. Diagénesis de las Plataformas Calcáreas Antiguas.....	73
6.4. Metodología	75
6.5. Resultados geoquímica isotópica.....	77
CAPITULO 7: DISCUSIÓN	81
7.1. Naturaleza de los fluidos mineralizantes: fuente, evolución y mecanismos de precipitación	81
7.1.1. <i>el papel de la materia orgánica en el transporte de metales y azufre</i>	85
7.1.2. <i>Precipitación mineral y Disolución de la roca caja</i>	89
7.2. Evolución y clasificación del yacimiento Pb-Zn-Ge Tres Marías.....	91
7.3. Otros yacimientos estratoligados de Pb-Zn en el Noreste de México	98
CAPITULO 8: CONCLUSIONES	102
CAPITULO 9: REFERENCIAS	104

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Mapa de localización de las minas de Plomo-Zinc del tipo MVT de los estados de Chihuahua, Coahuila y Nuevo León, listadas a continuación: 1 – Tres Marías, 2 – Esperanza, 3 – Plomosas, 4 – La Pasión, 5 – Sierra Mojada, 6 – Minas Viejas, 7 - Nuevo México, 8 – Carmen, 9 – Diamantina, 10 – San Lorenzo, 11 – Santa Elena, 12 – La Esperanza, 13 – Agrupamiento Fortaleza, 14 – Cerritos I y II, 15 – San Francisco, 16 – Puerto Arturo, 17 – La Bayoneta, 18 – El Porvenir, 19 – Carrizalejo, 20 – Las Águilas, 21 – El Plomo, 22 – El Cedrito I, 23 – Las Torres, 24 – El Cedro, 25 – La Luz, 26 – Agrupamiento Reforma, 27 – Nueva Reforma, 28 – Roca Verde, 29 – Bonanza, 30 – Roca Flores, 31 – Rincón Rojo, 32 – Roca Rica, 33 – El Socorro, 34 – Puerto Rico, 35 – El Diente, 36 – Agrupamiento Mina, 37 – La Cucaracha, 38 – Sacramento. Modificado de las planchas 1:250000 del Servicio Geológico Mexicano. 8
- Figura 2.1:** Mapa geológico en la vecindad de la mina Pb-Zn Tres Marías a escala 1:50.000. Modificado de la carta geológica H13-D44-D34 del SGM. 22
- Figura 4.1:** Litologías típicas del depósito MVT Pb-Zn Tres Marías. **A)** Wackestone (Formación Santa Elena; Cal1) en contacto abrupto con una matriz de calcita (Cal2) la cual presenta venillas sinuosas de sulfuros. **B)** Brecha polimíctica en escombros con fragmentos angulosos y oxidación leve; la matriz es calcárea criptocristalina. **C)** Brecha polimíctica molida de fragmentos redondeados la matriz es de calcita criptocristalina con alto contenido de sulfuros diseminados. **D)** Mineralización de esfalerita con yeso con fracturas rellenas por calcita (Cal4). **E)** Fragmento de un nódulo mineralizado de esfalerita y galena, en las oquedades se puede observar la presencia de pirobitumen. **F)** Roca presentando oxidación pervasiva. Cal: calcita; Sp: esfalerita; Gp: yeso; Gn: Galena; Hem: hematita; Jrs: Jarosita; Gth: Goethita (Abreviaturas según Whitney y Evans, 2010)..... 43
- Figura 4.2:** Litologías típicas del depósito MVT Pb-Zn Tres Marías. **A)** Botroide de esfalerita acicular radial con banda de barita. **B)** Lutita en contacto con una banda de esfalerita eudral y galena. **C)** Fragmento de calcita con pirobitumen. **D)** Cristales de hidrozincita y wulfenita en las fracturas. **E)** Cristales de willemita, hemimorfita y jarosita en las oquedades. **F)** Cristales de willemita y mimetita. Los minerales en D, E y F son producto de la alteración de la mineralización. Sp: esfalerita; Gn: Galena; Py; pirita; Brt: Barita; Jrs: Jarosita (Abreviaturas según Whitney y Evans, 2010)..... 44
- Figura 4.3:** Rasgos texturales típicos de la mineralización en el depósito de Pb-Zn Tres Marías. A) Esfalerita con textura coloforme y fragmentos de roca de caja. B) Esfalerita radial acicular con banda de barita. C) lutita con sobrecimiento de esfalerita tipo comb con bandeamiento en contacto con esfalerita masiva. Sp: esfalerita; Brt: Barita; Gn: Galena (Abreviaturas según Whitney y Evans, 2010)..... 45
- Figura 4.4:** Ilustración de los tipos de rocas y algunas texturas de la mena en el depósito de Pb-Zn Tres Marías en secciones delgadas pulidas. **a)** sección delgada de la roca encajonante (Wackestone; Formación Santa Elena) vista con luz paralela. **b)** sección delgada de la roca de caja (Wackestone; Formación Santa Elena) vista con Nicols cruzados, se observa que la calcita se encuentra reemplazando los bioclastos. **c)** Esfalerita con textura *comb* y presentando bandeamiento (Sp3), se encuentra en contacto con la esfalerita masiva (Sp3). **d)** Esfalerita masiva vista en luz reflejada, contiene

pequeñas inclusiones de pirita. e) esfalerita masiva y porosa rodeando cristales subedrales de galena (vista en luz reflejada), f) grandes cristales de calcita con birrefringencia rodeando cristales subedrales de dolomita y esfalerita (mineral de color negro) (vista con luz paralela). Abreviaturas según Whitney y Evans (2010).	48
Figura 4.5: Ilustración de los tipos de rocas y algunas texturas de la mena en el depósito de Pb-Zn Tres Marías en secciones delgadas pulidas. a) Esfalerita masiva encerrando fusinitas; vista en luz reflejada. b) Esfalerita masiva asociada a galena; vista en luz reflejada. c) Esfalerita tipo <i>comb</i> (Sp3) asociada a calcita hidrotermal (Cal3) y galena euedral (Gn3) en contacto con la esfalerita masiva (Sp2); vista en luz transmita. d) Cristal de calcita hidrotermal asociada a galena; vista en luz reflejada. e) Esfalerita masiva asociada a cuarzo hidrotermal (Qz1); luz paralela. f) Esfalerita masiva asociada a cuarzo hidrotermal (Qz1); nicoles cruzados. Abreviaturas según Whitney y Evans (2010).....	49
Figura 4.6: Paragénesis y sucesión del depósito de Pb-Zn tres Marías, Chihuahua.	53
Figura 5.1: Diagrama esquemático que muestra las tendencias típicas de las variaciones de Temperatura de Homogenización – Salinidades debido a los procesos que hacen evolucionar los fluidos. Tomada de Wilkinson (2001).	54
Figura 5.2: Grafico de Temperatura de homogenización contra Salinidad mostrando densidades (g/Cm^{-3}) y Presiones (bar). Tomado y modificado de Wilkinson (2001).....	56
Figura 5.3: Diagrama de temperatura de fusión total del hielo - % en peso CaCl_2 del sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$. Tomado de Hollister & Crawford (1981).	60
Figura 5.4: Inclusiones fluidas del yacimiento MVT Tres Marías. A) inclusión fluida en calcita a 22°C. B) Inclusión fluida en calcita a -30,4°C. C) Inclusión fluida en calcita a 151.8°C. D) Inclusión fluida en esfalerita a 22°C. E) Inclusión fluida a 137.5°C. F) Inclusiones fluidas con hidrocarburos a 22°C con plano de orientación preferente que corta un cristal de calcita.....	64
Figura 5.5: Relación entre la temperatura de homogenización y la salinidad calculada a partir de la temperatura de fusión final del hielo para el yacimiento MVT Tres Marías, Chihuahua en calcita, esfalerita y cuarzo. La línea azul, roja y verde representan la regresión lineal para los datos obtenidos en cada mineral. La línea amarilla representa la tendencia de evolución de los fluidos.	65
Figura 5.6: Valores promedio de la relación entre la temperatura de homogenización y la salinidad calculada a partir de la temperatura de fusión final del hielo para los yacimientos Sierra Santa Rosa, Sierra Mojada, Nuevo México, Minas Viejas, Plomosas, Esperanza..	66
Figura 5.7: Valores promedio de la relación entre la temperatura de homogenización y la salinidad calculada a partir de la temperatura de fusión final del hielo para los yacimientos La Pasión, Berrendos (González-Partida et al., 2008) y Reforma (González-Partida et al., 2003).	67
Figura 6.1: Gráfica de la composición isotópica de los principales reservorios del $\delta^{13}\text{C}$. Datos de Kerridge (1985), Rollinson (1993), Exley et al. (1986), Deines y Gold (1973), Kroopnick (1985), Land (1970), Valysaev et al. (1985), Deines (1989) y Ghent y O’Neil (1985).	71
Figura 6.2: Gráfica de la composición isotópica de los principales reservorios del $\delta^{18}\text{O}$. Datos tomados de Harmon y Hoefs (1995), Taylor (1974, 1980), Kyser et al. (1982), Craig (1967), Brenninkmeijer (1993) y Murata et al. (1969).....	72

Figura 6.3: Tendencias propuestas para los patrones de la diagénesis de enterramiento obtenidos al graficar $\delta^{18}\text{O} - \delta^{13}\text{C}$ (PDB) de las rocas calcáreas formadas bajo un régimen de margen pasivo. Tomado y modificado de Heydari (1997).....	74
Figura 6.4: Correlación entre las composiciones isotópicas de oxígeno – carbono ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$) de calcitas provenientes de los yacimientos de Pb-Zn Tres Marías, Nuevo México, Plomosas, Esperanza y Sierra de Santa Rosa. En la figura se muestran los patrones de diagénesis de plataformas calcáreas de Heydari (1997). También se muestran los datos de los yacimientos estratoligados tipo MVT (celestina, barita y fluorita) y asociados de la cuenca de Sabinas (González-Sánchez et al., 2008 en González-Partida et al., 2008) y los valores de calcitas precipitadas durante el Albiano – Aptiano y Cenomaniano de Ferket (2004). Las tendencias de las relaciones isotópicas fueron tomadas y modificadas de González-Partida et al. (2019).....	79
Figura 6.5: Diagrama de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ representando los valores isotópicos de calcitas para los depósitos MVT Pb-Zn de la Cuenca de Sabinas. También se presentan los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ de materia orgánica (Liu et al., 2004), aguas magmáticas (Zheng and Hoefs, 1993), carbonatos marinos (Veizer and Hoefs, 1976) y calizas del Albiano-Aptiano (Zurcher et al., 2001). NM: yacimiento Nuevo México; Plom: yacimiento Plomosas.....	80
Figura 7.1: Formación de tiosulfato por flujo de salmueras de cuenca (flechas azules) que transportan sulfatos que fueron lixiviados de las capas de evaporitas presentes en el área y que fueron reducidos por la materia orgánica de la Formación La Casita. El tiosulfato también pudo ser formado por el contacto directo de las capas de evaporitas (flechas anaranjadas) con la materia orgánica de la Formación La Casita.....	86
Figura 7.2: Formación de tiosulfato por la migración de hidrocarburos de la Formación La Casita hasta las capas de evaporitas presentes en las formaciones suprayacentes, lo que generaría la reducción de sulfato.....	87
Figura 7.3: Esquema de la movilización de los fluidos formadores del yacimiento Tres Marías. Las salmueras de cuenca enriquecidas en tiosulfato oxidado con metales base (flecha amarilla) ascendieron a través de los planos de falla. Los fluidos meteóricos (flechas rojas) movilizaron los quelatos enriquecidos en germanio a través de los planos de falla hasta el paleokarst.....	92
Figura 7.4: Esquema de la mezcla de los fluidos (Flechas amarillas y rojas) que generan el calentamiento de los ácidos orgánicos, seguido por la disolución de la roca caja (karst hidrotermal) y precipitación de calcita en presencia de ácidos orgánicos (microbrechas; líneas en rojo)	92
Figura 7.5: Esquema de la disolución de la roca caja y la precipitación de esfalerita coloforme y botroidal por la disminución en la cantidad de ácidos orgánicos que actúan como buffer. La mezcla de fluidos profundos y someros continua (flecha amarilla y roja). 93	93
Figura 7.6: Esquema de la precipitación del evento 2 caracterizado por ser el evento de mayor depositación de esfalerita y galena. En este evento las esfaleritas tienen alto contenido de hierro y germanio. En este evento se da la precipitación de carbonatos (dolomita y calcita) y yeso. La mezcla de fluidos profundos y someros continua (flecha amarilla y roja).	94
Figura 7.7: Esquema de la precipitación de esfalerita y galena en condiciones de equilibrio lo que permitió que se desarrollara la textura en peine. A su vez se da la formación de agregados de esfalerita y galena subhedrales rellenando espacios vacíos	

dentro de la mineralización. La mezcla de fluidos profundos y someros continua (flecha amarilla y roja).	95
Figura 7.8: Esquema de la brecha de colapso producida por la disolución de la roca caja (karst hidrotermal), durante este evento precipita la matriz criptocristalina y la esfalerita pobre en hierro de manera diseminada y como relleno final de vetillas.....	96
Figura 7.9: Esquema de la erosión de las unidades que cubrían el yacimiento tres marías y la oxidación de la parte superior de la mineralización.....	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1: Resumen de los datos microtermométricos del depósito MVT 3 Marías. Además, se incluyen los datos de las minas Nuevo México, Minas Viejas, Plomosas, Esperanza, La Pasión, Sierra Mojada, Sierra Santa Rosa, Berrendos (González-Partida <i>et al.</i> , 2008) y Reforma (González-Partida <i>et al.</i> , 2003), obtenidos por comunicación personal de González-Partida (2019).....	68
Tabla 6.1: Composición isotópica de carbono y oxígeno de calcita y roca encajonante en los yacimientos de Pb-Zn Tres Marías; Nuevo México (N.M.) Cuerpos Vallecitos, Dolores y Minas Viejas; Plomosas (Plom.) cuerpos Juárez y Cuevitas; Esperanza; Sierra de Santa Rosa.	76

ANEXOS

Anexo 1: Proyecto PAPIIT # IN100121 “Procesos diagenéticos e historia térmica de los mantos de carbón con potencial de gas (CBM) en la Cuenca de Sabinas: Sub-Cuencas Sabinas, Las Esperanzas y Saltillo-Lampacitos”. Hoja 1 de 2.....	122
Anexo 2: Proyecto PAPIIT # IN100121 “Procesos diagenéticos e historia térmica de los mantos de carbón con potencial de gas (CBM) en la Cuenca de Sabinas: Sub-Cuencas Sabinas, Las Esperanzas y Saltillo-Lampacitos”. Hoja 2 de 2.....	123

RESUMEN

El Noreste de México se caracteriza por presentar un gran número de yacimientos estratoligados de fluorita, barita, celestina y Pb-Zn que son formados por remplazamiento de rocas carbonatadas y/o evaporíticas en condiciones hidrotermales de baja temperatura. Diversos estudios han definido algunos de estos depósitos como yacimientos MVT (*Mississippi Valley-Type*).

El depósito de Pb-Zn-Ge Tres Marías se encuentra localizado al NE del estado de Chihuahua, a 25 km de la ciudad de Manuel Benavides. Este cuerpo mineralizado se formó en la zona de intersección entre la falla regional de La Babia (estructura con tendencia NE) y las fallas locales con tendencia NW; y se emplazó como una brecha de colapso en las calizas del Cenomaniano de la Formación Santa Elena (equivalente a la Formación Loma Plata y la Formación Georgetown). El yacimiento se formó durante cuatro episodios de mineralización de esfalerita y galena, y una etapa final de alteración supergénica.

Se reconocieron dos asociaciones de inclusiones fluidas (FIAs) primarias bifásicas (L+V), con grados de rellenos (F)>0.95, en las esfaleritas: 1) Th: 155° a 140°C y salinidades: 18.62% a 17.69% peso equiv. NaCl-CaCl₂; 2) Th: 144.30° a 110.20°C y salinidades: 14.87% a 8.81% peso equiv. NaCl-CaCl₂. En las calcitas se identificaron cuatro FIAs, tres de carácter primario bifásicas (L+V) y con grados de relleno (F)>0.95, y una secundaria Trifásica (L₁+L₂+V): 1) Th: 133° a 124°C y salinidades: 20.22% a 18.63% peso equiv. NaCl-CaCl₂; 2) Th: 145° a 125°C y salinidades: 17.79% a 14.15% peso equiv. NaCl-CaCl₂; 3) Th: 127° a 109.6°C y salinidades: 13.72% a 9.34% peso equiv. NaCl-CaCl₂; y 4) inclusiones fluidas trifásicas secundarias con hidrocarburos (L₁+L₂+V) en calcitas con Th: 60° a 103°C. El sistema químico de las inclusiones es H₂O-NaCl-CaCl₂, con base en las temperaturas de fusión total del hielo. Y presentando tendencias de dilución del fluido mineralizante en la gráfica de Th contra salinidades.

Los valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ en las calcitas hidrotermales, asociadas a la mineralización, muestran tendencias de mezclas de salmueras de cuenca con aguas meteóricas con degradación simultánea de materia orgánica.

Los valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ indican que las calcitas hidrotermales derivan de carbonatos marinos que fueron disueltos por los fluidos mineralizantes con contenido de CO_2 , sin interacción directa con fluidos de origen magmático.

En el yacimiento Tres Marías la materia orgánica actuó de manera indirecta en el caso de la formación del tiosulfato que transporto el azufre y los metales base (Pb, Zn y Ba), ya que la reducción termoquímica del sulfato ocurrió cerca de la Formación La Casita producto de la interacción entre salmueras de cuenca que cargaban sulfatos y la materia orgánica presente en esta formación.

Para el enriquecimiento en germanio, evidenciado en el yacimiento Tres Marías, la presencia de materia orgánica carbonosa fue fundamental, debido a que la maduración termal de los mantos de carbón de la Formación San Carlos generó los ácidos orgánicos que formaron quelatos con el germanio y permitieron su transporte a baja temperatura por aguas meteóricas.

La mezcla de las salmueras de cuenca, a temperaturas moderadas, que transportaban tiosulfato oxidado con metales base y las aguas meteóricas que transportaban los quelatos de germanio (y otros metales y metaloides), generaron la disolución de la roca caja y la precipitación de carbonatos y minerales mena.

Las características mineralógicas, texturales, microtermométricas y geoquímicas del yacimiento Pb-Zn-Ge Tres Marías y la ausencia de una relación genética con rocas magmáticas, permiten confirmar que su estilo de mineralización es del tipo *Mississippi Valley* (MVT).

ABSTRACT

The Northeast of Mexico is characterized by the presence of an important number of stratabound fluorite, barite, celestite and Pb-Zn deposits formed by the replacement of carbonate and/or evaporitic rocks in hydrothermal conditions of low-temperature. Several studies have defined some of these ore bodies as MVT (Mississippi Valley-Type) deposits.

The Tres Mariás Pb-Zn-Ge deposit is located in the north-eastern portion of Chihuahua, 25 km from the city of Manuel Benavides. This ore body was formed in the intersection area between the regional fault La Babia (structure with a north-east trend) and local faults with a northwest trend. It was emplaced as a collapse breccia in the Cenomanian limestones of the Santa Elena Formation (known as Loma Plata Formation in Coahuila and Georgetown Formation in Texas). This deposit was formed during four different sphalerite and galena mineralization stages, and a final stage of supergenic alteration.

Two primary bi-phasic (L+V) Fluid Inclusion Assemblage (FIA) were recognized, with a degree of filling (F)>0.95, in the sphalerites: 1) Th: 155° to 140°C and salinities: 18.62% to 17.69 wt% NaCl-CaCl₂ equiv.; 2) Th: 144.30° to 110.20°C and salinities: 14.87% to 8.81 wt% NaCl-CaCl₂ equiv. Four FIAs were identified in the calcites, three of them are primary bi-phasic (L+V) FIAs and with degree of filling (F)>0.95, and the last one is a triphasic secondary (L₁+L₂+V) FIA: 1) Th: 133° to 124°C and salinities: 20.22 wt% NaCl-CaCl₂ equiv.; 2) Th: 145° to 125°C and salinities: 17.79% to 14.15 wt% NaCl-CaCl₂ equiv.; 3) Th: 127° to 109.6°C and salinities: 13.72% to 9.34 wt% NaCl-CaCl₂ equiv.; and 4) triphasic secondary (L₁+L₂+V) fluid inclusions with hydrocarbons in calcite with Th: 60° to 103°C. Based on the final melting temperatures of ice, the chemical system of the inclusions is H₂O-NaCl-CaCl₂. It presents dilution patterns of the mineralizing fluid in the plot of homogenization temperatures vs salinities.

The isotopic values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ in hydrothermal calcites associated with mineralization, show trends of mixing of basinal brines and meteoric waters with simultaneous degradation of organic matter. The isotopic values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{smow}}$

and $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ indicate the hydrothermal calcites derived from marine carbonates dissolved by CO_2 -rich mineralizing fluids, without direct interaction with magmatic origin fluids.

In the Tres Marías deposit, organic matter acted indirectly in the case of the formation of thiosulfate which transported sulfur and base metals (Pb, Zn and Ba), because thermochemical reduction of sulfate occurred near the La Casita Formation as a result of the interaction between sulfate-bearing basinal brines and the organic matter present in this formation.

The presence of carbonaceous organic matter was essential for the germanium enrichment evidenced in the Tres Marías deposit. The thermal maturation of the coal mantles in the San Carlos Formation generated organic acids that formed chelates with germanium and allowed its transport at low temperatures by meteoric waters.

The mixing of the basinal brines, at moderated temperatures, carrying germanium chelates (among other metals and metalloids), generated the dissolution of the host rock and the precipitation of the carbonates and ore minerals.

The mineralogical, textural, microthermometric and geochemical characteristics of the Pb-Zn-Ge Tres Marías deposit and the absence of a genetic relation with magmatic rocks, confirm that it is a classical Mississippi Valley-Type (MVT) deposit.

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

Los depósitos estratoligados del noreste de México pueden ser clasificados como yacimientos *Mississippi Valley-Type* (MVT), nombre utilizado para describir los yacimientos de Pb-Zn estudiados por primera vez en el valle del Misisipi (Sverjensky, 1986; Anderson y McQueen, 1988; Leach y Sangster, 1993). Según Leach y Sangster (1993) los depósitos MVT corresponden a una familia de yacimientos minerales epigenéticos precipitados a partir de densas salmueras de cuenca, en rangos de temperatura desde 75°C a 200°C, depositados en secuencias carbonatadas de plataforma y que carecen de afinidades genéticas relacionadas a actividad ígnea. Las formas de emplazamiento de los yacimientos MVT puede ser estratiforme, estrato-ligada o discordante; y los sulfuros pueden presentarse como rellenos de espacios abiertos, remplazando rocas sedimentarias y rellenando paleo-karst (Leach *et al.*, 2005).

La cuenca mesozoica de la Fosa de Chihuahua (*Chihuahua Trough*) y la cuenca jurásica de Sabinas (Deford, 1964; Haenggi, 2001) son las principales estructuras que hospedan múltiples yacimientos MVT en el Noreste de México (Camprubí, 2013). Estos depósitos estratoligados están agrupados en la provincia MVT del Noreste de México (según González-Sánchez, 2008; González-Sánchez *et al.*, 2007; González-Partida *et al.*, 2008) y con base en los tipos de yacimientos presentes en la zona se pueden dividir en las subprovincias norte de fluorita, centro de plomo-zinc, centro de barita y sur de celestina.

Durante los últimos 70 años se han explotado los depósitos estratoligados del noreste de México (Megaw, 2001), siendo el principal productor de minerales como celestina, fluorita y barita, además de metales base como plomo y zinc (Camprubí, 2013). No obstante, aún queda un amplio trabajo científico por realizar con respecto al estudio del origen y características de los diferentes depósitos de plomo-zinc del noreste de México (**Figura 1.1**).

El depósito Tres Marías Zn-Pb-Ge en Chihuahua (**Figura 1.1, 21**), se encuentra hospedado en rocas calcáreas de edad Cretácico medio (Formación Santa Elena)

(Megaw, 2001; Saini-Eidukat *et al.* 2016; Ostendorf *et al.*, 2017). Sus principales minerales de mena son la galena y la esfalerita; ésta última presenta altas concentraciones de germanio (960 ppm) y a su vez se encuentra asociada a hidrocarburos (Saini-Eidukat *et al.*, 2009). Saini-Eidukat *et al.* (2009) reportan la presencia de esfalerita botroidal con hábito lamelar que exhibe un intercrecimiento entre esfalerita rica en hierro-germanio, y esfalerita baja en hierro y rica en germanio. El segundo tipo de esfalerita reportado por Saini-Eidukat *et al.* (2009) corresponde a esfalerita eudral bandeada con bajo contenido de hierro y un alto contenido de germanio. Estos autores también reportan una zona de oxidación dentro del depósito que presenta un menor contenido de germanio, pero algunos de los minerales supergénicos que cristalizaron a partir de los minerales oxidados presentan altos valores de germanio. Según Saini-Eidukat *et al.* (2009) la willemita ocurre como remplazamiento intersticial de esfalerita y relleno de fracturas en la zona oxidada, que puede presentar enriquecimiento inusual en Pb (2.0 wt. %) y Ge (4000 ppm) producto de la oxidación de las esfaleritas primarias con alto contenido en germanio. El cuerpo mineralizado corresponde a una brecha de colapso en forma de zanahoria invertida hospedada principalmente en la Formación Santa Elena, aunque la mineralización puede extenderse hasta la Formación Buda (Megaw, 2001; Saini-Eidukat *et al.*, 2009). Entre los años 1949 a 1992 se extrajeron 125000 toneladas de óxidos y sulfuros de los cuales correspondían en un 11-24% de minerales Zn, 5-8% de minerales de plomo, 20.7% de Fe y 400-600 ppm de germanio; en la actualidad se estima que la mina Tres Marías tiene el potencial de generar entre 20000 a 200000 toneladas de óxidos de zinc/germanio de alta ley (Megaw, 2001). Saini-Eidukat *et al.* (2009) realizaron análisis isotópicos en roca total de los sulfuros del depósito plomo-zinc Tres Marías obteniendo valores de 5‰ a 8.3‰ $\delta^{34}\text{S}$ y en muestras separadas de galena y esfalerita obtuvieron valores de 4.8‰ y 6.1‰ $\delta^{34}\text{S}$, respectivamente. Saini-Eidukat *et al.* (2016) sugieren como posible fuente del germanio el hidrocarburo que migró, que es representado actualmente por la amplia presencia de bitumen dentro del yacimiento.

Cook *et al.* (2009) y Cook *et al.* (2015) realizaron análisis de LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry*), FIB-SEM (*Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy*) y microespectroscopia XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) en las esfaleritas aciculares ricas en hierro del depósito Pb-Zn Tres Marías obteniendo como resultado mapas de elementos traza que muestran el enriquecimiento de germanio en las mismas bandas de hierro. Además, se encontró la presencia de elementos menores como el As, Pb y Ti. Los resultados de los espectros de K-edge XANES para el Ge y el Fe comprueban la existencia del germanio en su forma tetravalente (Ge^{4+}) y del hierro en su forma bivalente (Fe^{2+}) dentro de las esfaleritas, lo cual sugiere que la sustitución del Ge^{4+} por (Zn^{2+} , Fe^{2+}) con vacantes en la estructura de la esfalerita compensaría el balance de carga (Cook *et al.*, 2015; Belissont *et al.*, 2016).

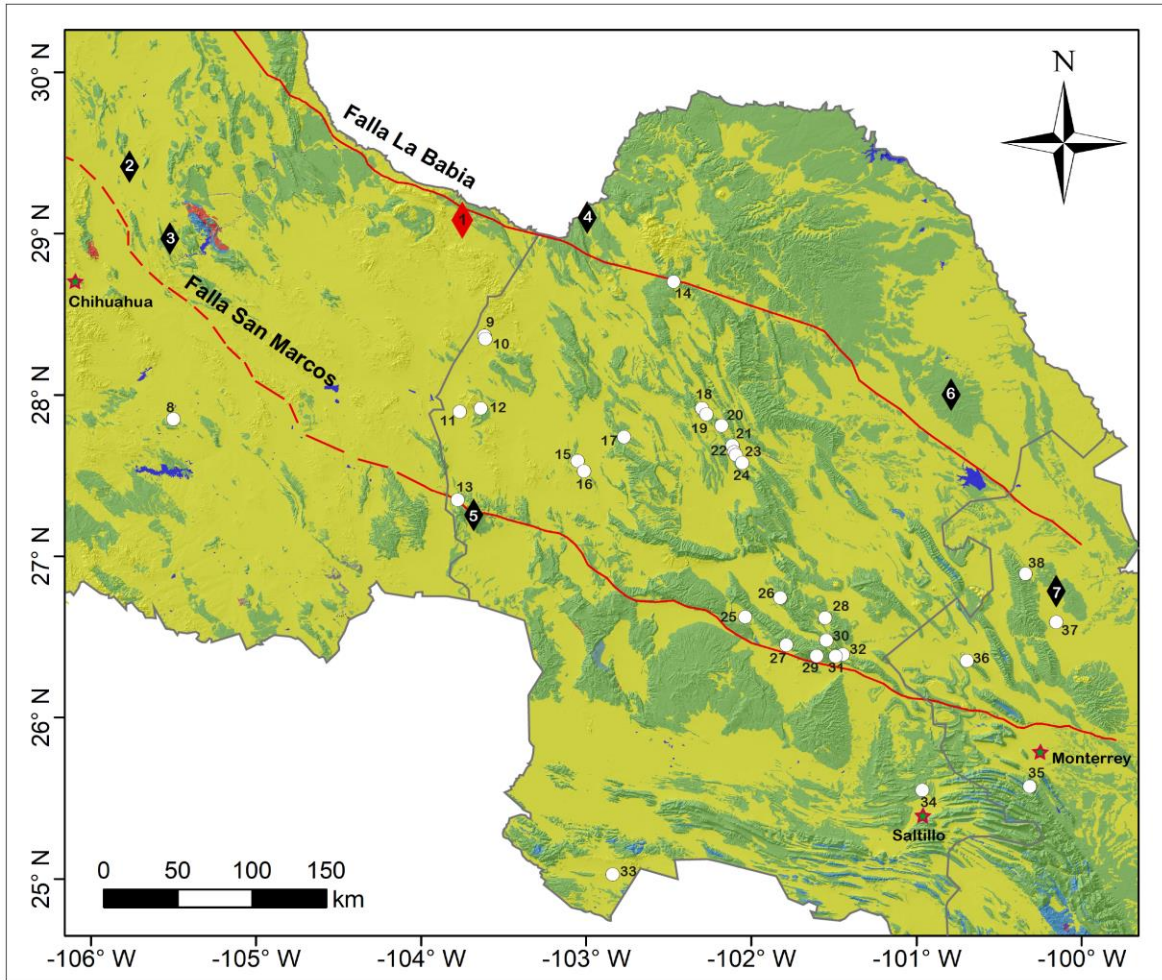


Figura 1.1: Mapa de localización de las minas de Plomo-Zinc del tipo MVT de los estados de Chihuahua, Coahuila y Nuevo León, listadas a continuación: 1 – Tres Marías, 2 – Esperanza, 3 – Plomosas, 4 – La Pasión, 5 – Sierra Mojada, 6 – Minas Viejas, 7 - Nuevo México, 8 – Carmen, 9 – Diamantina, 10 – San Lorenzo, 11 – Santa Elena, 12 – La Esperanza, 13 – Agrupamiento Fortaleza, 14 – Cerritos I y II, 15 – San Francisco, 16 – Puerto Arturo, 17 – La Bayoneta, 18 – El Porvenir, 19 – Carrizalejo, 20 – Las Águilas, 21 – El Plomo, 22 – El Cedrito I, 23 – Las Torres, 24 – El Cedro, 25 – La Luz, 26 – Agrupamiento Reforma, 27 – Nueva Reforma, 28 – Roca Verde, 29 – Bonanza, 30 – Roca Flores, 31 – Rincón Rojo, 32 – Roca Rica, 33 – El Socorro, 34 – Puerto Rico, 35 – El Diente, 36 – Agrupamiento Mina, 37 – La Cucaracha, 38 – Sacramento. Modificado de las planchas 1:250000 del Servicio Geológico Mexicano.

El estudio más reciente del yacimiento Tres Marías lo realizaron Ostendorf *et al.* (2017) que consiste en un estudio isotópico del Rb, Sr y Pb en esfalerita, calcita y la roca encajonante. En este estudio clasificaron las esfaleritas en grupos de alta concentración de Sr (1.5 – 2.6 ppm) y baja concentración de Sr (0.1 – 0.4 ppm), concluyendo que esta variación del Sr está relacionada con la proximidad de las esfaleritas a la roca de caja. Según Ostendorf *et al.* (2017) la esfalerita baja en Sr está conformada principalmente por agregados masivos [tipo I según Saini-Eidukat *et al.* (2009)]; la esfalerita con alto contenido de Sr es una esfalerita porosa [tipo I por Saini-Eidukat *et al.* (2009)] y la esfalerita bandeada euedral [tipo II según Saini-Eidukat *et al.* (2009)]. Ostendorf *et al.* (2017) obtienen una edad de validez probabilística (*errochrone*) en la gráfica de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ con un valor de 29.7 ± 1.2 Ma y un MSWD (*Mean Squared Weighted Deviation*) de 82. Esta gráfica presenta un patrón atribuido a la mezcla de dos reservorios diferentes del Sr, el primero de ellos relacionado a un fluido mineralizante con un contenido moderado de Sr radiogénico y, el segundo relacionado a la roca encajonante de naturaleza calcárea. Los valores de la gráfica fueron iterativamente reconstruidos por medio del método de regresión planar integrado en el tiempo obteniendo una edad de 28.8 ± 1.7 Ma con un MSWD= 0.05 la cual se considera como la edad de formación de la mineralización del depósito Tres Marías (Ostendorf *et al.*, 2017). Estos autores consideran con base en la edad de mineralización obtenida, que el yacimiento Tres Marías se formó durante el evento tectónico extensional de Cuencas y Sierras y el amplio magmatismo del Oligoceno. Debido a la similitud de los valores de Pb con algunos depósitos magmáticos-hidrotermales y la ausencia de datos de microtermometría Ostendorf *et al.* (2017) consideran que el depósito Tres Marías presenta una afiliación magmática y lo clasifican como un depósito de reemplazamiento de carbonato. Así mismo, Ostendorf *et al.* (2017) consideran que los demás depósitos cercanos son depósitos de Pb-Zn que pueden ser híbridos de los depósitos MVT con reemplazamiento de carbonatos.

El presente trabajo se realiza con el objetivo de esclarecer la génesis del depósito Pb-Zn Tres Marías por medio del estudio de petrografía, minerografía, microtermometría de inclusiones fluidas y el análisis de isótopos estables de

oxígeno y carbono. Además, se presentan nuevos datos de microtermometría e isótopos estables de diversos prospectos de Pb-Zn presentes en la cuenca de Sabinas para comparar sus características con el depósito de Pb-Zn Tres Marías.

1.2. Planteamiento del Problema

El cuerpo mineralizado de Pb-Zn-Ge Tres Marías ha sido material de estudio en diversas investigaciones (Megaw, 2001; Saini-Eidukat *et al.*, 2009; Cook *et al.*, 2009; Cook *et al.*, 2015; Saini-Eidukat *et al.*, 2016; Ostendorf *et al.*, 2017), donde el tema principal de investigación ha sido la distribución y enriquecimiento del germanio en las esfaleritas. Además, en el estudio más reciente realizado por Ostendorf *et al.* (2017) sugieren que el yacimiento Tres Marías y demás depósitos estratoligados cercanos presentan una génesis híbrida entre yacimientos MVT y de reemplazamiento de carbonatos con base en las edades Rb-Sr obtenidas por ellos. Sin embargo, no existe un estudio detallado de las características genéticas del yacimiento Tres Marías que permita corroborar la conclusión de Ostendorf *et al.* (2017).

Con el fin de realizar una correcta caracterización del yacimiento Pb-Zn-Ge Tres Marías se plantea dar respuesta a las siguientes preguntas con ayuda de nuevos datos obtenidos mediante análisis petrográficos, mineragráficos, microtermométricos y de isótopos estables: ¿Cuál fue el orden de formación de los diferentes minerales que componen el yacimiento? ¿Cuál fue la naturaleza de los fluidos mineralizantes y cuáles fueron los mecanismos que produjeron la precipitación de minerales? ¿Cómo fue la interacción entre roca encajonante y el fluido mineralizante? ¿Cuál es la relación entre la formación del yacimiento y los remanentes de materia orgánica presentes en este? ¿los fluidos mineralizantes que formaron otros yacimientos Pb-Zn dentro de la Cuenca de Sabinas presentan características similares a los fluidos formadores del yacimiento Pb-Zn-Ge Tres Marías?

1.3. Justificación

En la región Noreste de México, en los estados de Chihuahua, Coahuila y Nuevo León, se han identificado más de 200 depósitos estratoligados de fluorita, celestina, barita y Pb-Zn (González-Sánchez *et al.*, 2007). Dentro de estos yacimientos pueden ocurrir casos extraordinarios en los que se presentan altas concentraciones de metales como el germanio o el galio, los cuales son valiosos debido a su rareza y amplia utilidad en el desarrollo tecnológico.

El yacimiento mineral de Pb-Zn Tres Marías en Chihuahua, es uno de los depósitos de mayor interés económico debido a su elevado contenido de germanio en la esfalerita. Por esta razón la mayoría de estudios realizados en el depósito (Megaw, 2001; Saini-Eidukat *et al.*, 2009; Cook *et al.*, 2009; Cook *et al.*, 2015; Saini-Eidukat *et al.*, 2016; Ostendorf *et al.*, 2017) se han enfocado en las características cristalográficas y cristal químicas de las esfaleritas y de distribución del germanio en la willemita. A pesar de estos estudios, hasta la fecha no se ha definido la paragénesis mineral ni el análisis de la naturaleza de los fluidos formadores del yacimiento Pb-Zn Tres Marías. Además, no se tiene un modelo que represente la evolución espacio temporal del yacimiento. Finalmente, no existe una comparación de las características de los fluidos formadores de otros yacimientos estratoligados de Pb-Zn en la Cuenca de Sabinas.

Los estudios mineralógicos, mineragráficos, microtermométricos e isotópicos son indispensables para establecer las condiciones de formación y clasificación de un yacimiento mineral, dado que los fluidos encontrados dentro de una cuenca sedimentaria pueden provenir de diferentes fuentes (fuentes magmáticas, aguas meteóricas, salmueras de cuenca, hidrocarburos, entre otros); la formación de los yacimientos estratoligados puede ser el resultado de la interacción de dos o más de estos fluidos. Por esta razón, se plantea el estudio detallado del yacimiento de Pb-Zn Tres Marías y la comparación con otros yacimientos estratoligados de Pb-Zn de la Cuenca de Sabinas con el fin de responder las interrogantes planteadas previamente.

1.4. Hipótesis

Los fluidos mineralizantes de los yacimientos estratoligados de Pb-Zn en la Provincia MVT del noreste de México son salmueras de cuenca que transportan los metales base, posiblemente como complejos clorurados, y que precipitan al mezclarse con fluidos de diferente salinidad o temperatura, o por la degradación de materia orgánica. Las reacciones involucradas en la precipitación pueden generar ácidos que disuelvan la roca encajonante y produzcan las estructuras de colapso. El enriquecimiento de germanio se produce por la disolución de algún tipo de materia orgánica (carbonosa, pirobitumen o hidrocarburos).

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

- Comprender la génesis y evolución del yacimiento de Pb-Zn-Ge Tres Marías con el fin de contribuir al conocimiento de los yacimientos estratoligados del Noreste de México.

1.5.2. Objetivos Específicos

- Determinar por medio de estudios petrográficos y minerográficos la secuencia paragenética del depósito Pb-Zn-Ge Tres Marías, Chihuahua.
- Analizar por medio de la microtermometría de inclusiones fluidas las mineralizaciones de Pb-Zn Tres Marías, Esperanza, Plomosas, La Pasión, Sierra Mojada, Minas Viejas, Nuevo México, Sierra de Santa Rosa, Berrendos y Reforma, para determinar la composición de la salmuera y la temperatura de los fluidos mineralizantes.
- Identificar las fuentes de los fluidos y evaluar las interacciones fluido/roca mediante el análisis de los isótopos de carbono y oxígeno de la mineralización observada y compararlos con los datos obtenidos de los yacimientos de Nuevo México (Cuerpos Vallecitos, Dolores y Minas Viejas), Plomosas (cuerpos Juárez y Cuevitas), Esperanza y Sierra de Santa Rosa.
- Comprender el papel que desempeñó la materia orgánica en la formación del yacimiento.

CAPITULO 2: MARCO GEOLÓGICO

2.1 Geología Regional del Noreste de México

La Cuenca de Sabinas y la Fosa de Chihuahua (*Chihuahua Trough*) son las cuencas mesozoicas que conforman parte de los estados de Chihuahua, Coahuila y Nuevo León y en las cuales se suelen concentrar cientos de yacimientos estratoligados de Pb-Zn, fluorita, barita y celestina (Campa y Coney, 1983; González-Sánchez, 2008; González-Sánchez *et al.*, 2007; González-Partida *et al.*, 2008; Camprubí, 2013). De manera general la Cuenca de Sabinas y la Fosa de Chihuahua consisten de bloques de basamento Paleozoico separados por fallas de edad Triásico los cuales controlaron parcialmente la depositación de las facies del Jurásico tardío al Cretácico y los patrones estructurales del episodio compresivo Laramide (Deford, 1964; Wilson, 1990).

La Cuenca de Sabinas y la Fosa de Chihuahua se encuentran entre elementos tectónicos que forman altos de basamento (Haenggi, 2001; Goldhammer, 1999). La Fosa de Chihuahua está limitada al NNE por la Península del Diablo y al WSW por la Península de Aldama las cuales presentan litologías del Precámbrico al Paleozoico (Tovar-Rodríguez, 1981); y la Cuenca de Sabinas está limitada al NNE por la Península de Burro-Peyotes y al WSW por el Bloque Coahuila (Wilson, 1990). La Península Burro-Peyotes está conformada por rocas metasedimentarias del Paleozoico Superior (Wilson, 1990; González-Sánchez *et al.*, 2007); y el Bloque de Coahuila está conformada por un basamento posiblemente de edad Proterozoica al que sobreyacen rocas volcanoclásticas del Carbonífero al Pérmico intrusionadas por rocas graníticas a granodioríticas de edad permo-triásica (Wilson, 1990; Goldhammer, 1999; Tovar-Rodríguez, 1981; González-Sánchez *et al.*, 2007).

La Fosa de Chihuahua y la cuenca de sabinas se encuentran separadas de la Península de Aldama y el Bloque Coahuila por el Sistema de Fallas San Marcos, de movimiento lateral izquierdo, y que estuvo activa durante la etapa de rifting del Triásico al Jurásico (Chávez-Cabello *et al.*, 2005; Oviedo-Padrón *et al.*, 2010). La Fosa de Chihuahua y la Cuenca de Sabinas son delimitadas por la Península del

Diablo y la Península de Burro-Peyotes al NNE por el Sistema de Fallas de La Bafia, de movimiento lateral izquierdo, activa durante el Triásico – Jurásico (Charleston, 1981).

El basamento de la Fosa de Chihuahua es idéntico al basamento rocoso Proterozoico de Norteamérica. Los primeros eventos registrados al noreste de Chihuahua corresponden con la depositación de las rocas de *Carrizo Mountain* de 1400-1300 Ma y la intrusión de rocas graníticas de 1350-1270 Ma encontradas en pozos de PEMEX y la Sierra del Cuervo (Haenggi, 2001). Cerca de los 1260 Ma, el Rift de De Baca afectó la parte norte de la Fosa de Chihuahua, y a su vez durante esta misma época las rocas del grupo Carrizo sufrieron su primer episodio de metamorfismo (Haenggi, 2001).

Durante los 1100 Ma la región fue sujeta al diastrofismo *Grenville* caracterizado por el emplazamiento de batolitos, el cabalgamiento de la falla Streeruwitz, el metamorfismo retrógrado del grupo *Carrizo Mountain* y la depositación sinorogénica de la formación Hazel (Haenggi, 2001). Las rocas ígneas de *Franklin Mountains* y la provincia granítica del Llano puede extenderse hacia la región noreste de Chihuahua como un único batolito Grenville [Denison *et al.* (1984) en Haenggi (2001)].

La actividad tectónica más antigua en la Fosa de Chihuahua es la manifestación de un margen transformante en Norteamérica durante el Proterozoico tardío – Paleozoico (Goetz y Dickerson, 1985). Las estructuras proterozoicas han sido reactivadas durante diferentes épocas y son utilizadas para explicar elementos de la Fosa de Chihuahua durante el Paleozoico y Mesozoico (Haenggi, 2001). Durante los 1100 Ma. el cabalgamiento de Streeruwitz generó metamorfismo cataclástico y deformación de las formaciones Allamoore y Hazel como evento final proterozoico (Haenggi, 2001).

Las rocas Paleozoicas anteriores al Misisipiense en el área de la Fosa de Chihuahua son producto de la depositación cratónica a lo largo de un margen pasivo (Haenggi, 2001). Una arenisca transgresiva de edad Cámbrico – Ordovícico sugiere el avance del mar en una dirección noreste en Norteamérica

(Haenggi, 2001). Durante el Ordovícico tardío ocurre la separación del terreno Cuyania del margen de Laurentia y su posterior amalgamación a Gondwana (Dickerson y Keller, 1998; Haenggi, 2000). Estudios de proveniencia de sedimentos, para unidades del Paleozoico temprano, realizados en las minas Plomosas y Cerro Carrizalillo indican áreas fuentes al norte y noreste, pero no al sureste o este, dirección donde se encontraba el terreno Cuyania (Bridges, 1962; Reyes-Cortés and Potter, 1987 en Haenggi, 2001) sugiriendo la presencia de un océano al suroeste del cratón norteamericano a finales del Proterozoico y durante el Paleozoico temprano (Haenggi, 2001). La interpretación de este autor sugiere la existencia de una discontinuidad prominente entre un océano y Cuyania hasta el Ordovícico Medio y también con los terrenos acrecionados del Paleozoico tardío.

Durante el Paleozoico tardío ocurrieron cuatro eventos tectónicos principales dentro del área de la Fosa de Chihuahua, de los cuales tres han sido reconocidos a lo largo de las Montañas Rocallosas Ancestrales (Haenggi, 2001). El evento tectónico más antiguo corresponde a la deformación por cabalgamientos durante el Misisipiano – Pensilvaniano, seguido por la orogenia Pensilvaniana y continuando con la deformación compresiva que genera pliegues y cabalgaduras durante el Pensilvaniano-Pérmico. Finalmente, durante el Pérmico ocurre la erosión e inclinación del orógeno (Haenggi, 2001). Estos eventos tectónicos corresponden a la orogenia Ouachita-Marathon-Sonora, debida al choque entre Laurentia y Gondwana producto del cierre del mar Rhéico (Wilson, 1990; Poole *et al.*, 2005). Durante el Pérmico tardío – Triásico temprano ocurrió el emplazamiento de diversos cuerpos graníticos y rocas de arco volcánico (Wilson, 1990; Salvador 1991; Torres *et al.*, 1999; Haenggi, 2002). Los granitos del Pérmico – Triásico se formaron después del desarrollo de un arco insular Paleozoico tardío ubicado al sur de la falla San Marcos (Mckee *et al.*, (1988); Haenggi, 2002).

A partir del Jurásico temprano la Fosa de Chihuahua y la Cuenca de Sabinas fueron sometidas a eventos extensionales relacionados con la apertura del Golfo de México (Wilson, 1990; Haenggi, 2002).

La etapa de rifting inició posterior al emplazamiento de los granitos del Pérmico – Triásico, y está definida por la depositación al norte de las cuencas, en *grabens* y *semi-grabens*, de las unidades que conforman al Grupo Huizachal correspondientes a lechos rojizos del Triásico tardío al Liásico (Formación La Boca) y conglomerados basales del Jurásico Medio (Formación la Joya); al sur de la Cuenca de Sabinas se depositaron sedimentos volcanoclásticos rojizos, se emplazaron rocas ígneas intrusivas y tobas correspondientes a la Formación Nazas y cuya edad se asume es similar a la del Grupo Huizachal (Wilson, 1990; Santamaría-Orozco *et al.*, 1991; Haenggi, 2002). Durante la depositación de estas unidades de lechos rojos, el Noreste de México fue afectado por fallas normales y fallas laterales con dirección NW-SE (Sistema de Falla la Babia y Sistema de Falla San Marcos) que subdividió la región en altos y bajos topográficos correspondientes a la Península del Diablo, la Península de Aldama, la Península Burro-Peyotes, el Bloque Coahuila, la Fosa de Chihuahua y la Cuenca de Sabinas (Wilson, 1990; Santamaría-Orozco *et al.*, 1991; Haenggi, 2002).

Durante el Jurásico Tardío la Fosa de Chihuahua y la Cuenca de Sabinas sufrieron eventos de transgresión y regresión marina formándose secuencias de evaporitas (Formación Minas Viejas) y rocas terrígenas de grano fino, además, de algunas capas de conglomerados y areniscas (Formación La Gloria) que indican episodios de levantamiento de los altos de basamento y/o subsidencia de las cuencas (Wilson, 1990; Cantú-Chapa *et al.*, 1985; Goldhammer, 1999; Eguiluz de Antuñano, 2001). A medida que aumenta la subsidencia de las cuencas, las rocas de la Formación La Gloria son cubiertas por las rocas de la Formación La Casita (Kimmeridgiano – Tithoniano; Wilson, 1990; Eguiluz de Antuñano, 2001, 2011).

A finales del Jurásico tardío – inicios del Neocomiano, la tasa de sedimentación superó la subsidencia de la Fosa de Chihuahua, produciendo períodos intercalados de regresión y transgresión. Estos periodos regresivos formaron facies evaporíticas representadas por la cuenca evaporítica Titoniana-Neocomiana (Haenggi, 1996; DeFord y Haenggi, 1970; Tovar-Rodríguez, 1981) y la Formación Navarrete (Formación Barril Viejo en Coahuila; Haenggi, 2002; Eguiluz de

Antuñano, 2001, 2011) compuesta principalmente por areniscas calcáreas y lutitas relacionados a ambientes marinos someros.

Durante el Neocomiano medio al Aptiano temprano se depositó la Formación las Vigas, una unidad con características sedimentarias fluviales, lacustres y de bahía indicando la fluctuación entre el ambiente continental y marino somero; la Formación Taraises es su equivalente infranerítico conformado por carbonatos y lutitas (Goldhammer, 1999; Haenggi 2002; Eguiluz de Antuñano, 2011). Cerca de la Península Burro-Peyotes se depositó la Formación Hosston (Berriasiano – Barremiano Superior) unidad de areniscas y conglomerados que cubrió casi en su totalidad a esta península (González-Sánchez, 2008). A su vez, en las inmediaciones del Bloque Coahuila se depositaron las rocas de la Formación San Marcos conformada por conglomerados y areniscas de ambientes continentales a marinos someros (González-Sánchez, 2008).

Durante el Barremiano al Aptiano se desarrolló el arrecife de la Formación Cupido-Sligo y que separó la Cuenca de Sabinas en dos regiones. Al Oeste del arrecife inicialmente se depositaron sedimentos deltaicos productos de las partes más elevadas del Bloque de Coahuila y a medida que la subsidencia continuaba, y el arrecife permitía el paso restringido de agua marina, se formaron capas evaporíticas de yeso y anhídrita correspondientes a la Formación La Virgen (Wilson, 1990; Eguiluz de Antuñano, 2001). Durante este mismo periodo, al Este y Sureste de la Formación Cupido-Sligo se formaron los carbonatos pelágicos de la Formación Tamaulipas Inferior (Eguiluz de Antuñano, 2001; Barboza-Gudiño *et al.*, 2004). Durante el Aptiano Inferior, al Este del arrecife de la Formación Cupido-Sligo se depositaron, discordantemente sobre la Formación La Virgen, los carbonatos de ambiente lagunar de la unidad informal Cupidito (Eguiluz de Antuñano, 2011).

Durante el Aptiano medio y el Albiano temprano la Formación Cuchillo (Formación La Peña en la Cuenca de Sabinas) se depositó, registrando la transgresión marina definitiva hacia la Fosa de Chihuahua; este evento transgresivo del mar cubrió el Bloque de Coahuila y la Península de Burro-Peyotes permitiendo la depositación

de sedimentos marinos sobre estos altos de basamento (Eguiluz de Antuñano, 2011). Además, se encontraron riolitas porfiríticas que indican actividad ígnea durante el Albiano (Haenggi, 2002).

Para el Albiano medio - tardío el mar se encontraba cubriendo el área de la Fosa de Chihuahua y la Cuenca de Sabinas, lo que permitió la formación de plataformas calcáreas (Formaciones Benigno, Lagrima y Aurora) y el cambio de facies lateral a areniscas (Formación Cox) hacia Texas y de mudstone a wackestone con pedernal (Formación Tamaulipas Superior) hacia el Oeste (Wilson, 1990; Goldhammer, 1999; Haenggi, 2002).

Durante el Albiano tardío - Cenomaniano continuó la subsidencia permitiendo la sedimentación de facies calcáreas y arcillosas de la parte superior de la Formación Aurora la cual es equivalente a la Formación Finlay en Texas, la Formación Loma Plata o Santa Elena en Chihuahua, la Formación Georgetown al Norte de Texas y a la parte superior de la Formación Tamaulipas Superior (Wilson, 1990; Eguiluz de Antuñano, 2001; Haenggi, 2002). La depositación de estas unidades representa un ambiente de aguas poco profundas que culminó con el depósito de sedimentos terrígenos correspondientes a la Formación Del Rio y de lodolitas calcáreas de la Formación Buda durante el Cenomaniano Inferior a Medio y Cenomaniano Superior, respectivamente (Haenggi, 2002).

Durante el Cenomaniano medio – Senoniano se registra un cambio en el ambiente de depositación de carbonatos de aguas someras a rocas marinas terrígenas (Formación Buda y Formación Ojinaga – Eagle Ford); este cambio de ambiente se debe posiblemente al crecimiento de la cordillera durante las últimas etapas de la orogenia Sevier (Muehlberger, 1992; Haenggi, 2002). Durante el Cenomaniano-Senoniano algunos sectores de la Fosa de Chihuahua sufrieron actividad ígnea y metamorfismo (Haenggi, 2002). Esta actividad ígnea también se reporta durante el Cretácico superior al Paleoceno (McDowell & Maugher, 1994).

La orogenia Laramide es un término aplicado a los eventos compresivos que generaron acortamiento en el área oeste de Norteamérica durante el Cretácico tardío al Terciario temprano debido a la reducción del ángulo de subducción de la

Placa Farallón (Eguiluz de Antuñano *et al.*, 2000; Haenggi, 2002; Cuéllar-Cárdenas *et al.*, 2012). Durante este evento compresional, la Fosa de Chihuahua sufrió inversión tectónica, formando así el cinturón tectónico de Chihuahua (DeFord, 1958 a). El tectonismo durante la orogenia Laramide avanzó desde el oeste al este producto del cabalgamiento de la placa Norteamérica sobre la placa Farallón hacia el SW. Como resultado de esto, la orogenia cordillerana se hace más joven de oeste a este (Haenggi, 2002).

Se estima que la Orogenia Laramide afectó la Sierra Madre Oriental durante el Cretácico Tardío-Eoceno Temprano según la edad de los sedimentos sin-orogénicos del Grupo Difunta incluso pudiendo alcanzar edades más jóvenes como Oligoceno Temprano (Eguiluz de Antuñano *et al.*, 2000; Chávez-Cabello *et al.*, 2009). Se estima que para la región de Sonora la Orogenia Laramide ocurrió entre los 75 a 39 Ma (Iriondo, 2001; Chávez-Cabello *et al.*, 2009).

La orogenia Laramide para la Fosa de Chihuahua tuvo lugar durante el Eoceno con la inversión de fallas jurásicas - aptianas, evidenciado por las rocas intrusivas y volcánicas a lo largo del límite entre la parte sur de la fosa y la plataforma Aldama (Haenggi, 2002). Al este de la Fosa de Chihuahua se formaron una serie de plegamientos asimétricos y fallamientos producto de la migración de las evaporitas desde los sinclinales hacia los anticlinales (Haenggi, 2002). La mayoría de las fallas principales mapeadas son inversas y se encuentran cerca del límite entre la Fosa de Chihuahua y la Plataforma del Diablo. Además, se observa la formación de fallas normales para compensar el flujo de las evaporitas (Haenggi, 2002).

La deformación Laramide para la Cuenca de Sabinas fue independiente y más joven que la de la Sierra Madre Oriental. La deformación dentro de la Cuenca de Sabinas inició en el Eoceno Inferior y terminó a los 41 Ma (Chávez-Cabello *et al.*, 2009).

Durante el Oligoceno Tardío se evidencia un evento tectónico de “piel delgada” que deformó la cuenca de Sabinas y la Fosa de Chihuahua, resultando en varios plegamientos sigmoidales con tendencia SE-NW, los cuales son concordantes con

desgarres laterales izquierdos dentro de una zona de transpresión sinistral que afecta a las cuencas que se encuentran entre el Sistema de Fallas de la Babia – Sistema de Fallas Rio Bravo al Noreste de México y el Sistema de Fallas San Marcos al Suroeste de la Cuenca Sabinas y la Fosa de Chihuahua (Flotte *et al.*, 2004). Aunque este evento puede ser reconocido como un episodio tectónico del final de la Orogenia Laramide también puede ser llamado como Orogenia Hidalgoana que corresponde a eventos jóvenes de deformación producto del despegue por capas de sales o lutitas en el noreste de México (Gray y Lawton, 2011)

Según Haenggi (2002) la actividad tectónica post-Laramide incluye la continuación del tectonismo evaporítico, tectonismo por gravedad (fallamiento normal), intrusión ígnea dispersa, vulcanismo menor y erosión de la estructura Laramide. El magmatismo fue más intenso hacia el Oeste de México durante los 39 – 18 Ma dando origen a la Gran Provincia Ígnea Silícea de la Sierra Madre Occidental (Ferrari *et al.*, 2017).

Un evento extensivo inició en el Oligoceno tardío en la mitad oriental de la Sierra Madre Occidental, provocando la formación de grabenes limitados por fallas de alto ángulo que corresponden a la Provincias de Cuencas y Sierras mexicana (Ferrari *et al.*, 2017). En el oeste de Chihuahua varios grabenes cortan la sucesión de ignimbritas del Eoceno Tardío-Oligoceno Temprano (38 a 33 Ma; Ferrari *et al.*, 2017).

La migración de la extensión hacia el W comenzó en el Mioceno temprano-medio hasta concentrarse en la parte más occidental de la Sierra Madre Occidental en el Mioceno tardío (Ferrari *et al.*, 2005). La extensión en la región del Golfo de California comenzó después de que la subducción de la microplaca Magdalena terminó, y la transferencia de Baja California a la placa del Pacífico inició por medio de fallamientos transtensionales, formando el *rift* de California (12.5 Ma- al presente; Ferrari *et al.*, 2013; 2017).

2.2 Geología local del yacimiento de Pb-Zn-Ge Tres Marías, Chihuahua.

El yacimiento de Pb-Zn Tres Marías se encuentra a 25 km al Noreste de la ciudad de Manuel Benavides en el estado de Chihuahua, con coordenadas 29° 8' 38.38" N de Latitud y 103° 40' 3.53" O de Longitud (**Figura 2.1**). El área está conformada principalmente por rocas sedimentarias del Cretácico al Holoceno, y en menor medida por rocas ígneas extrusivas (Rodríguez-Carlos y Pérez-Román, 2009).

La base de la columna estratigráfica del área, de la carta geológica de Manuel Benavides (**Figura 2.1**), inicia con las areniscas, lutitas y conglomerados de la Formación Las Vigas (Valanginiano-Hauteriviano; Burrows, 1910), aunque más al Suroeste en pozos petroleros se han encontrado rocas de la Formación La Casita (Kimeridgiano-Tithoniano) a las que la sobreyacen evaporitas seguidas por las rocas de la Formación Navarrate (Neocomiano-Aptiano) y la Formación Las Vigas (Haenggi, 2002; Tovar-Rodríguez, 1981). Sobreyaciendo a la Formación Las vigas se encuentran las calizas y lutitas de la Formación Cuchillo (Barremiano-Aptiano; Haenggi, 1966), seguida por la Formación Benigno (Albiano inferior-medio; Haenggi, 1966), continuada por las calizas y lutitas de la Formación Walnut (Formación Lagrima; Haenggi, 1966), a la que le sobreyacen las calizas de la Formación Finlay (Haenggi, 1966), seguida por las calizas y lutitas de la Formación Benavides (Amsbury, 1958).

Sobre la Formación Benavides se depositaron las espesas capas de calizas de la Formación Santa Elena (equivalente a las Formaciones Loma Plata y Georgetown; Amsbury, 1958), la que es la roca encajonante del yacimiento de Pb-Zn Tres Marías. Sobre estas calizas se depositaron las lutitas de la Formación Del Río (Hill y Vaughan, 1898) y es seguida por la Formación Buda (Vaughan, 1900), la cual es sobreyacida por la Formación Ojinaga (Cenomaniano-Turoniano; Burrows, 1910). Estas unidades litológicas son las únicas presentes dentro del área de la mina Tres Marías, además, no se observa ninguna roca intrusiva en las cercanías del proyecto (Megaw, 2001).

En el resto del área se observa que las rocas de la Formación San Carlos-Aguja del Cretácico Tardío (Vaughan, 1900; Adkins, 1932) que son correlacionables con

la parte inferior de la formación Picacho (Lehman, 1985; Vivar, 1925), las cuales fueron depositadas en ambientes deltaicos a marinos someros, y presentando mantos de carbón de tipo húmico sub-bituminosos (kerogeno tipo III) con espesores que varían entre los 40 cm a 1.2 m (Cabrera *et al.*, 1984); estos mantos de carbón son productores de gas, poseen valores de %TOC de 19 a 42 y con valores de reflectancia %Ro 0.70 a 1.22 en el área más madura, y valores de %TOC de 7.9 a 13 y %Ro de 0.56 a 1.33 en el área más inmadura (De la O Burrola *et al.*, 2014). Los carbones de la zona más cercana al área del yacimiento Tres Marías presenta valores de %TOC 7.9 y 13% y un %Ro de 0.56 a 0.70 (De la O Burrola *et al.*, 2014).

Se observa la intrusión de un cuerpo granítico que afectó a la secuencia sedimentaria hasta el Paleoceno. También se evidencian algunos sills que afectan las rocas del Turoniano hasta el Oligoceno. Finalmente se observa la depositación de conglomerados polimícticos desde el Mioceno hasta el Holoceno (Rodríguez-Carlos y Pérez-Román, 2009).

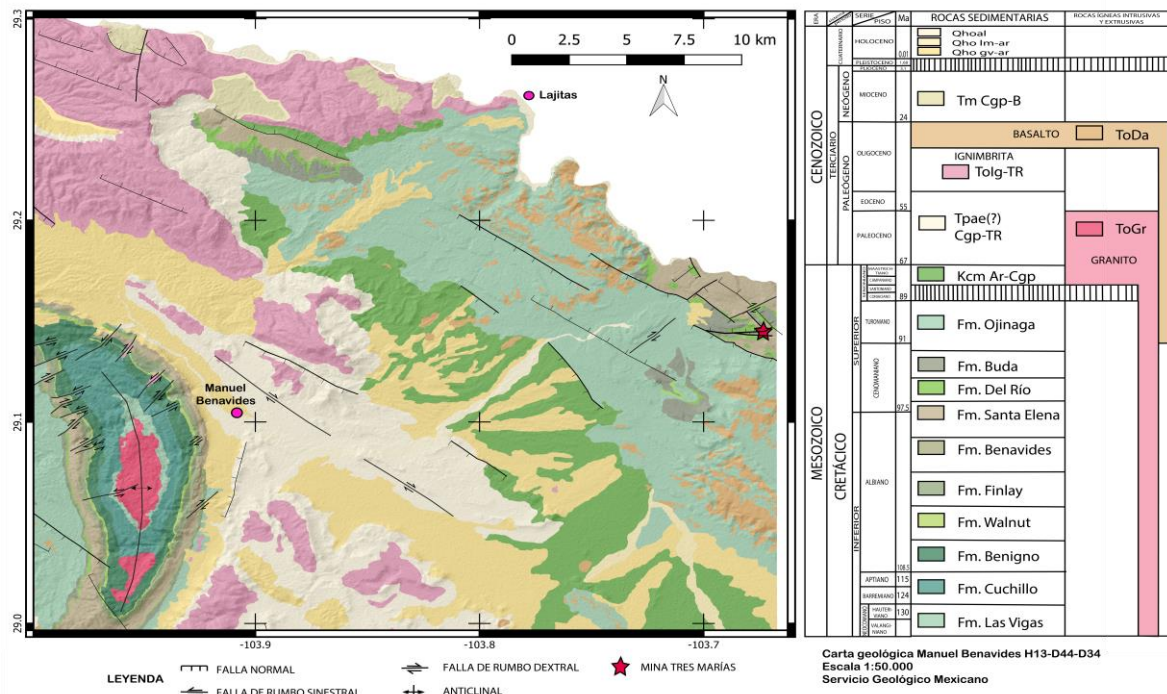


Figura 2.1: Mapa geológico en la vecindad de la mina Pb-Zn Tres Marías a escala 1:50.000. Modificado de la carta geológica H13-D44-D34 del SGM.

CAPITULO 3: MARCO TEÓRICO DEPÓSITOS TIPO *MISSISSIPPI VALLEY*

3.1. Definición de los depósitos tipo *Mississippi Valley* (MVT)

Los depósitos MVT de plomo-zinc son una familia variada de yacimientos minerales epigenéticos formados a partir de la precipitación desde una salmuera de cuenca densa a temperaturas entre los 75 y 200°C (Sverjensky, 1986; Anderson y Mcqueen, 1988; Leach y Sangster, 1993; Leach *et al.*, 2005; Leach y Taylor, 2009) y salinidades entre 10 a 30 % de peso equivalente de NaCl (Leach *et al.*, 2005; Leach y Taylor, 2009). Estos yacimientos son emplazados típicamente en plataformas calcáreas a profundidades que no superan los 1500 m, y sin afinidades genéticas con actividad ígnea (Sverjensky, 1986; Anderson y Mcqueen, 1988; Leach *et al.*, 2001; leach *et al.*, 2005; Leach y Taylor, 2009). Los depósitos MVT de plomo-zinc están compuestos típicamente por galena y esfalerita y ocurren como relleno de espacios vacíos en brechas carbonatadas, con poca alteración de la roca encajonante (Sverjensky, 1986; Anderson y Mcqueen, 1988; Sangster, 1996; Leach *et al.*, 2005; Leach y Taylor, 2009). La composición isotópica del plomo de la galena es extremadamente radiogénica, lo que sugiere una fuente de la corteza superior (Sverjensky, 1986; Anderson y Mcqueen, 1988; Leach *et al.*, 2005).

Los cuerpos mineralizantes suelen estar albergados en dolomías con profuso brechamiento (Sangster, 1996; Leach *et al.*, 2005; Leach y Taylor, 2009), interpretados comúnmente como brechas de colapso producto de la disolución de las capas subyacentes (Sverjensky, 1986; Sangster, 1996; Leach y Taylor, 2009). Esta disolución puede ser producto de las infiltraciones de aguas meteóricas (karst meteórico) o los mismos fluidos mineralizantes (karst hidrotermal), el cual es el más importante (Sverjensky, 1986; Sangster, 1996).

Los depósitos MVT suelen presentar disolución, recristalización y brechificación de la roca de caja y rocas circundantes (Sverjensky, 1986; Sangster, 1996; Leach *et al.*, 2005). Los depósitos MVT presentan un patrón de alteración típico donde ocurre un núcleo central dolomítico rodeado progresivamente por la zona de mineralización principal, una zona silicificada y finalmente la roca inalterada

(Sangster, 1996). También suelen ocurrir procesos de dolomitización pre, syn y post mineralización (Sangster, 1996; Leach *et al.*, 2005).

Los minerales más comunes son la esfalerita, galena, pirita y marcasita (Sverjensky, 1986; Anderson y McQueen, 1988; Sangster, 1996; Leach *et al.*, 2005). La barita y fluorita se pueden encontrar como minerales accesorios y en algunos distritos puede ser el mineral principal (Sangster, 1996; González-Sánchez *et al.*, 2007; Leach y Taylor, 2009). Los sulfuros presentan tamaños cristalinos gruesos a finos con agregados masivos a disseminados (Leach *et al.*, 2005). La presencia de materia orgánica es común en varios depósitos MVT y ocurre en forma de pirobitumen o como hidrocarburo atrapado en las inclusiones fluidas (Sverjensky, 1986; Sangster, 1996; González-Sánchez *et al.*, 2007).

Los fluidos que forman estos depósitos son salinos y calientes, además presentan composiciones de elementos principales, salinidades, relaciones de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y D/H, y temperaturas similares a los de las salmueras presentes en los campos petrolíferos de la actualidad (Sverjensky, 1986).

Estos yacimientos suelen ocurrir en secuencias de plataformas calcáreas, comúnmente en los flancos de la cuenca o el *foreland* de los cinturones plegados. Normalmente son estratoligados, pero localmente pueden ser estratiformes; los principales controles estructurales de la mineralización son las fallas, las fracturas, las brechas de colapso por disolución y las transiciones litológicas (Leach *et al.*, 2005; Leach y Taylor, 2009).

La mayoría de estos yacimientos presentan edades que concuerdan con eventos orogénicos convergentes lo que demuestra una importante relación genética entre su formación y los eventos compresionales (Leach *et al.*, 2001). Cabe resaltar que existen algunos depósitos de este tipo que se pueden formar durante episodios extensivos, lo que demuestra la diversidad de los MVT (Leach and Sangster, 1993. Leach *et al.*, 2001). Los períodos de intensa actividad tectónica generan movimiento de aguas subterráneas a escala continental, lo que puede resultar en la formación de depósitos MVT (Leach *et al.*, 2001).

3.2. Rasgos geológicos que determinan el origen de los depósitos MVT

La presencia de secuencias de plataformas calcáreas es un requisito importante en la formación de depósitos MVT (Leach y Sangster, 1993). Sin embargo, esto no significa que la génesis de estos yacimientos sea inherente a la evolución de todas las cuencas sedimentarias (Leach *et al.*, 2001). Estas mineralizaciones no suelen requerir para su generación de fuentes externas de calor, aunque algunos depósitos sí pueden estar relacionados a fuentes magmáticas que justifiquen las altas temperaturas en sus inclusiones fluidas (Leach *et al.*, 2001).

Los fluidos mineralizantes lixivian los metales presentes en las rocas de la corteza (Leach y Sangster, 1993), y el azufre proviene de fluidos connatos, sulfatos o tiosulfatos presentes en las fuentes sedimentarias (Leach y Sangster, 1993; Spirakis y Heyl, 1992). Estos fluidos mineralizantes presentan una alta salinidad, lo que permite el transporte de suficientes metales en solución a bajas temperaturas (Leach *et al.*, 2001). La alta salinidad en los fluidos de la cuenca se logra por medio de la evaporación de agua marina seguida por el reflujos de los acuíferos o por disolución de las evaporitas en el interior de la cuenca. Esto puede ser corroborado por el estudio del Br/Cl en las inclusiones fluidas (Shanks, 2014). Los fluidos mineralizantes enriquecidos en metales suelen viajar grandes distancias, siendo movilizados por fuentes termales o mecánicas hasta el área donde pueden mezclarse con otros fluidos o donde puedan reaccionar con la roca encajonante para formar concentraciones de minerales de importancia económica (Leach *et al.*, 2001).

Los yacimientos MVT se distribuyen a lo largo de cientos de kilómetros cuadrados definiendo distritos mineros individuales como lo son el distrito MVT Pine Point en Canadá, el distrito MVT de Misuri Sureste en Estados Unidos, el distrito MVT de la región central de Irlanda y el distrito MVT de la región noreste de México (Leach *et al.*, 2005; Paradis *et al.*, 2007; González-Sánchez, 2008). La producción y reserva de los yacimientos MVT se suele presentar como producción total en cada distrito y en promedio, a nivel mundial, la concentración de zinc varía entre 0.04 a 15.62

millones de toneladas, mientras que la concentración de plomo varía entre 0.01 a 5.0 millones de toneladas (Leach *et al.*, 2005; Paradis *et al.*, 2007).

3.3. Mecanismos de movilización de fluidos y precipitación de minerales en los yacimientos MVT

Se han propuesto diversos modelos sobre los mecanismos de movilización de los fluidos formadores de los yacimientos MVT. La efectividad de estos mecanismos depende de factores como la evolución de la cuenca y el tipo de actividad tectónica presente en el área al momento de la movilización y expulsión de los fluidos (Sverjensky, 1986; Anderson y McQueen, 1988; Leach *et al.*, 2005).

La movilización de fluidos por compactación de los sedimentos fue uno de los primeros mecanismos propuestos, aunque la eficacia de este mecanismo es baja debido a que está limitada únicamente a las etapas iniciales de subsidencia de la cuenca, presenta baja velocidad de flujo y no conserva el calor de los fluidos; aunque la efectividad puede aumentar si la presión de la cuenca aumenta, ya sea por una rápida acumulación de sedimentos o por formación de hidrocarburos (Sverjensky, 1986)

Uno de los mecanismos más aceptados para la movilización de fluidos mineralizantes dentro de las cuencas es la “circulación de fluidos debido a gradientes topográficos” (*gravity-driven flow*) en el que se considera que el nivel freático replica la topografía de la cuenca permitiendo el movimiento del flujo desde las áreas más elevadas hacia las áreas de menor elevación; este mecanismo puede ser aplicado a escala de cuenca o de orógenos ya que al poseer altas velocidades de flujo permiten conservar el calor de los fluidos mineralizantes. Los eventos tectónicos de compresión o extensión (*Tectonically-driven flow*) también pueden producir la movilización de fluidos dentro de la cuenca (Oliver, 1986).

Existen varios modelos que buscan explicar cómo ocurre el proceso de precipitación de los minerales en los yacimientos MVT: 1) El primer modelo sugiere que los metales base y el azufre son transportados en fluidos diferentes, generando la precipitación en el lugar donde se mezclan (Anderson, 1975;

Sverjensky, 1986); también se ha sugerido que la salmuera que transporta los metales es reducida al entrar en contacto con sulfatos (yeso y anhidrita), presentes en el lugar de la depositación (Anderson y Mcqueen, 1988). 2) El segundo modelo sugiere que los metales base y el sulfato son transportados dentro del mismo fluido, y la precipitación ocurre como producto de la reducción del sulfato a sulfuro (por oxidación de materia orgánica o metano; Barton, 1967). 3) El tercer modelo sugiere que los metales y el sulfuro reducido son transportados por el mismo fluido y la precipitación es el resultado de cambios en el pH, enfriamiento, dilución del fluido o una combinación de estas condiciones (Sverjensky, 1981). 4) El cuarto modelo propone que los metales son transportados por complejos orgánicos en soluciones neutras o alcalinas, y la precipitación es consecuencia de un descenso de pH o de oxidación de la solución (Sverjensky, 1986).

3.4. Yacimientos MVT del Noreste de México

En la Cuenca de Sabinas y la Fosa de Chihuahua se identificaron diferentes regiones que presentan altas concentraciones de yacimientos estratoligados monominerales de celestina, barita, fluorita y Pb-Zn los cuales debido a sus características metalogenéticas han sido clasificados como yacimientos MVT. Cada una de estas regiones está conformada en su mayoría por yacimientos MVT de una misma clase (González-Sánchez, 2008; González-Sánchez *et al.*, 2009; Camprubí, 2013).

Camprubí (2013; 2017) realizó estudios sobre la metalogenia regional de México que presenta la distribución y características de los diferentes yacimientos minerales mexicanos identificando que los diferentes eventos y provincias metalogénicas en México se formaron como respuesta a cambios drásticos en los regímenes tectono-magmáticos. Dentro de estos reinos metalogénicos se incluyen los yacimientos estratoligados del Noreste y centro-occidente de México, siendo estas las dos principales regiones de depositación de estos yacimientos minerales.

Los yacimientos MVT del Noreste de México se hospedan en las rocas calcáreas del Barremiano al Cenomaniano de la Cuenca de Sabinas y la Fosa de Chihuahua

presentándose como remplazamiento total o parcial de la roca de caja, relleno de fracturas o formando la matriz en brechas de colapso. Estos yacimientos se localizan cerca a los principales sistemas de fallas presentes en el Noreste de México (Sistema de Fallas La Babia y Sistema de Fallas San Marcos), que proporcionan los canales y esfuerzos (presión litostática y/o compresión orogénica) necesarios para la movilización de los fluidos mineralizantes (González-Sánchez *et al.*, 2009; Camprubí, 2013). Las orogenias Sevier (evento de piel delgada) y Laramide (evento de piel gruesa) contribuyeron a la creación y reactivación de fallas, y a la movilización de las salmueras de cuenca y demás fluidos que formaron los yacimientos MVT del Noreste de México, aunque algunos depósitos pueden ser pre o post-orogénicos, presentando un rango de edades entre el Cretácico Tardío y el Eoceno Tardío (Camprubí, 2013; 2017).

Aparte de los estudios científicos ya mencionados para el yacimiento Tres Marías, existen diversos estudios sobre los yacimientos MVT del Noreste de México como lo es el trabajo realizado por Temple y Grogan (1963) donde describen las características mineralógicas de algunos yacimientos de fluorita en los distritos de La Encantada Buenavista y El Tule. Kesler (1977) realizó un estudio microtermométrico y geoquímico de varios yacimientos de fluorita en los distritos de La Encantada Buenavista y Pico Etereo obteniendo que las temperaturas de las inclusiones fluidas son de 110° a 330°C y con salinidades de 8 a 18% de peso equivalente de NaCl. González-Partida *et al.* (2002; 2003) estudiaron las inclusiones fluidas del yacimiento de fluorita La Purísima y de algunos yacimientos del distrito La Encantada Buenavista. Los datos microtermométricos dieron temperaturas de 50° a 150°C y salinidades de 5.7 a 18.13% eq. en peso de NaCl. Estos trabajos concluyeron que la provincia magmática alcalina Transpecos podría ser la fuente del fluoruro y la responsable de la movilización de las salmueras que al ser combinadas con el calcio de las calizas hospedantes generó la precipitación de fluorita en el distrito Encantada-Buenavista. Además, los hidrocarburos estaban presentes durante la formación del yacimiento formando inclusiones ricas en hidrocarburos dentro de las fluoritas.

González-Partida *et al.* (2019) estudiaron la mineralización del yacimiento de fluorita de clase mundial Las Cuevas y el área mineralizada de Rio Verde. El cual definieron como un yacimiento similar a los depósitos tipo *Mississippi Valley* que se formó por fluidos de baja temperatura (49° a 177°C) y bajas salinidades (0% a 1.9% NaCl equivalente), mostrando tendencias de dilución con disminución de temperatura. Sumado a esto, obtuvieron datos de isotopos de ^{13}C y ^{18}O de la roca caja que son concordantes los valores regionales de las plataformas calcáreas; y para las calcitas asociadas con la mineralización de fluorita obtuvieron datos que reflejan que se derivan de la roca caja, y también reflejan la interacción entre aguas meteóricas y salmueras de cuenca con la posible maduración de materia orgánica. Los estudios de halógenos realizados por González-Partida *et al.* (2019) muestran que la principal fuente de Na^+ y Cl^- es la lixiviación producto de la interacción agua-roca o la disolución de halita, y la evaporación o infiltración de agua de mar como fuente secundaria. Los fluidos que participaron en la formación del yacimiento Las Cuevas son salmueras de cuenca muy diluidas y aguas subterráneas enriquecidas en flúor que fue lixiviado de rocas volcánicas o hipoabisales; también fue necesaria la presencia de las rocas calcáreas que sufrieron karstificación para liberar Ca^{2+} que reaccione con el F^- .

Camprubí *et al.* (2019) estudiaron los depósitos de fluorita del área de Aguachile-Cuatro Palmas que son principalmente yacimiento MVT, MVT en los que venas de F-Be-U-Mo-V-P sobreimpusieron los mantos de fluorita preexistentes que se hospedan principalmente en la Formación Del Río, y skarn de fluorita. Los yacimientos MVT (depósitos Buenavista, Korea y La Aurora) presentan temperaturas de homogenización entre 50° a 152°C y salinidades entre 5% y 15.5% peso NaCl equivalente. Los yacimientos con fluorita hidrotermal enriquecida en Be-U-Mo-V-P presenta temperaturas de homogenización entre 70° y 180°C y salinidades entre 0.9% y 8.8% peso NaCl equivalente, y se pudieron formar a partir de fluidos magmáticos asociados a la etapa retrograda de un skarn o a fluidos epitermales; siendo la mezcla de fluidos profundos con aguas meteóricas los responsables de la precipitación mineral. El yacimiento El Pilote es un skarn de fluorita de 28.4 Ma con temperaturas de homogenización entre 78° y 394°C y

salinidades entre 24.5% y 29.1% peso CaCl_2 equivalente y 5% y 34% peso NaCl equivalente. El depósito Cuatro Palmas es un depósito MVT de fluorita en mantos y brechas con karstificación hidrotermal.

Salas (1973) y Kesler y Jones (1981) estudiaron algunos yacimientos de celestina y barita que ocurren en mantos separados dentro del distrito La Paila y algunas capas de yeso presentes en las áreas de Australia, La Paila y Torreón. Los análisis geoquímicos sugieren que el Sr para las capas de celestina proviene de las rocas calcáreas del área, mientras que el Sr y el Ba en los depósitos de barita proviene del basamento o de las rocas clásticas. Más tarde, Kesler *et al.* (1983) obtuvieron datos de los distritos de La Encantada – Paila – El Tule que indicaban una mezcla de Sr en las fluoritas proveniente de las rocas ígneas Terciarias y las calizas Cretácicas. Ramos-Rosique (2004), Ramos-Rosique *et al.* (2005) y Villareal-Fuentes (2007) realizaron estudios sobre los cuerpos de celestina de la Sierra de Los Alamitos (El Venado, El Volcán, El Diablo, La Tinaja, La Víbora) presentando datos de geoquímica y microtermometría de inclusiones fluidas de estos depósitos con temperaturas de homogenización que varían entre los 80°C a los 130°C y salinidades de 9 a 13% eq. en peso de NaCl .

Kesler *et al.* (1988) realizó estudios geoquímicos en barita del distrito Galeana concluyendo que el azufre proviene del yeso de la Formación Olvido y el estroncio proviene de los sedimentos de la formación Huizachal, además obtiene una edad para la mineralización de 30 Ma. González-Sánchez *et al.* (2017) estudiaron las características geológicas y la génesis de los yacimientos de barita en la Sierra de Santa Rosa, sus análisis de microtermometría de inclusiones fluidas dieron temperaturas de fusión del hielo de -26°C y -5°C (salinidades de 7,9 a 27 % eq. en peso de NaCl) y temperaturas de homogenización de 59°C a 155°C, con una fuente de azufre formada durante el Cretácico Temprano y datos de isótopos estables de carbono y oxígeno que les permitieron concluir que las salmueras de la Cuenca de Sabinas reemplazaron con barita los estratos de yeso evaporítico de la Formación Cupido.

Según González-Sánchez *et al.* (2009) los depósitos tipo lechos rojos de Cu(Co-Cr-Pb-Zn) se encuentran hospedados en las rocas siliciclasticas de la Formación San Marcos en contacto con la Formación La Peña sobre el borde de falla regional San Marcos; y presentan características de formación bajo ambientes reductores.

González-Partida *et al.* (2017) realizaron estudios sobre los yacimientos estratoligados de Cu en lechos rojos del área de Las Vigas en Chihuahua. Estos depósitos se encuentran hospedados en la cima de la Formación Las Vigas (Valanginiano-Hauteriviano). Los análisis petrográficos y de Raman de las inclusiones fluidas permitieron observar cristales hijos de halita, calcita y calcopirita. La microtermometría arrojó datos de salinidades de 16.6 y 32.0 % peso NaCl equiv., con temperaturas de homogenización entre 104° y 205° C. Las inclusiones fluidas presentan contenido de N₂, CO, CO₂ y CH₄, estas composiciones fueron obtenidas mediante Raman. Por otro lado, los isotopos de δ³⁴S presentan rangos de -12.0 y 13.7 ‰, compatibles con fuentes sedimentarias o metasedimentarias, y un importante aporte de sulfatos de las evaporitas. Los valores isotópicos de δ¹³C (-7.96 y -0.71‰) y δ¹⁸O (22.38 y 26.39‰) representan una tendencia de diagénesis por sepultamiento a partir de sedimentos marinos. Esta investigación concluyó que la mineralización fue producto principalmente de la interacción de salmueras de cuenca con bajo aporte meteórico, que sufrieron convección por diferencias de densidades al disolver evaporitas, y la materia orgánica de la Formación Las Vigas que actuó como agente reductor del fluido mineralizante.

Puente-Solís (2007) y González-Sánchez (2008) realizaron una recopilación y clasificación de los yacimientos MVT del Noreste de México. Esta clasificación también presenta la distribución estratigráfica de los yacimientos MVT comenzando por los yacimientos de barita y Pb-Zn hospedados en la Formación La Virgen (Barremiano inferior) cerca al contacto con la Formación La Mula, donde la barita estratiforme con textura nodular es fracturada y rellenada con minerales de Pb-Zn que presentan textura botroidal y dendrítica. Además, en la parte superior de la Formación La Virgen (Barremiano Superior) se alojan cuerpos

estratoligados de poco espesor de celestina y azufre nativo que se depositaron en el cambio litológico entre rocas carbonatadas y evaporitas de yeso.

La Formación Cupidito (Aptiano Inferior) es una unidad ampliamente distribuida en la Cuenca de Sabinas y la Fosa de Chihuahua siendo la roca hospedante de diversas mineralizaciones de Pb-Zn y/o barita. La mineralización de Pb-Zn se presenta como mantos estratoligados de poco espesor y como relleno de paleokarsts cuando su tamaño aumenta. Los MVT de barita presentan texturas de agregados sacaroides y ritmitas en cuerpos que alcanzan hasta los 3 metros de espesor (González-Sánchez, 2008; González-Sánchez *et al.*, 2009).

Las rocas de la Formación Acatita (Albiano) hospedan grandes concentraciones de yacimientos MVT de celestina y fluorita que se presentan formando mantos de remplazamiento de rocas evaporíticas, rellenando fracturas y como cemento de las brechas. Los cuerpos mineralizados de mayor tamaño suelen presentar grandes cristales euedrales tabulares y los cuerpos de menor tamaño están conformados por ritmitas (González-Sánchez, 2008; González-Sánchez *et al.*, 2009).

Las rocas de la formación Georgetown (Formación Santa Elena – Formación Loma Plata) son las más jóvenes en hospedar yacimientos MVT de fluorita y Pb-Zn dentro de la Cuenca de Sabinas y la Fosa de Chihuahua. Los cuerpos de fluorita se localizan a lo largo del límite suroeste de la Península de Burro-Peyotes cerca del trazo del Sistema de Fallas de La Babia y se emplazan en el contacto entre la Formación Georgetown y la Formación Del Río. Dentro de estas unidades también se pueden encontrar algunos yacimientos de celestina con fluorita (González-Sánchez, 2008; González-Sánchez *et al.*, 2009).

La Formación Georgetown es también la roca hospedante de diferentes yacimientos estratoligados de Pb-Zn. Estos yacimientos se presentan como rellenos de fracturas, disolución de la roca hospedante y cemento de brechas de colapso. Estos yacimientos presentan texturas botroidales, nodulares, dendríticas y rítmicas. La mineralogía de estos yacimientos suele estar conformada por esfalerita como mena de Zn y de galena como mena de Pb, siendo común la

presencia de óxidos e hidróxidos de Pb-Zn por oxidación de la mena (González-Sánchez, 2008; González-Sánchez *et al.*, 2009).

Otros trabajos realizados en el Noreste de México en yacimientos MVT son los de González-Partida *et al.* (2008 a, b).

3.5. Geoquímica del germanio

La ocurrencia del germanio en la corteza terrestre es principalmente como elemento traza en silicatos y con altas concentraciones en algunos óxidos, hidróxidos, sulfatos y sulfuros (Bernstein, 1985). El germanio posee dos estados de oxidación +2 y +4 siendo este último el único estado estable bajo condiciones atmosféricas; sus principales sustituciones geoquímicas y asociaciones minerales ocurren con Si, C, Zn, Cu, Fe, Sn y Ag (Höll *et al.*, 2007; Baronas *et al.*, 2017). Dentro del sistema Fe-Ni el germanio suele comportarse como siderófilo, lo que permite suponer que su principal reservorio es el núcleo terrestre; en otros sistemas el germanio se suele comportar como litófilo, calcófilo y organófilo (Bernstein, 1985; Höll *et al.*, 2007). Las rocas sedimentarias silíceas suelen presentar valores bajos de germanio (0.2 – 3.3 ppm), mientras que las rocas calcáreas sin alterar presentan valores empobrecidos (0.03 – 0.17). A pesar de los pocos datos existentes sobre la concentración de germanio en evaporitas todo indica que el contenido es bastante bajo (Bernstein, 1985; Höll *et al.*, 2007).

El germanio suele presentar una afinidad con la materia orgánica por lo que se puede encontrar en grandes concentraciones en forma de complejos de coloides húmicos en algunos mantos de carbón (Bernstein, 1985; Pokrovski y Schoot, 1998 a y b). Las plantas pueden absorber y concentrar germanio del aire y el suelo, pero en grandes cantidades puede resultar tóxico, esto permite deducir que el enriquecimiento de germanio en los carbones no se produce como actividad de las plantas vivas (Bernstein, 1985). La distribución del germanio dentro de los mantos de carbón suele ser mayor en la base y techo, y disminuye con el aumento del espesor del manto, concentrándose principalmente en troncos lignitizados aislados. Además, el germanio suele concentrarse en menor medida dentro de la vitrita, sugiriendo que el enriquecimiento de germanio ocurre posterior al

enterramiento de los sedimentos, posiblemente durante la etapa de formación de la turba/lignito y antes de la formación de la vitrita, lo que resalta su carácter epigenético (Bernstein, 1985; Höll *et al.*, 2007). Aquellos mantos de carbón formados en los límites de las cuencas suelen presentar mayor concentración de germanio la cual disminuye hacia el interior de la cuenca (Höll *et al.*, 2007).

Existe la posibilidad de que los fluidos que migran dentro de las cuencas sedimentarias sean los responsables de lixiviar el germanio desde las rocas que tienen minerales pre enriquecidos de Ge, como granitos diferenciados, o desde las rocas sedimentarias con presencia de materia orgánica (carbón o hidrocarburos) (Bernstein, 1985; Höll *et al.*, 2007). El germanio presenta relaciones negativas con los ligantes inorgánicos más importantes (Cl^- , HCO_3^- , H_2S , Na^+), por lo que se considera que el germanio no forma complejos con estos ligantes (Pokrovski y Schoot, 1998 a). Generalmente el germanio se encuentra adsorbido en los mantos de carbón, pero durante la diagénesis el aumento de temperatura y presión genera ácidos orgánicos, que favorecen la desorción del germanio y permiten su movilización, en forma de complejos acuosos estables, dentro de los fluidos de cuenca a temperaturas cercanas a los 90°C (Giordano y Kharaka, 1994; Liang y Wang, 2008; Marco-Lozar *et al.*, 2007).

El germanio puede formar complejos con ligantes orgánicos que contengan oxígeno, principalmente hidroxiaácidos y ácidos carboxílicos (Liang y Wang, 2008; Marco-Lozar *et al.*, 2007). A temperaturas entre los 25° y 90°C las especies que presentan mayor estabilidad, al ligarse con germanio, son los ácidos dicarboxílico (ácido oxálico) y tricarboxílicos (ácido cítrico) y el catecol, y la forma de estos complejos es como quelatos que varían según el pH del fluido (Pokrovski y Schoot, 1998 a y b). Los ácidos orgánicos pueden sufrir descaboxilación (conversión del carboxilo en CO_2) por aumento en la temperatura ($>80^\circ\text{C}$) o con ayuda de microorganismos ($<80^\circ\text{C}$) (Giordano y Kharaka, 1994).

La esfalerita es el principal mineral que contiene altas concentraciones de germanio, por lo que ha sido ampliamente estudiado y es el mineral con mayor importancia económica (Bernstein, 1985). Estudios realizados en esfaleritas

formadas en diferentes tipos de depósitos (MVT, skarn, hidrotermales, polimetálicos y VMS) muestran que la mayor concentración de germanio se produce en aquellas esfaleritas relacionadas a rocas sedimentarias (MVT), en condiciones de baja temperatura y durante la fase tardía del sistema (Bernstein, 1985; Höll *et al.*, 2007; Yuan *et al.*, 2018). Los altos estados de sulfuración dentro de los yacimientos pueden favorecer la formación de complejos de germanio asociados con minerales de Cu y Ag; los bajos estados de sulfuración dentro de los depósitos de Zn-Pb-Ag favorecen las concentraciones en minerales de Ag y dentro de los depósitos Zn-Pb con ausencia de Ag y una baja a moderada sulfuración favorece la incorporación del germanio en los minerales de Zn (Höll *et al.*, 2007). El germanio presenta una correlación positiva con el contenido de hierro, siendo común la sustitución de 4Zn^{2+} por $\text{Ge}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ en las esfaleritas de los yacimientos MVT (Yuan *et al.*, 2018). Además, la presencia de galio en las esfaleritas puede ser indicador de depositación a bajas temperaturas y naturaleza no magmática de los fluidos mineralizantes (Yuan *et al.*, 2018).

En algunos yacimientos con bajas concentraciones de germanio pueden ocurrir procesos supergénicos y/o biológicos que causen la removilización de germanio desde los sulfuros primarios hacia los óxidos, hidróxidos y silicatos de origen secundario (Bernstein, 1985).

3.6. La materia orgánica en los yacimientos estratoligados

La materia orgánica es un constituyente presente en todas las cuencas sedimentarias, y es por esta razón que es común su presencia en los yacimientos estratoligados de baja y moderada temperatura (<50° hasta 250°C; Spirakis y Heyl, 1992; Giordano y Kharaka, 1994). Existen yacimientos en los que la materia orgánica influyo en la precipitación de los minerales, ya sea produciendo cambios en el pH de los fluidos, produciendo CO_2 , generando ligantes orgánicos que permiten el transporte de metales (como complejos metal-orgánicos), o actuando como agente oxidante-reductor (Giordano y Kharaka, 1994). A su vez, la materia orgánica permite dar explicación a procesos que ocurren a bajas temperaturas,

que no pueden ser explicados únicamente mediante mecanismos inorgánicos (Spirakis y Heyl, 1992; Giordano y Kharaka, 1994).

La maduración de materia orgánica genera ácidos orgánicos que funcionan como ligantes para los metales presentes en las cuencas sedimentarias, esto les permite ser el agente que movilización algunos de los metales y metaloides a bajas temperaturas (Fe, Al, Ge, Ga, entre otros; Giordano y Kharaka, 1994). Los ácidos orgánicos, más comunes, presentes en las cuencas sedimentarias son los ácidos húmicos y fúlvicos, ligantes organosulfurados, ligantes de tetrapirrol y los ácidos carboxílicos. Los ligantes organosulfurados y tetrapirroles han sido considerados como agentes del transporte de azufre y metales (Pb, Zn y Ba) a partir de los hidrocarburos (aunque su tasa de transporte es baja), mientras que los ácidos carboxílicos son los ligantes más importantes para generar complejos metálicos en fuentes carbonosas (ácido oxálico en mantos de carbón) y aguas de formación asociadas al petróleo (ácido acético), y a su vez contribuyen en el control del pH de los fluidos a temperaturas entre los 50° y 150°C (Giordano y Kharaka, 1994).

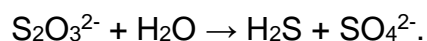
Las aguas superficiales pueden presentar concentraciones de ácidos orgánicos, aunque suelen ser valores bajos, esto debido principalmente a la acción bacteriana que suele producir y descomponer estas sustancias. Por esta razón las principales concentraciones de ácidos orgánicos se dan en aquellos fluidos que se encuentran en temperaturas entre los 80° y 120°C, ya que a estas temperaturas la acción bacteriana es casi nula (Spirakis y Heyl, 1992).

Los metales (Zn, Pb, Ba, Cu, entre otros) en la presencia de sulfuros, con pH cercanos a 7 y temperaturas inferiores a 200°C, presentan baja solubilidad (Spirakis y Heyl, 1992). Normalmente se recurre a dos mecanismos para explicar el transporte de metales dentro de los yacimientos estratoligados: 1) el transporte de sulfatos junto con metales disueltos, con la posterior reducción de sulfato a sulfuro por materia orgánica en el lugar de la mineralización; y 2) la mezcla de dos soluciones que contienen sulfuros y metales en el lugar de la mineralización (Sverjensky, 1986; Spirakis y Heyl, 1992).

A su vez, estos dos mecanismos de transporte presentan una lenta velocidad de precipitación de los minerales por la reducción inorgánica del sulfato, pues es un proceso que toma decenas de millones de años en ocurrir (incluso en presencia de hidrocarburos), mientras que la velocidad de flujo dentro de las cuencas puede ser de varios metros o decenas de metros en un año, lo que evitaría la precipitación de minerales en el lugar de mineralización (Heydari y Moore, 1989; Spirakis y Heyl, 1992).

Algunas texturas típicas de los yacimientos estratoligados no pueden ser desarrolladas por los procesos de reducción del sulfato por materia orgánica en el lugar de precipitación. Como en el caso de los cristales esqueléticos y los moldes de galena y esfalerita, que son indicadores de diversas etapas de precipitación y disolución de sulfuros, y que requieren mecanismos de precipitación fácilmente reversibles, pero la reducción del sulfato por materia orgánica es un proceso totalmente irreversible (Spirakis y Heyl, 1992). En el caso de la mezcla de dos fluidos que contienen el sulfuro y los metales, se soluciona el problema con la velocidad de precipitación, pero no da explicación a las texturas de disolución ni a las bandas de esfaleritas estratigráficas presentes por kilómetros en los yacimientos de algunos distritos MVT (Spirakis y Heyl, 1992).

Spirakis y Heyl (1992) sugieren que el tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$), en lugar de sulfato (SO_4^{2-}), es la principal sustancia que permite transportar metales, como complejos parcialmente oxidados, en la solución hasta el lugar de precipitación. El tiosulfato es un componente que tiene una vida media de cientos de años, produce reacciones redox en temperaturas que van entre los 80° a 220°C y, a diferencia del sulfato, reacciona rápidamente con los demás fluidos bajo esas mismas temperaturas:



Los metales como el plomo y el bario presentan mayores tasas de disolución en tiosulfato que en sulfato a bajas temperaturas (<80° a 220°C), y al ser transportados por tiosulfato disminuye la posibilidad de precipitación de sulfuros y sulfatos antes de llegar al lugar de depositación, ya que es necesaria la presencia

de materia orgánica, que reduzca el tiosulfato, para desencadenar la precipitación mineral (Spirakis y Heyl, 1992).

El tiosulfato puede formarse a partir de la oxidación de piritas en la presencia del ion férrico liberado por la esmectita al ser calentada a 80°C. Otro proceso que puede generar tiosulfato es la lenta reducción termoquímica de sulfato por hidrocarburos a temperaturas entre 150 y 200°C, y como el tiosulfato es estable durante largos periodos de tiempo es posible su movilización antes de la reducción total del sulfato (Spirakis y Heyl, 1992).

La materia orgánica, específicamente los ácidos orgánicos, es la responsable de generar la disolución de la roca caja antes de la precipitación de sulfuros, y de la precipitación de carbonatos durante y después de la precipitación de sulfuros. Cuando los ácidos orgánicos son calentados sobre los 80°C reaccionan con mayor facilidad con los carbonatos de la roca caja y la disuelven; cuando la temperatura alcanza los 120°C, los ácidos orgánicos se descomponen, de manera gradual, en CO₂ y metano. Aquellos ácidos que aún no han disociados actúan como búfer del pH de la solución, y al ser liberado el CO₂ dentro de los fluidos permite la precipitación de carbonatos y la disolución de la roca caja (Spirakis y Heyl, 1988 y 1992). Con el aumento de la temperatura (>120° a 220°C) los ácidos orgánicos terminan descomponiéndose por completo y aumenta la cantidad de CO₂ provocando la disminución del pH y la disolución de minerales (Spirakis y Heyl, 1992).

Es evidente que la materia orgánica posee un rol primordial en la formación de los yacimientos estratoligados, incluso si no se encuentra presente pueden existir indicios que demuestren la participación de la materia orgánica en la génesis de los depósitos.

CAPITULO 4: LITOLOGÍA Y MINERALOGÍA

4.1. Metodología

Para la realización de este trabajo se utilizaron 22 muestras de mano extraídas de la mina Tres Marías, Chihuahua, las que fueron descritas a escala macroscópica, con base en sus características mineralógicas y texturales, con el objetivo de seleccionar las muestras más representativas del yacimiento para la elaboración de superficies pulidas, secciones delgadas y secciones delgadas doblemente pulidas.

La elaboración de las láminas delgadas fue realizada por los encargados del Taller de Laminación del Centro de Geociencias – UNAM; en total se realizaron 14 secciones pulidas para petrografía y minerografía, y 10 secciones delgadas doblemente pulidas para microtermometría.

El análisis de las láminas se llevó a cabo en el laboratorio de Yacimientos Minerales del Centro de Geociencias de la UNAM, utilizando un microscopio petrográfico LEICA DM4500P, el que cuenta con luz transmitida y reflejada y una cámara incorporada LEICA DFC420C el cual cuenta con luz transmitida y reflejada.

4.2. Rocas encajonantes y mineralización

El yacimiento se hospeda en una zona de brecha de mineralización hipogénica con sobreimpresión de alteración supergénica. Las rocas que albergan el depósito constituyen calizas (wackestone y lutitas calcáreas; como roca de caja), una brecha fresca y una zona de oxidación penetrativa, principalmente (**Figura 4.1**).

El wackestone (**Cal1**) es de color gris claro con fragmentos de fósiles de tamaño inferior a 1 mm, presenta esfalerita y galena diseminada, y recristalización de calcita, estos tres minerales miden menos de 0.5 mm (**Figura 4.1A**); estas rocas corresponden a la Formación Santa Elena (Maxwell *et al.*, 1967) la que puede estar relacionada estratigráficamente con las Formaciones Loma Plata y Georgetown; en la **figura 4.1A** se observa el wackestone en contacto abrupto, por posible disolución, con una micro brecha de matriz soportada. La matriz es de

composición calcárea (**Cal2**), esta micro brechada es cortada por venillas sinuosas de esfalerita oscura de menos de 0.2 mm de espesor.

Además, se observan fragmentos líticos de una lutita de color gris medio a oscuro con sulfuros diseminados, que puede pertenecer a la formación Buda (**Figura 4.2B**). Aparte de la presencia de pequeños cristales de sulfuros y recristalización de calcita estas muestras no presentan alteración evidente; las muestras de la roca encajonante utilizadas en este estudio, se encuentran generalmente como fragmentos incluidos en la matriz calcárea de las brechas.

Como segunda litología se tienen las brechas polimíctica de colapso por disolución de la roca caja (**Figura 4.1B, C y D**) con textura en “escombros” (*Rubble Breccia*) (**Figura 4.1B**) y con textura “molida” (*milled breccia*) (**Figura 4.1C**), según la clasificación de Laznicka (1989). La brecha se presenta como grano-soportada, con matriz calcárea criptocristalina y con alto contenido de esfalerita disgregada, rojiza y amarilla clara, con tamaños menores a 1mm (**Cal4; Figura 4.1C y D**).

Los fragmentos de wackestone y lutita en estas brechas, se presentan desde redondeados hasta sub-angulosos con tamaños que van desde 1 mm hasta los 10 cm. Algunos de ellos se encuentran rodeados por una matriz calcárea (**Cal2**), la que a su vez presenta sobrecrecimiento de una banda de esfalerita subedral a euedral de 2 mm – 6 mm de espesor (**Sp3; Figura 4.1C; Figura 4.2B**); dentro de esta banda también se suelen encontrar cristales de galena subedral (**Gn3, Figura 4.1E; Figura 4.2B**). Algunos fragmentos líticos no se encuentran rodeados por la matriz calcárea, pero sí están siendo rodeados por esfalerita masiva de color pardo rojizo y algo porosa (**Sp2; Figura 4.1B, C y D**), que a su vez presenta una banda de esfalerita subedral – euedral hacia los bordes (**Sp3**). Además, dentro de esta banda de **Sp3** se suelen encontrar cristales de cuarzo hidrotermal (**Qz2**) con tamaños menores a 2 mm. Otros de los fragmentos líticos son rodeados únicamente por la esfalerita euedral (**Sp3**) y en algunos casos por **Sp3** y **Gn3**. En algunas de las muestras se observan fragmentos subangulares de la esfalerita masiva (**Sp2**), con tamaños que varían entre 1 mm - 10 cm; dentro de las esfaleritas de mayor tamaño se pueden observar cristales de galena (**Gn2**) de 1 a

2 mm y de cuarzo (**Qz1**) con tamaños menores a 2 mm. Además, algunas de las cavidades presentan rellenos parciales o totales de pirobitumen. Otros de los fragmentos presentes dentro de las brechas corresponden a fragmentos subangulares de cristales de calcita hidrotermal (**Cal3**; **Figura 4.1B y 4.2C**), con tamaños que varían entre 1 mm y 3 cm. También se observan fragmentos de yeso (**Gp1**) de pocos milímetros dentro de la matriz de la brecha. Dentro de la brecha se observan diseminados algunos cristales de piritita romboidal (**Py2**). La brecha presenta oxidación moderada a baja, con la presencia de jarosita (**Jrs**), minio (**Mnm**) y hematita (**Hem**) en algunas de las muestras. Dentro de las grietas se pudo observar cristales de smithsonita con tamaños menores o iguales a 1 mm.

Un rasgo conspicuo es la depositación masiva de sulfuros de Pb-Zn. El mineral más abundante dentro del depósito es la esfalerita, la que presenta diferentes texturas a lo largo del yacimiento. Se observa la cristalización de esfalerita (**Sp1**; **Figura 4.2A**) en forma botroidal con textura acicular radial y a veces coloforme, con tonalidades que varían entre gris metálico y pardo rojizo oscuro; además, se observan fragmentos de estas esfaleritas en la brecha. Intercalada con esta esfalerita se observan algunas bandas de barita (**Brt**) con contenido de piritita (**Py1**) y galena (**Gn1**) (**Figura 4.2A**).

El segundo tipo de esfalerita (**Sp2**; **Figura 4.1B**) es de color pardo rojizo con un leve brillo metálico, presenta una textura masiva, porosidad baja y se encuentra sobrecreciendo a la **Sp1** y en algunas ocasiones a la roca de caja. También se encuentra junto con cristales de yeso hidrotermal (**Gp1**) de tamaños que varían entre 1 - 5 cm (**Figura 4.1D**), y presentan fracturas rellenas por calcita y algunos fragmentos de la **Sp2 y Gp1** se encuentran dentro de la matriz de las brechas (**Figura 4.1B**). La esfalerita (**Sp2**) también se encuentra asociada con cristales de calcita hidrotermal (**Cal3**) con tamaños de 2 mm – 6 cm y asociada a cristales de galena diseminada (**Gn2**) con tamaños menores a 2 mm. La esfalerita **Sp2** es la más abundante en los fragmentos de las brechas.

Sobrecreciendo a la esfalerita (**Sp2**) se observan bandas de esfalerita euedral en peine (*comb*) (**Sp3**; **Figura 4.1C**; **Figura 4.2B**; **Figura 4.3C**) de color gris oscuro

metálico con espesores de 1 mm – 1.5 cm; estas esfaleritas suelen estar asociadas a galena subedral a euedral (**Gn3**) con tamaños menores a 1 mm. Estas bandas de esfalerita **Sp3** se observan sobrecreciendo también a los fragmentos de roca, en algunas vetillas y como fragmentos disgregados en la brecha. En algunos sectores de la brecha la **Sp3** y **Gn3** forman nódulos que rodean completamente fragmentos de la roca de caja y se presentan algunas oquedades rellenas parcialmente por pirobitumen (**Figura 4.1E**).

El último tipo de esfalerita (**Sp4; Figura 4.1C**) corresponde a una esfalerita porosa masiva de color amarillo claro que se encuentra diseminada en la matriz de la brecha y remplazando partes de la mineralización y de la roca de caja.

Parte de las brechas mineralizadas presentan oxidación leve, además de una zona de intensa oxidación (**Figura 4.1F**). En esta zona de oxidación se pueden encontrar principalmente sílice criptocristalina (calcedonia), hematita (**Hem**), goethita (**Gth**), minio (**Mnm**) y posiblemente hidróxidos de hierro. Estas rocas presentan alta porosidad, dentro de las oquedades se observa el crecimiento de willemita, hidrozincita, hemimorfita, cerusita, smithsonita, wulfenita y mimetita (**Figura 4.2D, E y F**).

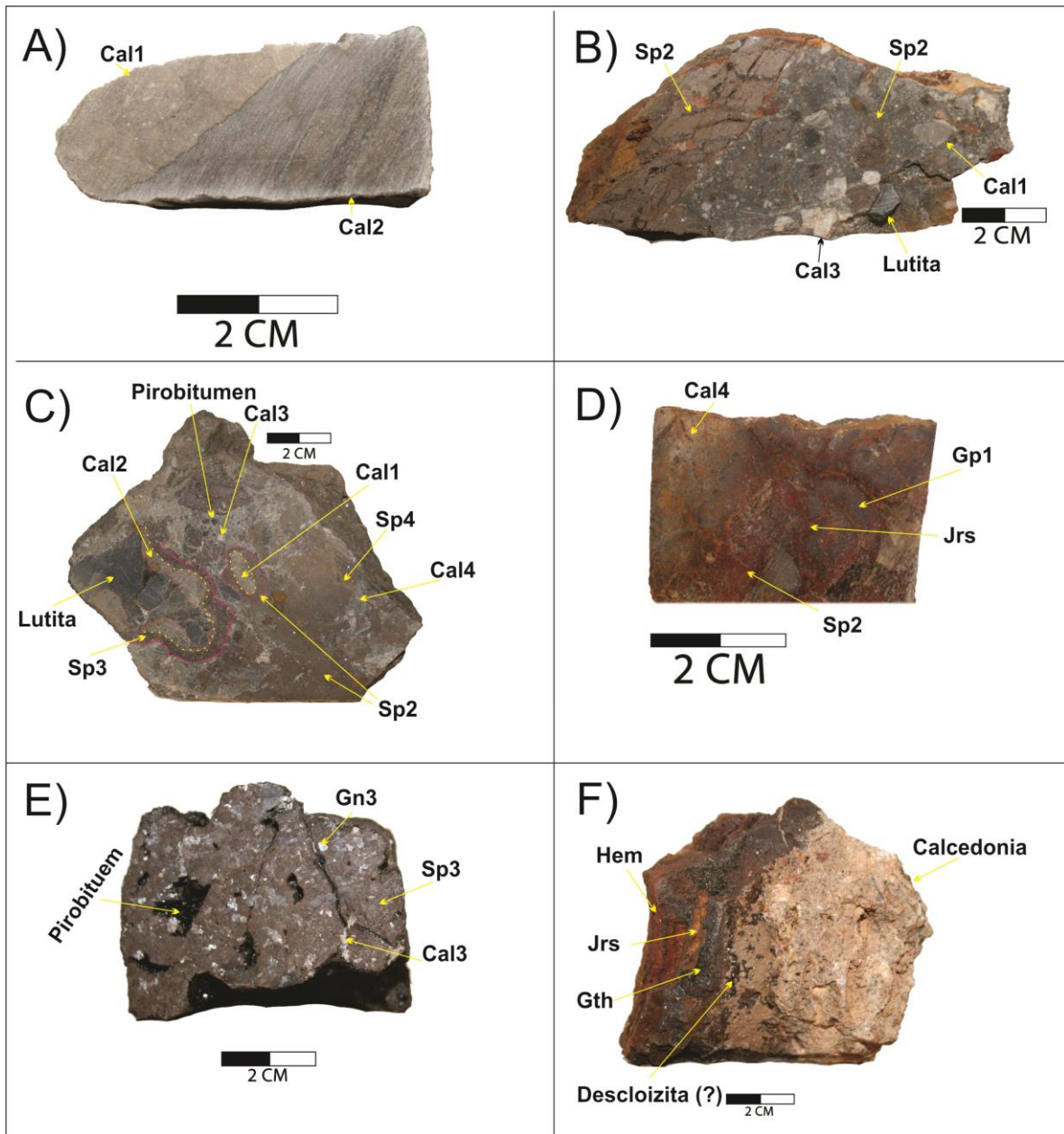


Figura 4.1: Litologías típicas del depósito MVT Pb-Zn Tres Marias. **A)** Wackestone (Formación Santa Elena; Cal1) en contacto abrupto con una matriz de calcita (Cal2) la cual presenta venillas sinuosas de sulfuros. **B)** Brecha polimíctica en escombros con fragmentos angulosos y oxidación leve; la matriz es calcárea criptocristalina. **C)** Brecha polimíctica molida de fragmentos redondeados la matriz es de calcita criptocristalina con alto contenido de sulfuros diseminados. **D)** Mineralización de esfalerita con yeso con fracturas rellenas por calcita (Cal4). **E)** Fragmento de un nódulo mineralizado de esfalerita y galena, en las oquedades se puede observar la presencia de pirobitumen. **F)** Roca presentando oxidación pervasiva. Cal: calcita; Sp: esfalerita; Gp: yeso; Gn: Galena; Hem: hematita; Jrs: Jarosita; Gth: Goethita (Abreviaturas según Whitney y Evans, 2010).

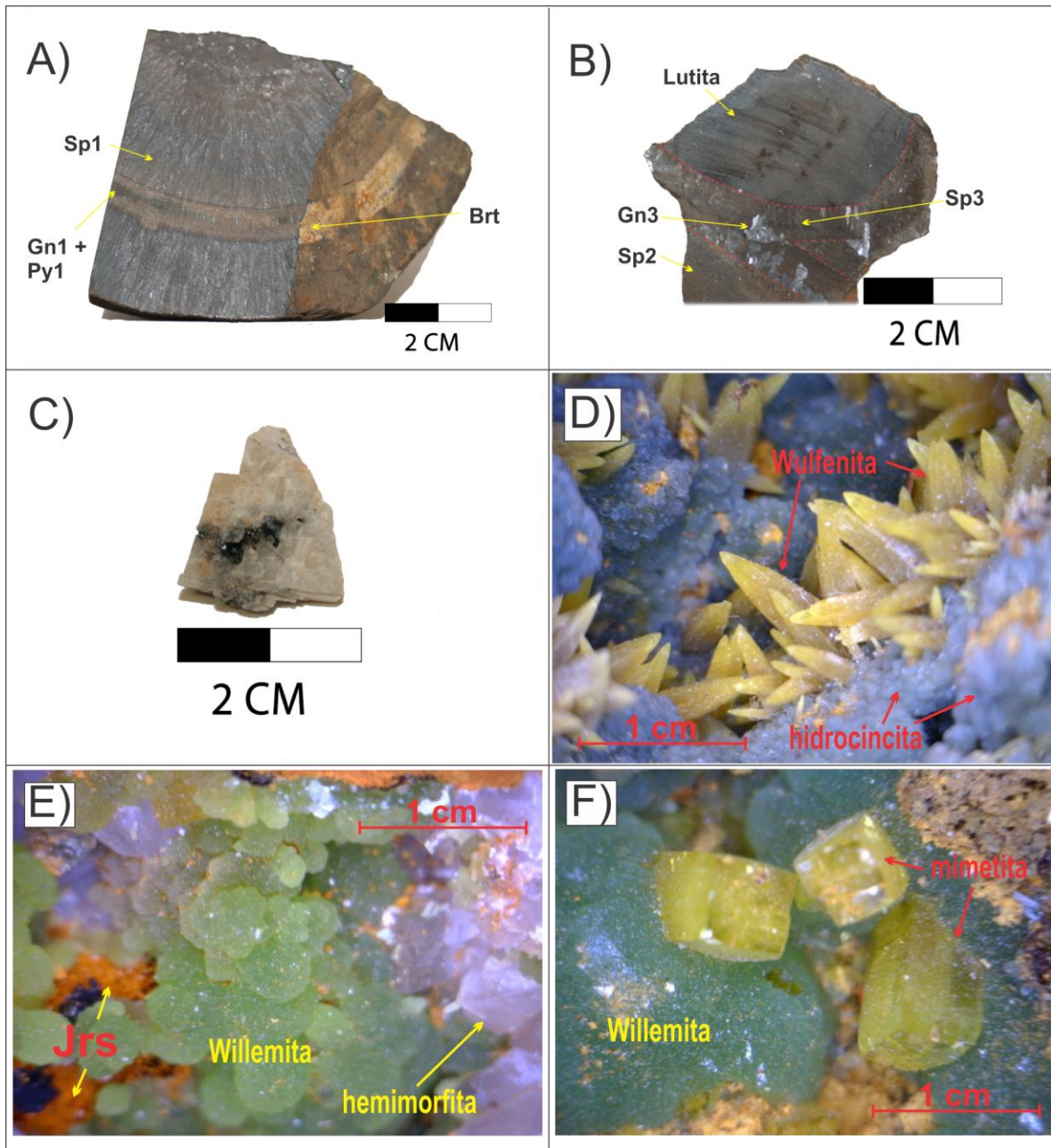


Figura 4.2: Litologías típicas del depósito MVT Pb-Zn Tres Marias. **A)** Botroide de esfalerita acicular radial con banda de barita. **B)** Lutita en contacto con una banda de esfalerita eudral y galena. **C)** Fragmento de calcita con pirobitumen. **D)** Cristales de hidrozincita y wulfenita en las fracturas. **E)** Cristales de willemita, hemimorfita y jarosita en las oquedades. **F)** Cristales de willemita y mimetita. Los minerales en D, E y F son producto de la alteración de la mineralización. Sp: esfalerita; Gn: Galena; Py; pirita; Brt: Barita; Jrs: Jarosita (Abreviaturas según Whitney y Evans, 2010).

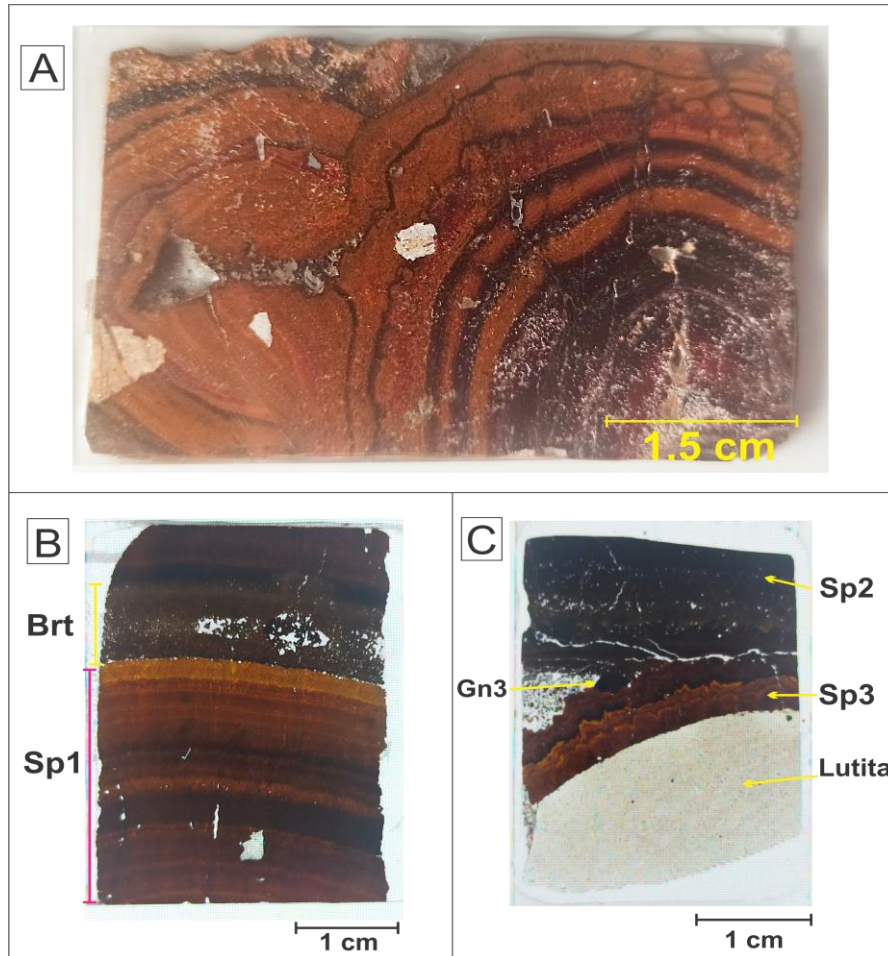


Figura 4.3: Rasgos texturales típicos de la mineralización en el depósito de Pb-Zn Tres Marias. A) Esfalerita con textura coloforme y fragmentos de roca de caja. B) Esfalerita radial acicular con banda de barita. C) lutita con sobrecimiento de esfalerita tipo comb con bandeamiento en contacto con esfalerita masiva. Sp: esfalerita; Brt: Barita; Gn: Galena (Abreviaturas según Whitney y Evans, 2010).

4.3. Petrografía y Minerografía

La roca encajonante (**Figura 4.4A y B**) tiene una matriz calcárea criptocristalina (spar), presenta fragmentos de conchas que han sido remplazadas por carbonato hidrotermal, estos fragmentos tienen tamaños de 0.6 mm, aproximadamente. Se observan granos diseminados de esfalerita y galena con tamaños de 0.1 a 0.2 mm. En algunos sectores de la roca de caja y la mineralización se encuentran pequeños fragmentos del maceral fusinita con tamaños de <0.1 mm, que presenta alta reflectividad y estructura celular bien preservada (**Figura 4.5A**). La roca encajonante está en contacto irregular y abrupto con una micro brecha de matriz

criptocristalina calcárea (**Cal2**) sin presencia de dolomita; los clastos son fragmentos angulares de la roca de caja, esfalerita, galena y bioclastos con tamaños que varían de 0.1 a 1 mm; en la zona de contacto estas dos litologías son separadas por una venilla de esfalerita que sigue el borde de la roca encajonante. Únicamente la micro brecha es cortada por venillas sinuosas de esfalerita de menos de 0.1 mm de grosor.

La esfalerita se presenta en tres texturas diferentes: en peine (**Figura 4.4C**), acicular y masiva (**Figura 4.4D y E**). La esfalerita acicular radial (**Sp1**) se encuentra principalmente en hábito botroidal (**Figura 4.2A; Figura 4.3B**), las secciones delgadas muestran cambios en la coloración de las esfaleritas produciendo un bandeamiento que van del color pardo oscuro hasta el amarillo claro. Se observa que algunos cristales de esfalerita son más traslúcidos que otros, sugiriendo que poseen menor contenido de hierro que los más opacos. También se observa una banda de barita sacaroide (**Brt; Figura 4.3B**) de aproximadamente 1 cm, la que se encuentra asociada a galena subedral (galena **Gn1** <2% y pirita **Py1** < 0.5%).

La esfalerita masiva (**Sp2**) es subedral a euedral, y opaca a parcialmente opaca en luz transmitida; está asociada a galena subedral (**Gn2; Figura 4.4E**), pirita (**Py1; Figura 4.4D**), calcita (**Cal3; Figura 4.5C**), materia orgánica (fusinita; **Figura 4.5 A**), cuarzo (**Qz1; Figura 4.5E y F**) y yeso (**Gp1; Figura 4.1D**).

La esfalerita con textura en peine (**Sp3; Figura 4.4C**) suele ser traslúcida en luz transmitida, presenta bandas con cambio de colores correspondientes a diferentes etapas de crecimiento y relacionadas con su contenido de hierro. En la **Figura 4.4C** se puede ver en contacto de la esfalerita **Sp3** con la esfalerita **Sp2**. Esta esfalerita se encuentra asociada con galena **Gn3** la cual casi siempre se forma en el contacto con la esfalerita **Sp2 (Figura 4.5C)**.

La calcita es uno de los principales minerales del depósito, se puede encontrar de tres formas: como componente de la roca encajonante (**Cal1**), como calcita hidrotermal (**Cal3**) y como matriz de las brechas (**Cal2 y Cal4**). La calcita (**Cal1**;

Figura 4.4a y b) se encuentra como principal constituyente de los wackestone y suele tener tamaños menores a 0.1 mm.

La calcita **Cal4** conforma la matriz criptocristalina de la brecha grano soportada, dentro de la que se encuentran fragmentos disgregados de calcita (**Cal3**), dolomita (**Dol**), esfalerita (**Sp2**, **Sp3** y **Sp4**), galena (**Gn3**), pirita framboidal (**Py2**) y fragmentos líticos y no se observan bioclastos. Una característica de estas brechas es que presentan algo de hidrocarburo líquido que crea fácilmente patinas sobre la superficie pulida.

La calcita **Cal3 (Figura 4.4f)** se encuentra en forma de macrocristales y como pequeños granos de 0,2 mm, algunas veces puede estar en contacto con dolomita (**Figura 4.4f; <1%**).

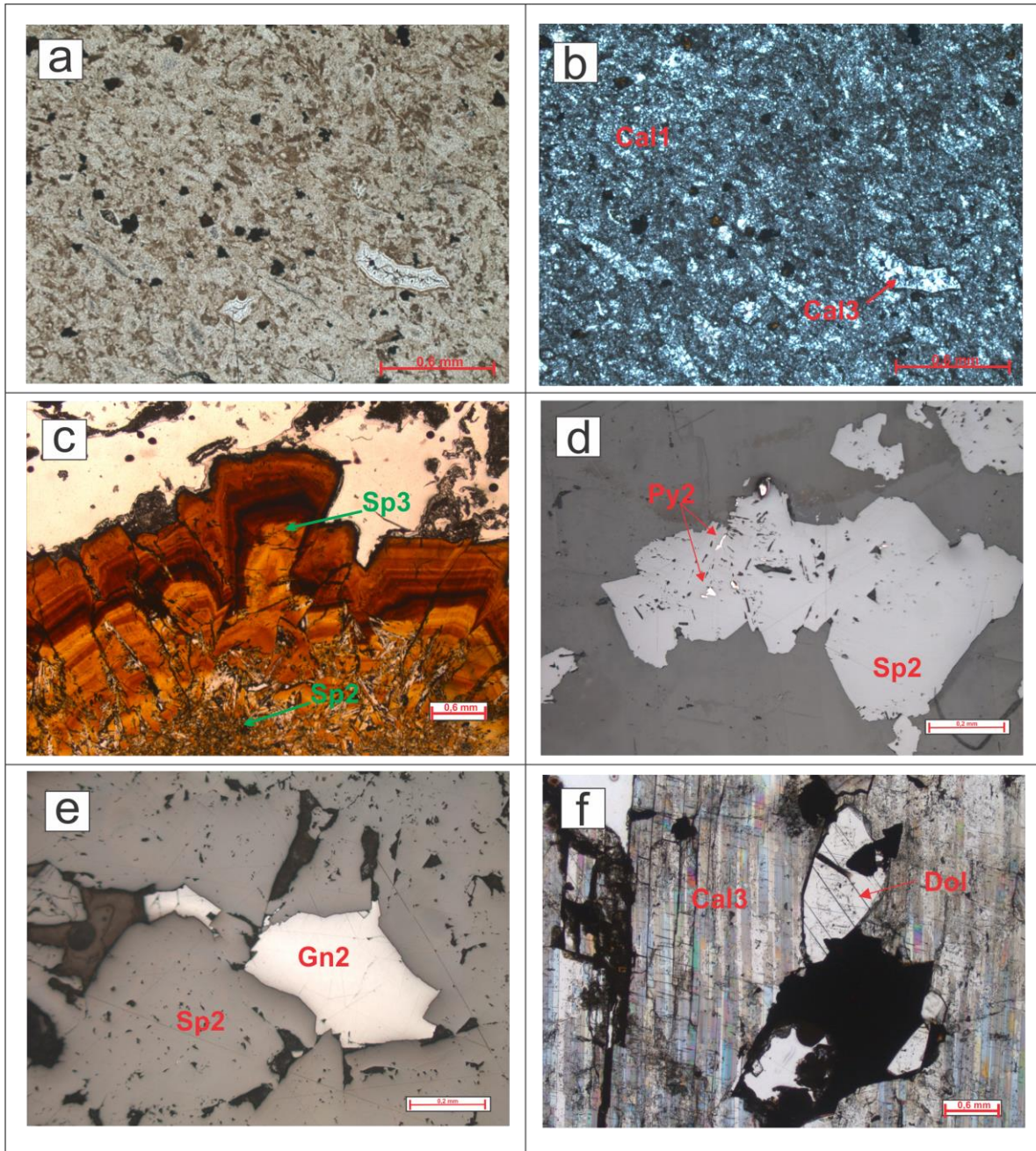


Figura 4.4: Ilustración de los tipos de rocas y algunas texturas de la mena en el depósito de Pb-Zn Tres Marías en secciones delgadas pulidas. **a)** sección delgada de la roca encajonante (Wackestone; Formación Santa Elena) vista con luz paralela. **b)** sección delgada de la roca de caja (Wackestone; Formación Santa Elena) vista con Nicoles cruzados, se observa que la calcita se encuentra reemplazando los bioclastos. **c)** Esfalerita con textura *comb* y presentando bandeamiento (Sp3), se encuentra en contacto con la esfalerita masiva (Sp2). **d)** Esfalerita masiva vista en luz reflejada, contiene pequeñas inclusiones de pirita. **e)** esfalerita masiva y porosa rodeando cristales subedrales de galena (vista en luz reflejada), **f)** grandes cristales de calcita con birrefringencia rodeando cristales subedrales de dolomita y esfalerita (mineral de color negro) (vista con luz paralela). Abreviaturas según Whitney y Evans (2010).

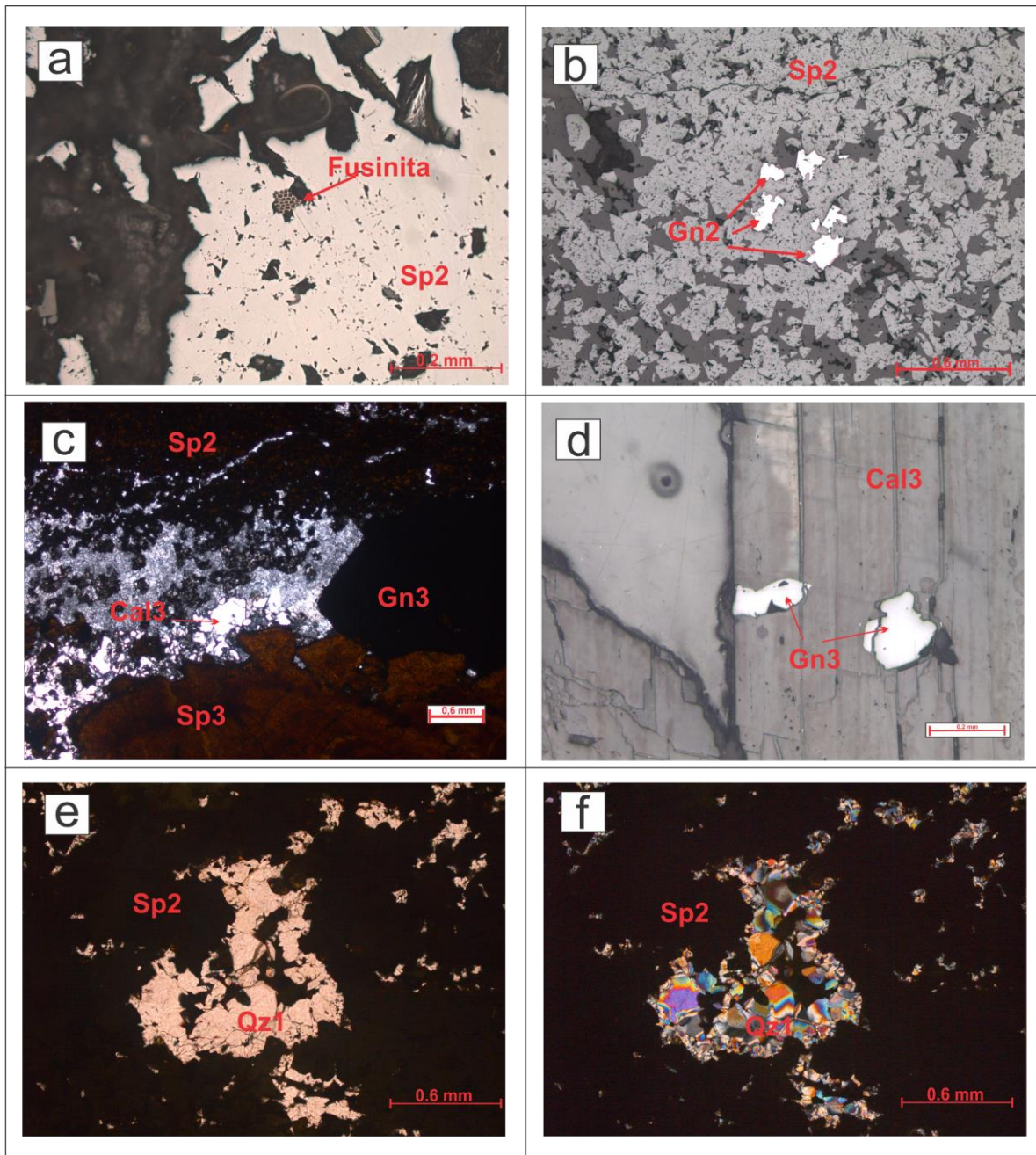


Figura 4.5: Ilustración de los tipos de rocas y algunas texturas de la mena en el depósito de Pb-Zn Tres Marías en secciones delgadas pulidas. **a)** Esfalerita masiva encerrando fusinitas; vista en luz reflejada. **b)** Esfalerita masiva asociada a galena; vista en luz reflejada. **c)** Esfalerita tipo *comb* (Sp3) asociada a calcita hidrotermal (Cal3) y galena eudral (Gn3) en contacto con la esfalerita masiva (Sp2); vista en luz transmita. **d)** Cristal de calcita hidrotermal asociada a galena; vista en luz reflejada. **e)** Esfalerita masiva asociada a cuarzo hidrotermal (Qz1); luz paralela. **f)** Esfalerita masiva asociada a cuarzo hidrotermal (Qz1); nicoles cruzados. Abreviaturas según Whitney y Evans (2010).

4.4. Paragénesis y sucesión

Con base en las relaciones espaciales y de corte observadas en las muestras de mano y secciones delgadas se realizó la **Figura 4.3** que muestra la paragénesis y sucesión del depósito.

Como episodio pre-mineralización se tiene la depositación de las unidades evaporíticas Titoniano – Neocomiano descritas por Haenggi (1996) y la secuencia marina cretácica de la Fosa de Chihuahua, dentro de la que se encuentran las Formaciones Santa Elena, Del Rio y Buda. Estas unidades se caracterizan por presentar materia orgánica carbonosa (**Figura 4.5a**).

El primer episodio corresponde al inicio del fracturamiento y disolución de la roca encajonante, esto es evidenciado por los fragmentos de roca que presentan disolución parcial en contacto con la micro brecha matriz soportada, donde se observan bioclastos y fragmentos líticos dentro de una matriz de composición calcárea (**Cal2**) (**Figura 4.1a**), sin presencia de dolomita. Posteriormente, esta micro brecha fue afectada por venillas sinuosas de esfalerita con menos de 1 mm de espesor. Otros fragmentos de roca son rodeados por la micro brecha calcárea (**Cal2**) y posteriormente presentan sobrecrecimiento de esfalerita (**Figura 4.1c**).

Posterior a la precipitación de la calcita (**Cal2**) se da la precipitación de la formación de bandas coloformes de esfalerita (**Sp1**) con cambios de coloración entre pardo oscuro y amarillo claro (**Figura 4.3a**). Como un estadio más avanzado de la precipitación de esfalerita se observa la precipitación de esfalerita botroidal acicular radial (**Sp1**) con algunas bandas intercaladas de barita (**Brt**), pirita (**Py1**) y galena (**Gn1**) (**Figura 4.2a; Figura 4.3b**). Estos dos tipos de esfalerita necesitan de la preexistencia de espacios vacíos (paleo karst) para su depositación

El siguiente evento está expresado por una precipitación abundante de esfalerita masiva de color pardo rojizo oscuro a claro (**Sp2**), que cristaliza sobre fragmentos de la roca y la esfalerita **Sp1** (**Figura 4.1b y c**); a su vez, la esfalerita **Sp2** está asociada a la cristalización diseminada de galena **Gn2**, **Py2** y **Qz1** (**Figura 4.4d, e; Figura 4.5e y f**) y suele rodear materia orgánica carbonosa (**Figura 4.5a**). En

algunos sectores la esfalerita **Sp2** se encuentra cristalizando junto con macrocristales de yeso hidrotermal **Gp1** (**Figura 4.1d**).

Las bandas de esfalerita con textura en peine (**Sp3**) se observan cristalizando sobre los fragmentos de roca, en las paredes de vetillas y sobre la esfalerita **Sp2** (**Figura 4.1c y e; Figura 4.2b; Figura 4.3c; Figura 4.4c; Figura 4.5c**). Los lugares en los que las esfaleritas **Sp2** y **Sp3** están en contacto suelen presentar la cristalización de la galena **Gn3** (**Figura 4.3c; Figura 4.5c**). Existen nódulos de esfalerita **Sp3** y galena **Gn3** rodeando completamente los fragmentos de la roca. Además, se observa la cristalización de cuarzo **Qz2** dentro de las vetillas y nódulos de este evento.

La esfalerita **Sp4** es masiva, porosa granular y de color amarillo claro translúcida, se encuentra rellenando venas después de la esfalerita **Sp3**. En algunos casos la esfalerita **Sp4** corta a las esfaleritas **Sp2** y remplazando los fragmentos de wackestone que hay junto con esfalerita **Sp1**, también se encuentra de manera diseminada o como fragmentos en la matriz de las brechas (**Cal4; Figura 4.1c**).

La calcita hidrotermal (**Cal3**) cristaliza sobre las esfaleritas **Sp2** y **Sp3** (**Figura 4.4f; Figura 4.5c**), y suele contener galena y pirobitumen (**Figura 4.2c; Figura 4.5d**). Junto con esta calcita cristaliza la dolomita que se puede observar como cristales euedrales (**Figura 4.2f**) o como agregados cristalinos fracturados junto con la **Cal3**.

La calcita criptocristalina (**Cal4**) se encuentra disgregando y fracturando todas las asociaciones anteriormente descritas; se pueden observar vetillas rectas, las cuales se encuentran rellenas por este tipo de calcita, cortando los yesos **Gp1** y las esfaleritas **Sp2**. La calcita (**Cal4**) conforma la matriz de las brechas polimícticas (en escombros y molidas), esta matriz contiene cristales de menos de 1 mm de esfalerita (**Sp4**) y dolomita disgregada; esta característica es la principal diferencia con la calcita (**Cal2**) que forma micro brechas con bioclastos, principalmente.

Se observan dos tipos de materia orgánica, la primera corresponde a la materia orgánica carbonosa (maceral fusinita; **Figura 4.5a**) que presenta alta reflectividad y estructura celular definida. El segundo tipo de materia orgánica es el pirobitumen, el cual se observa principalmente como relleno de los espacios vacíos (**Figura 4.1e y 4.2c**), y en algunos sectores fractura y desplaza la mineralización. Se observan inclusiones fluidas secundarias con contenido de hidrocarburos en calcitas hidrotermales (**Cal3**). El pirobitumen corresponde a un evento posterior a la formación del yacimiento debido a la migración de hidrocarburos dentro de la cuenca de Sabinas.

Como evento final, se define dentro del depósito un evento de intensa oxidación que conlleva a la formación de hematita (**Hem**), calcedonia, jarosita (**Jrs**), Goethita (**Gth**) y minio (**Mnm**). Por otra parte, dentro de las fracturas de estas rocas se observan acumulaciones de willemita, smithsonita, hemimorfita, hidrozincita, cerusita y wulfenita. Estos minerales de alteración supergénica suelen presentar sus respectivos hábitos bien desarrollados y se observan dentro de los espacios vacíos de la roca alterada.

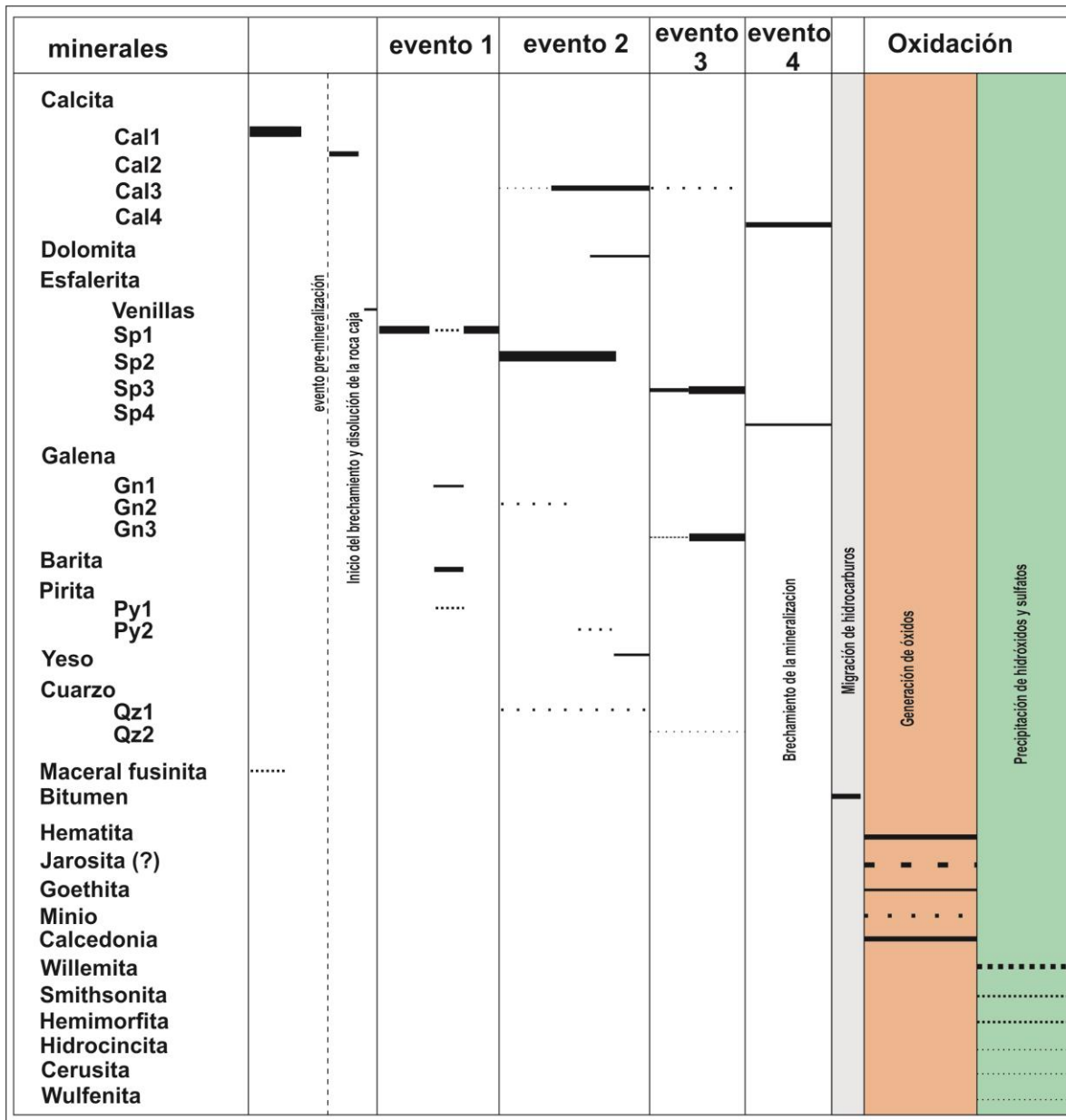


Figura 4.6: Paragénesis y sucesión del depósito de Pb-Zn tres Marías, Chihuahua.

CAPITULO 5: ANÁLISIS DE PETROGRAFÍA Y MICROTERMOMETRÍA DE INCLUSIONES FLUIDAS.

5.1. Marco Teórico

Los minerales a simple vista parecen totalmente sólidos, no obstante, esto no es completamente cierto; en la mayoría de los casos, los cristales presentan imperfecciones a escala microscópica que entrapan pequeñas cantidades del fluido del cual se formaron. Dicho fluido entrampado dentro de los cristales se define como inclusiones fluidas (Wilkinson, 2001; Bodnar, 2003a). El fluido entrampado puede ser líquido, vapor o supercrítico y su composición puede ser de agua pura, salmueras (de salinidades variables), gas, silicatos, sulfuros o carbonatos diluidos, entre otros; además pueden presentarse fases sólidas como sales o minerales (Bodnar, 2003a). En términos de termodinámica, las inclusiones fluidas se definen como sistemas diatermales (permite calentamiento instantáneo con su alrededor), isocóricos (su volumen permanece constante sin importar presión o temperatura) e isopléticos, en donde la composición química de la inclusión permanece constante y sin reaccionar con el cristal que la hospeda (Diamond, 2003)

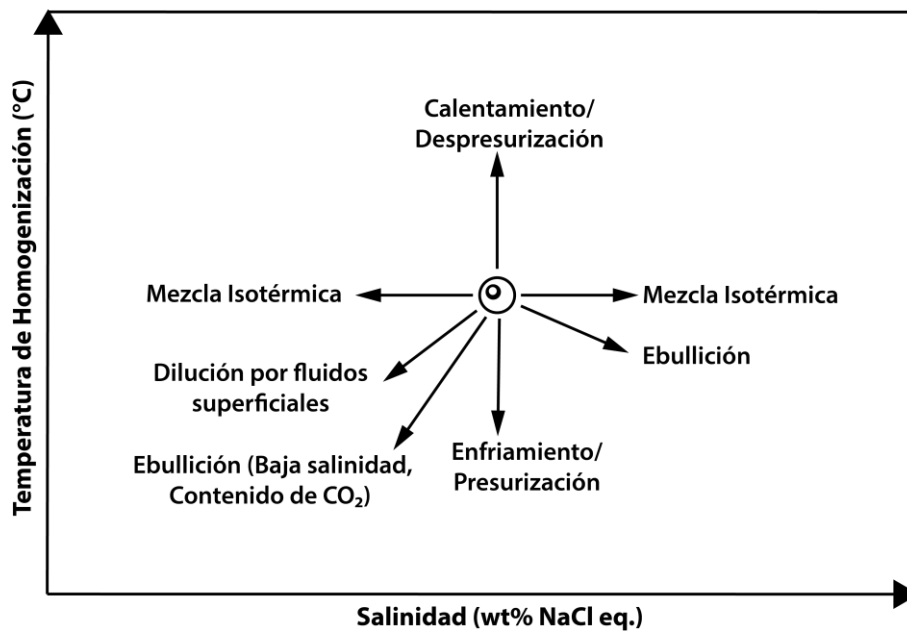


Figura 5.1: Diagrama esquemático que muestra las tendencias típicas de las variaciones de Temperatura de Homogenización – Salinidades debido a los procesos que hacen evolucionar los fluidos. Tomada de Wilkinson (2001).

Hay diversos puntos que se deben tener en cuenta al momento de estudiar los fluidos mineralizantes de un depósito; uno de los más importantes es que el enfriamiento normal de dichos fluidos suele ser insuficiente, en la mayoría de los casos, para originar significativas precipitaciones de minerales, dadas las altas temperaturas presentes en profundidad (Wilkinson, 2001). Muchas veces se puede considerar que la interacción roca – fluido pueden controlar la precipitación de los minerales (Wilkinson, 2001). Estudios como el de Sverjensky (1984) han demostrado que un único fluido es difícilmente capaz de transportar concentraciones significantes de azufre en su estado oxidado y metales a la vez, por tanto, es necesaria la mezcla de dos o más fluidos para generar la precipitación (Wilkinson, 2001). Los dos procesos principales que proveen las condiciones necesarias para la precipitación mineral son la ebullición y la mezcla de fluidos (Wilkinson, 2001). Las inclusiones fluidas pueden ser utilizadas para identificar estos procesos mineralizantes cuando muestran tendencias al graficar las temperaturas de homogenización contra sus salinidades, como se muestra en la **Figura 5.1** (Wilkinson, 2001).

Existen diferentes formas de clasificar las inclusiones fluidas; pero una de las más utilizadas es la que relaciona el tiempo de formación de las inclusiones con respecto al tiempo de formación del mineral anfitrión (Bodnar, 2003a). Las inclusiones que se forman durante el crecimiento cristalino son conocidas como primarias; sin embargo, si dicho cristal sufre algún tipo de fractura después de haber sido formado y algo de fluido logra entrar en la fractura y quedar atrapado formaría las inclusiones fluidas secundarias, si la fractura y atrapamiento de fluido ocurre durante el crecimiento cristalino, las inclusiones fluidas serían pseudosecundarias (Bodnar, 2003a).

El proceso que genera mayor abundancia de inclusiones fluidas dentro de los cristales es el aumento de su tasa de crecimiento (Watanabe, 1987); este incremento puede deberse a diferentes factores como el rápido cambio de temperatura o presión, los cambios composicionales del fluido, entre otros (Bodnar, 2003a). Uno de los criterios más importantes para identificar las

inclusiones fluidas primarias es reconocer su ocurrencia a lo largo de los planos de crecimiento de los cristales, pero en el caso de muchos minerales esto resulta complicado sin la utilización de técnicas como la catodoluminiscencia (Bodnar, 2003a). Si las inclusiones fluidas son de gran tamaño y se encuentran distribuidas aleatoriamente dentro de un cristal, también puede ser un indicador de su carácter primario; por otra parte, si las inclusiones se encuentran alineadas y son de tamaños pequeños pueden ser secundarias o pseudosecundarias (Bodnar, 2003a).

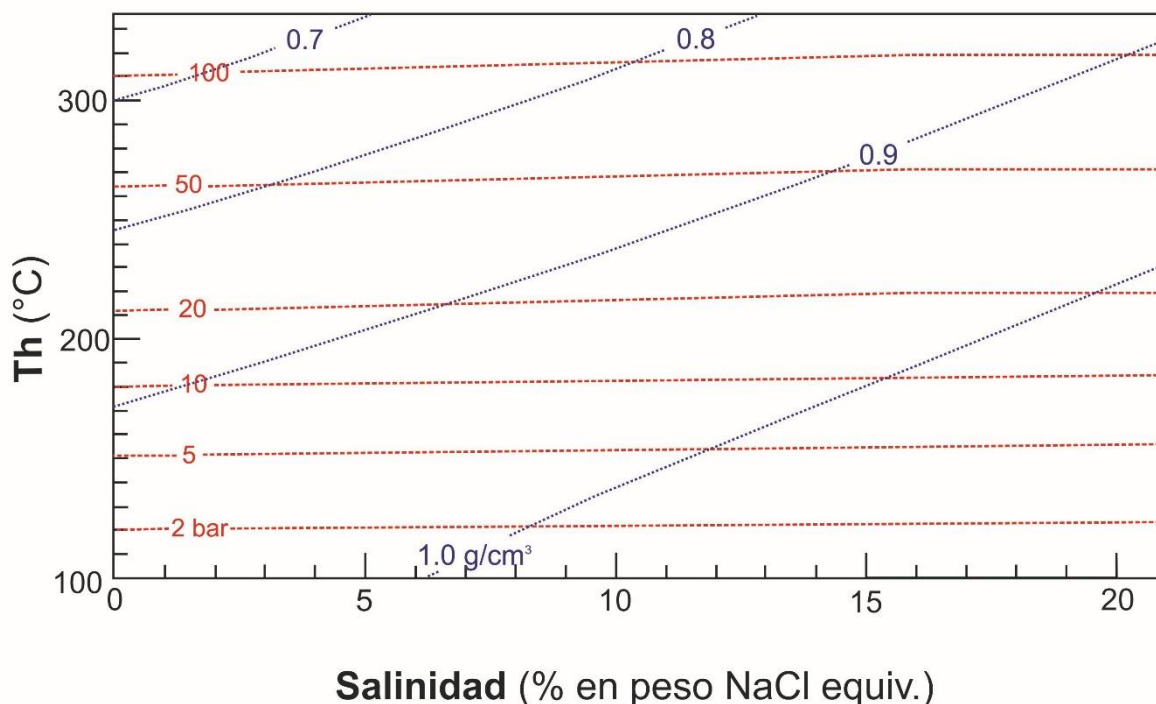


Figura 5.2: Grafico de Temperatura de homogenización contra Salinidad mostrando densidades (g/Cm^{-3}) y Presiones (bar). Tomado y modificado de Wilkinson (2001)

Existen diversos problemas e inconvenientes durante la determinación temporal de las inclusiones fluidas, entre ellos el calentamiento generado por la catodoluminiscencia; este puede decrepitar las inclusiones. Otro problema es la incertidumbre que existe al identificar el carácter primario o secundario de un grupo de inclusiones; por esta razón Goldstein & Reynolds (1994) introdujeron el concepto de *Fluid Inclusion Assemblages* (FIAs o Asociaciones de Inclusiones Fluidas - AIFs) que describe “a un grupo de inclusiones fluidas que fueron

entrampadas al mismo tiempo”. Se considera que cada AIFs es entrampada en las mismas condiciones de temperatura y presión, con posible disminución de la temperatura desde el centro hacia los bordes del cristal; además, su composición es aproximadamente la misma (Bodnar, 2003a; Goldstein, 2003). Cada AIFs representa un “evento del fluido” en la historia del sistema y registra las características del fluido al momento de ser entrampado (Bodnar, 2003a).

Las inclusiones fluidas pueden tener una o más fases, que pueden ser líquidas, sólidas o de vapor (Roedder, 1984; Goldstein, 2003). El vapor comúnmente se observa como una burbuja de forma esférica y color más oscuro que el líquido que la contiene y se puede encontrar en cualquier lugar dentro de la inclusión (Roedder, 1984; Goldstein, 2003). Los sólidos que se encuentran dentro de las inclusiones pueden ser minerales o de origen orgánico; estos sólidos pudieron ser entrampados por accidente durante la formación del cristal o por precipitación del líquido entrampado dentro de la inclusión después del enfriamiento del sistema (Roedder, 1984; Goldstein, 2003). Los sólidos que han sido precipitados a partir del fluido entrampado y sin alterar dentro de la inclusión se disuelven al momento de ser calentados, de lo contrario se puede considerar que ese sólido no perteneció al fluido o que la inclusión sufrió algún tipo de alteración (Roedder, 1984; Goldstein, 2003).

Las inclusiones fluidas que contienen hidrocarburos ya sean sólidas o líquidas son comunes en los sistemas diagenéticos y suelen poseer dos fases líquidas y una pequeña burbuja de gas (Goldstein, 2003).

Las inclusiones fluidas tienen diferentes tipos de sales (NaCl , KCl , CaCl_2) y en diferentes concentraciones (Bodnar 2003b). Para poder determinar las salinidades de las inclusiones fluidas, es necesario medir la temperatura de fusión total del hielo que se obtiene al enfriar las inclusiones hasta un punto de congelación y luego calentarlas hasta temperatura ambiente (Bodnar 2003b). Si las temperaturas de fusión final son mayores que $-21,2^\circ\text{C}$ (temperatura eutéctica) se puede utilizar los diagramas del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ y si las temperaturas son inferiores se deben utilizar las gráficas respectivas de los demás sistemas salinos (Bodnar 2003b).

Uno de los objetivos de los estudios de inclusiones fluidas es determinar la temperatura y presión de formación de las inclusiones, y por lo tanto las condiciones de formación del mineral que las hospeda (Bodnar, 2003b); para lograr esto es necesario medir la temperatura de homogenización de las inclusiones fluidas. Si no han sido reequilibradas después del entrapamiento y hay evidencia de que se formaron por un fluido inmisible o por ebullición, esta temperatura es igual a la temperatura mínima de entrapamiento, lo que indica que la presión del sistema es igual a la presión de entrapamiento (Bodnar, 2003b).

Cuando se utiliza la temperatura de homogenización en conjunto con la salinidad de la inclusión se puede definir la densidad del fluido (Wilkinson, 2001). Las variaciones de dicha densidad son muy importantes, ya que pueden proporcionar restricciones en el proceso de flujo (Wilkinson, 2001). Existen diagramas como el propuesto por Wilkinson (2001) que permiten resumir las relaciones entre temperatura de homogenización y salinidades de los depósitos (**Figura 5.2**). Otros diagramas como el de Bodnar (1983) muestran la temperatura de homogenización contra la salinidad y logran el contorno de las líneas de la densidad constante del fluido.

Según Wilkinson (2001) los procesos que sufre el fluido mineralizante pueden ser identificados y acotados con ayuda de las temperaturas de homogenización y las salinidades (**Figura 5.1**), debido a la naturaleza conservativa de la salinidad de los fluidos ya que puede ser modificada fácilmente por adición o sustracción en el sistema de fluidos acuosos. Por otra parte, Wilkinson (2001) también establece que: “los procesos de ebullición o efervescencia producen vapor en sistemas cerrados y pérdida de H₂O en sistemas abiertos. Como resultado de la fuerte partición de las sales en la fase líquida, el líquido residual puede hacerse más salino. La expansión adiabática hace que el fluido se enfríe. Las variaciones de la salinidad pueden ser producidas por la ebullición o efervescencia, pero el mayor incremento de la salinidad solo ocurre por ebullición continua en fracturas restringidas. Las variaciones significativas en la salinidad son controladas por la

mezcla de fluidos, excepto donde la disolución de evaporitas pueda ser demostrada.”

5.2. Inclusiones Fluidas en los Depósitos Tipo *Mississippi Valley*

Los principales minerales utilizados para microtermometría en los depósitos MVT son la calcita, dolomita, fluorita, barita, esfalerita y cuarzo. Las inclusiones fluidas de los depósitos MVT suelen ser bifásicas (Líquido – Vapor), donde el vapor suele encontrarse como pequeñas burbujas (<10% del volumen de la inclusión o un grado de relleno (**F**) > 0.9) y en algunos casos se presentan inclusiones con contenido de hidrocarburos (Wilkinson, 2001). Las temperaturas de primera fusión suelen ser bajas debido a la alta salinidad de las inclusiones fluidas de estos depósitos; cabe resaltar que uno de los rangos de temperatura importantes para los depósitos MVT es alrededor de los -50° C a -55° C, el cual corresponde al punto eutéctico dentro del sistema NaCl-CaCl₂-H₂O (Wilkinson, 2001). Los últimos sólidos en fundirse suelen ser sales hidratadas o hielo, esto depende de las concentraciones de sales presentes (Wilkinson, 2001).

Las temperaturas de homogenización del fluido suelen ser bajas (< 150° C), con algunas excepciones, y las salinidades suelen ser superiores a los 15 % equivalente de NaCl, pero sin saturación de halita y se pueden encontrar compuestos orgánicos (Wilkinson, 2001). Estas características generales suelen presentarse en los depósitos MVT alrededor del mundo, pero normalmente pueden variar con respecto a la mineralogía y concentración de metales; esto puede indicar que el fluido que transporta los elementos suele ser similar. No obstante, procesos como la interacción con las demás rocas presentes pueden variar la geoquímica del fluido y por tanto la mineralogía del yacimiento (Wilkinson, 2001). Los depósitos MVT muestran relación con las salmueras de los campos petroleros, ya que tienen altas salinidades y son ricas en CaCl₂; por tanto, se consideran las salmueras de cuencas como el principal fluido mineralizante (Leach and Sangster, 1993; Wilkinson, 2001)

5.3. Inclusiones Fluidas con Hidrocarburos

Las inclusiones con hidrocarburos pueden ocurrir en diferentes fases como hidrocarburos sólidos y líquidos (Burrus, 2003). Los sólidos en las inclusiones fluidas pueden formarse de diferentes maneras: por precipitación, por enfriamiento, por adición de gas o como producto de una alta madurez termal (pirobitumen) (Burrus, 2003).

Las inclusiones fluidas con hidrocarburos presentan fluorescencia en su estado líquido y sólido, pero en estado gaseoso no, debido a la ausencia de moléculas aromáticas con más de 10 átomos de carbono (Burrus, 2003). El color de la fluorescencia indica la densidad del fluido, siendo de color azul para los hidrocarburos de menor gravedad API y tornándose naranja y rojizo para valores más altos (Burrus, 2003).

La interpretación de las inclusiones fluidas con hidrocarburo es una tarea complicada, debido a que las fases tienen un comportamiento diferente al que presentan las inclusiones fluidas típicas de vapor o líquido. En muchos de los casos los datos de microtermometría obtenidos por calentamiento y enfriamiento son difícilmente reproducibles y útiles (Burrus, 2003).

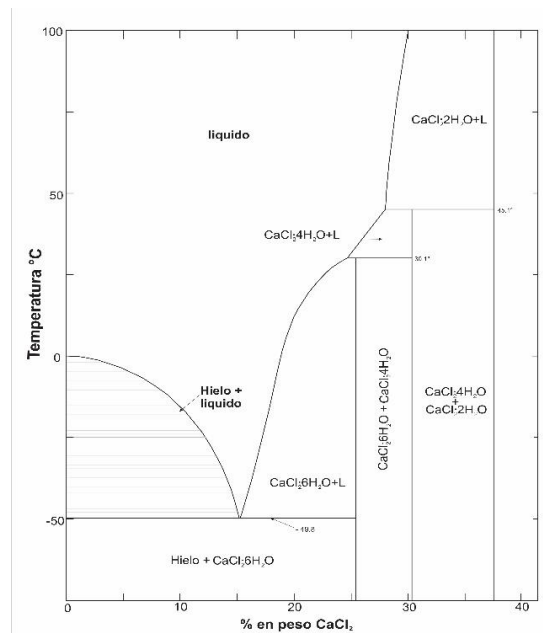


Figura 5.3: Diagrama de temperatura de fusión total del hielo - % en peso CaCl_2 del sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2$. Tomado de Hollister & Crawford (1981).

5.4. Metodología

Para el estudio de las inclusiones fluidas se utilizó una platina térmica Linkam THMSG600, acoplada a un microscopio petrográfico de luz transmitida Olympus BX51 y una consola de medida y regulación Linkam LNP y TMS93 del laboratorio de yacimientos minerales del Centro de Geociencias de la UNAM y calibrada mediante inclusiones fluidas sintéticas, con una precisión de ± 0.2 °C para temperaturas menores a 0 °C y de ± 2 °C para temperaturas mayores a 0 °C.

Inicialmente se realizó el análisis petrográfico de las secciones doblemente pulidas para identificar la ubicación de las inclusiones fluidas de mayor interés. Posteriormente, la muestra fue separada del portaobjetos y fragmentada en *chips* para realizar el análisis microtermométrico, que consiste en congelar el fluido contenido dentro de la inclusión haciendo pasar nitrógeno por la platina hasta una temperatura aproximada de -100°C; luego se inicia el calentamiento de la platina con el fin de observar la temperatura de fusión total del hielo de la inclusión fluida (T_m). Las salinidades de las inclusiones fluidas se obtuvieron a partir de la fusión total del hielo mediante la ecuación de estado de Bodnar (1993) para temperaturas $> -21,2$ °C (temperatura eutéctica del sistema $H_2O - NaCl$) y el diagrama de Hollister & Crawford (1981) para temperaturas $< -21,2$ °C y $> -49,9$ °C para el sistema $H_2O - CaCl_2$ (**Figura 5.3**).

Por último, se debe aumentar la temperatura de la platina a valores positivos con el fin de encontrar la temperatura de homogenización (T_h) de las fases fluidas dentro de las inclusiones. Es importante evitar temperaturas superiores a la temperatura de homogenización, ya que pueden causar la decrepitación de las inclusiones fluidas.

5.5. Petrografía y Microtermometría

Se realizaron análisis microtermométricos de inclusiones fluidas de 10 muestras de calcita, cuarzo y esfalerita (**Figura 5.4**), tomadas de la mina MVT Pb-Zn-Ge Tres Marías, Chihuahua; además, se incluyen datos de las minas Nuevo México, Minas Viejas, Plomosas, Esperanza, La Pasión, Sierra Mojada, Sierra Santa Rosa, Berrendos y Reforma (**Figura 5.5, Figura 5.6, Tabla 5.1**).

Los cristales analizados en el depósito Tres Marías para la esfalerita corresponden al evento **Sp3**; en el caso del cuarzo es del evento **Qz2** y las calcitas son del evento **Cal3**.

Las inclusiones fluidas estudiadas se definen como asociaciones de inclusiones fluidas de carácter primario, en su mayoría, con excepción de aquellas inclusiones fluidas con hidrocarburos las cuales son secundarias; estas inclusiones se identificaron a partir del análisis petrográfico, con base en los parámetros establecidos por Goldstein & Reynolds (1994) y Bodnar (2003a). Las inclusiones fluidas primarias tienen tamaños homogéneos, formas regulares y no presentan una orientación preferente (**Figura 5.4a-e**), mientras que las inclusiones fluidas con hidrocarburos son de tamaños variables, formas ovaladas y presentan planos de orientación que cortan los cristales. Las inclusiones estudiadas se encuentran dentro de cristales bien desarrollados, sin indicios de recristalización o deformación. La mayoría de las inclusiones solo poseen dos fases (Líquido + Vapor), excepto las inclusiones fluidas con hidrocarburos (Líquido₁ + Líquido₂ + Vapor). El diámetro de las inclusiones varía entre 3 y 100 μm , con un grado de relleno (F) ≥ 0.95 , sin presentar cambios significativos en la relación Líquido + Vapor en cada una de las asociaciones observadas. Las inclusiones con indicios de estrangulamiento o decrepitadas no fueron tomadas en cuenta para el análisis microtermométrico.

5.6. Resultados

Se obtuvieron datos de microtermometría (temperatura de homogenización y temperatura de fusión final) para un total de 231 inclusiones fluidas en calcitas, esfaleritas y cuarzos, asociados a la precipitación de sulfuros del depósito Pb-Zn Tres Marías (**Figura 5.5, Figura 5.6, Tabla 5.1**). La mayoría de las inclusiones fluidas analizadas en el depósito MVT Tres Marías son bifásicas (L+V) a excepción de las inclusiones fluidas con hidrocarburos (L₁+L₂+V). Las inclusiones fluidas del depósito pueden ser agrupadas según su temperatura de fusión del hielo, si son > -21.2 °C pertenecen al sistema H₂O – NaCl y si los valores son < -21.2 °C pertenecen al sistema H₂O – CaCl₂.

Los datos de microtermometría del depósito MVT Tres Marías en inclusiones fluidas primarias en esfalerita pertenecen al sistema $H_2O - NaCl$ y $H_2O-CaCl_2$. Las salinidades en el sistema $H_2O - NaCl$ varían entre 6.7 a 18.6 % peso equiv. $NaCl$, con temperaturas de homogenización de 110.2 a 155 °C. En el caso del sistema $H_2O-CaCl_2$ solo se observó una única inclusión fluida en esfalerita para este depósito con una salinidad de 12.2 % peso equiv. $CaCl_2$, y temperatura de homogenización de 117.80 °C.

Las inclusiones fluidas en cuarzo en el depósito Tres Marías presentan salinidades en el sistema $H_2O - NaCl$ de 16.0 a 17.8 % peso equiv. $NaCl$, y temperaturas de homogenización de 142 a 152 °C. Las calcitas en el sistema $H_2O - NaCl$ presentan salinidades de 9.3 a 21.1 % peso equiv. $NaCl$, y temperaturas de homogenización de 109.6 a 151.8 °C; para el sistema $H_2O-CaCl_2$ muestran salinidades de 12.5 a 13.1 % peso equiv. $CaCl_2$, y temperaturas de homogenización de 150.8 a 153.2 °C. También se observan algunas inclusiones fluidas con hidrocarburos dentro de las calcitas con temperaturas de homogenización entre 60 y 103 °C.

A su vez se identifican dos FIAs para las esfaleritas, el primero de mayor temperatura (155° a 140°C) y salinidad (18.62% a 17.69% equiv. $NaCl-CaCl_2$), y el segundo de menor temperatura (144.30° a 110.20°C) y menor salinidad (14.87% a 8.81% equiv. $NaCl-CaCl_2$). En el caso de las calcitas existen tres FIAs: La primer FIA posee baja temperatura (133° a 124°C) y mayor salinidad (20.22% a 18.63% equiv. $NaCl-CaCl_2$); La segunda FIA posee temperaturas elevadas (145° a 125°C) y salinidades intermedias (17.79% a 14.15% equiv. $NaCl-CaCl_2$); y la tercera FIA posee temperaturas bajas (127° a 109.6°C) y bajas salinidades (13.72% a 9.34% equiv. $NaCl-CaCl_2$).

En la **Tabla 5.1** se presenta un total de 722 datos de microtermometría de las minas MVT de la cuenca de Sabinas: Nuevo México, Minas Viejas, Plomosas (Chihuahua), Esperanza, La Pasión, Sierra Mojada, Sierra Santa Rosa, y Berrendos de González-Partida *et al.* (2008) y Reforma de González-Partida *et al.* (2003).

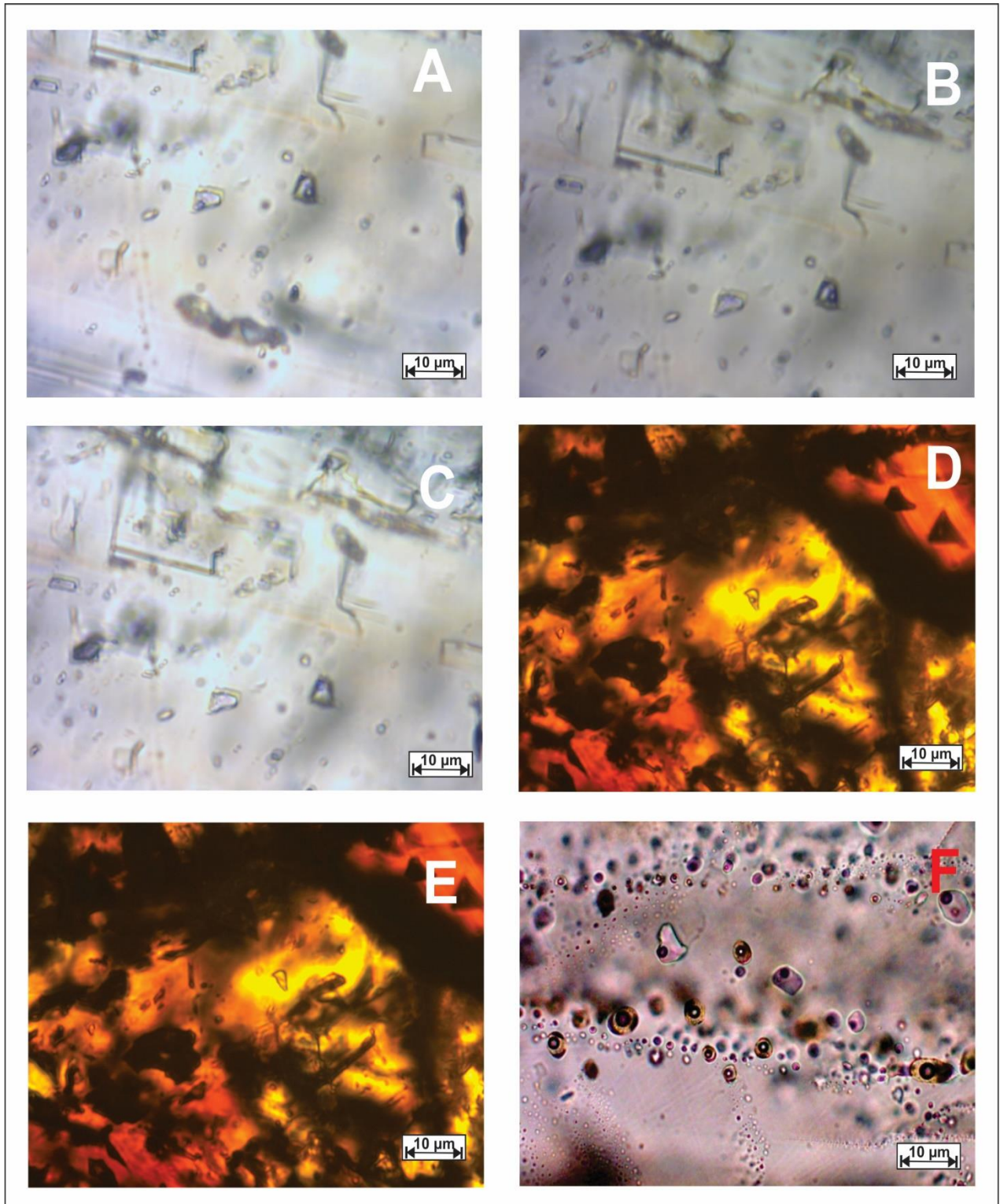


Figura 5.4: Inclusiones fluidas del yacimiento MVT Tres Marías. **A)** inclusión fluida en calcita a 22°C. **B)** Inclusión fluida en calcita a -30,4°C. **C)** Inclusión fluida en calcita a 151.8°C. **D)** Inclusión fluida en esfalerita a 22°C. **E)** Inclusión fluida a 137.5°C. **F)** Inclusiones fluidas con hidrocarburos a 22°C con plano de orientación preferente que corta un cristal de calcita.

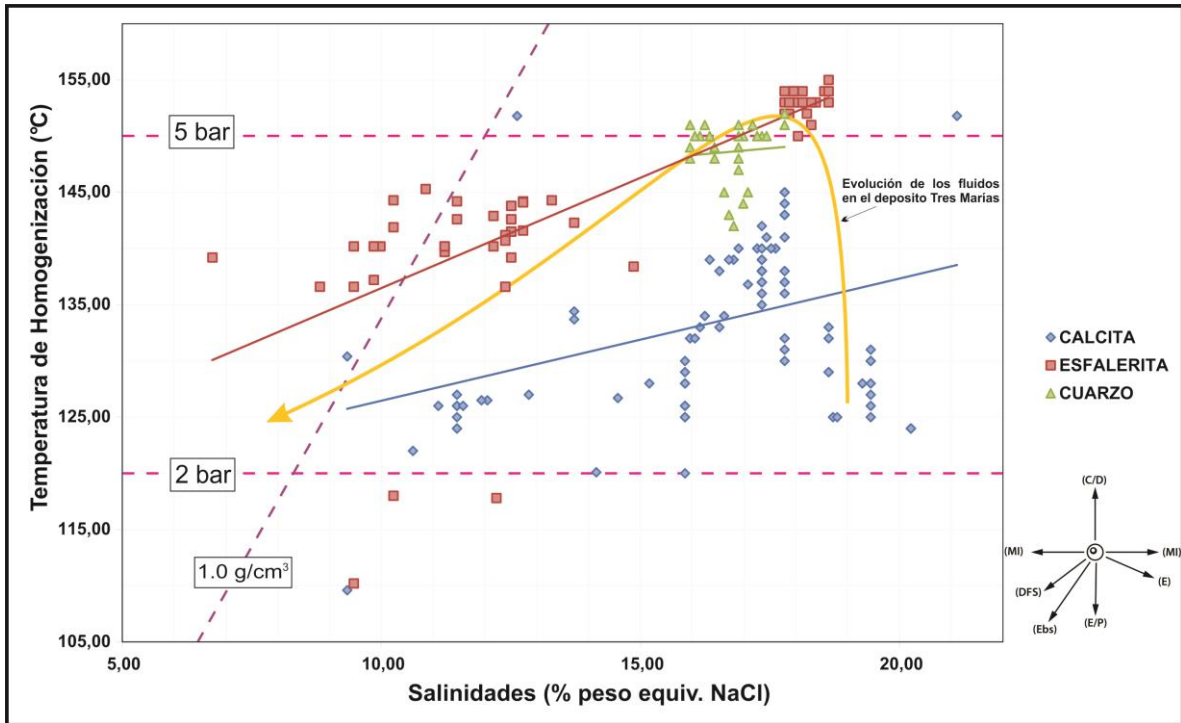


Figura 5.5: Relación entre la temperatura de homogenización y la salinidad calculada a partir de la temperatura de fusión final del hielo para el yacimiento MVT Tres Marías, Chihuahua en calcita, esfalerita y cuarzo. La línea azul, roja y verde representan la regresión lineal para los datos obtenidos en cada mineral. La línea amarilla representa la tendencia de evolución de los fluidos.

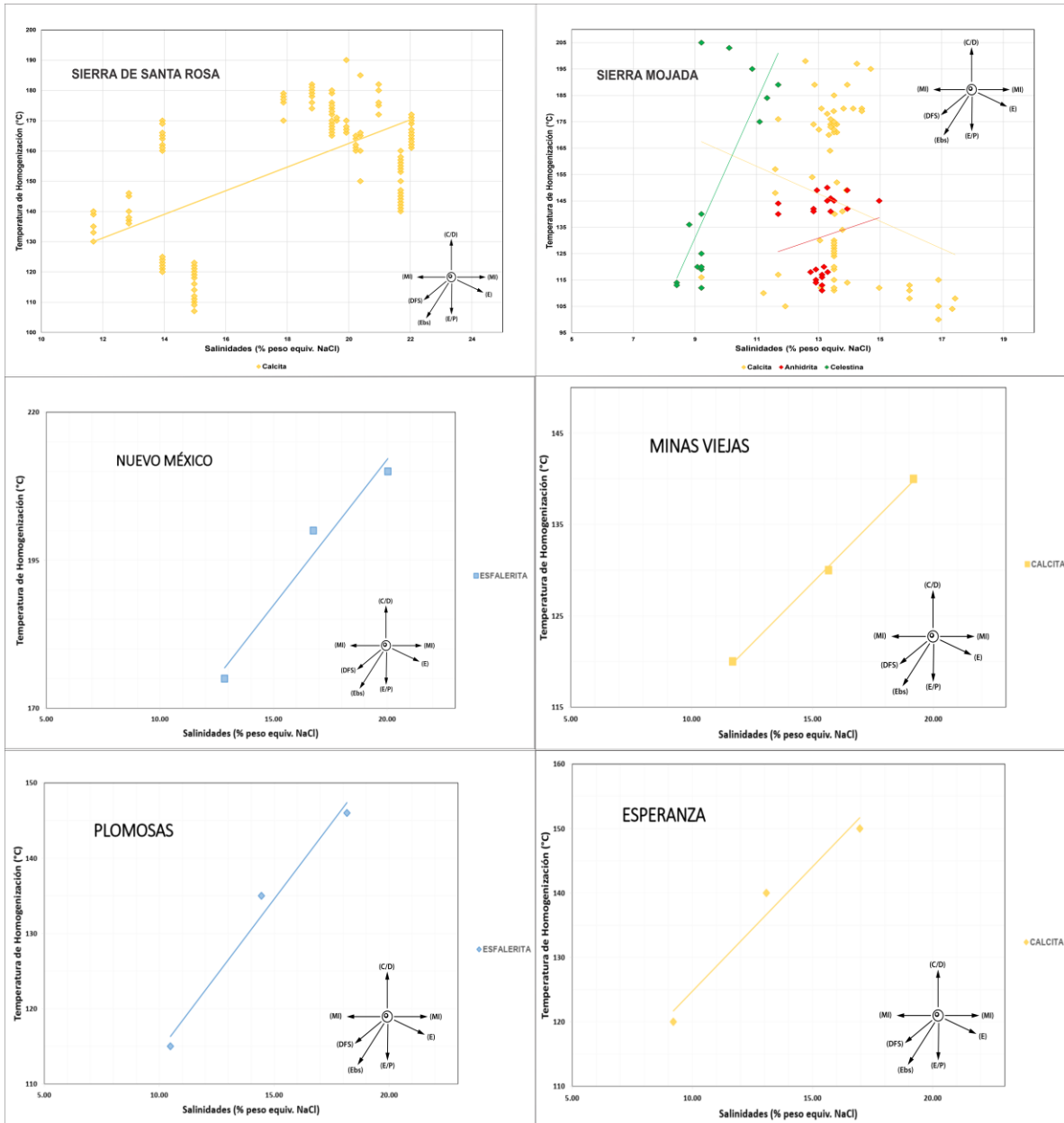


Figura 5.6: Valores promedio de la relación entre la temperatura de homogenización y la salinidad calculada a partir de la temperatura de fusión final del hielo para los yacimientos Sierra Santa Rosa, Sierra Mojada, Nuevo México, Minas Viejas, Plomosas, Esperanza.

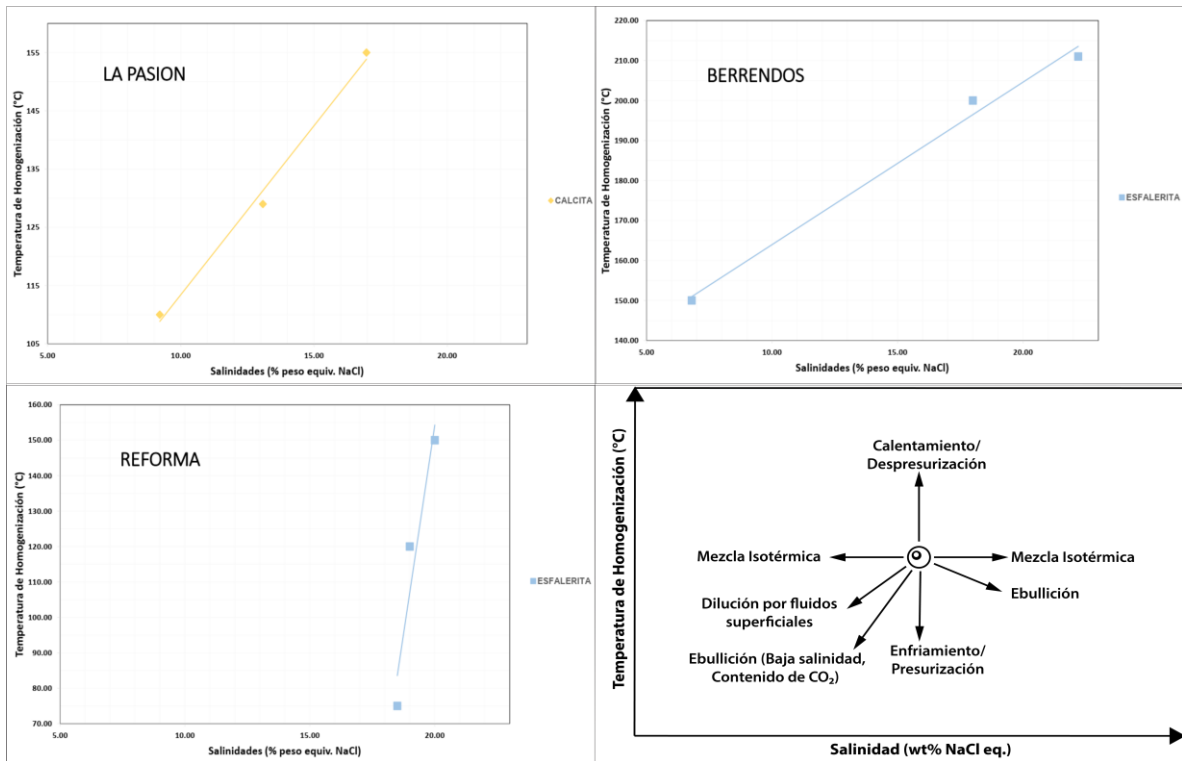


Figura 5.7: Valores promedio de la relación entre la temperatura de homogenización y la salinidad calculada a partir de la temperatura de fusión final del hielo para los yacimientos La Pasión, Berrendos (González-Partida *et al.*, 2008) y Reforma (González-Partida *et al.*, 2003).

Tabla 5.1: Resumen de los datos microtermométricos del depósito MVT 3 Marías. Además, se incluyen los datos de las minas Nuevo México, Minas Viejas, Plomosas, Esperanza, La Pasión, Sierra Mojada, Sierra Santa Rosa, Berrendos (González-Partida *et al.*, 2008) y Reforma (González-Partida *et al.*, 2003).

YACIMIENTO	Muestra	MINERAL	#	Th(°C)			T _{hielo} (°C)			Salinidad (Wt%NaCl eq)		
				Max	Prom.	Min	Max	Prom.	Min	Max	Prom.	Min
3 MARÍAS	3M#3	ESFALERITA	20	155.00	153.00	150.00	-14.00	-14.43	-15.00	18.6	18.1	17.8
	3M#7	CUARZO	26	152.00	148.62	142.00	-12.00	-12.87	-14.00	17.8	16.8	16.0
	3M#1	CALCITA	42	145.00	138.42	132.00	-12.00	-13.39	-14.00	17.8	17.2	16.0
	3M#1	CALCITA H.C.	31	103.00	96.65	90.00	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	3M#1B	CALCITA	19	130.00	125.79	120.00	-7.10	-9.76	-11.90	15.9	13.6	10.6
	3M#1B	CALCITA H.C.	13	99.00	75.92	60.00	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	3M-MIB	CALCITA	15	130.00	126.40	124.00	-11.20	-15.69	-17.00	20.2	19.2	15.2
	3M#3.3	CALCITA	12	138.00	133.75	130.00	-14.00	-14.50	-16.00	19.4	18.2	17.8
	3M-M1	CALCITA	11	151.80	131.66	109.60	-6.10	-9.94	-18.20	21.1	13.6	9.3
	3M-M1	CALCITA (CaCl ₂)	3	153.20	152.23	150.80	-26.50	-28.53	-29.90	13.1	12.8	12.5
	D1	ESFALERITA	38	145.30	139.61	110.20	-4.20	-7.82	-10.90	14.9	11.4	6.7
D1	ESFALERITA (CaCl ₂)	1	117.80	117.80	117.80	-24.80	-24.80	-24.80	12.2	12.2	12.2	
NUEVO MEXICO	NUEVO MEXICO	ESFALERITA	50	210	200.00	175	-9	-10	-12	15.96	13.94	12.85
MINAS VIEJAS	MINAS VIEJAS	CALCITA	40	140	130.00	120	-8	-11	-14	17.79	14.97	11.70
PLOMOSAS (CHI)	PLOMOSAS (CHI)	ESFALERITA	60	146	135.00	115	-7	-12	-13	16.89	15.96	10.49
ESPERANZA	ESPERANZA	CALCITA	30	150	140.00	120	-6	-8	-10	13.94	11.70	9.21
LA PASION	LA PASION	CALCITA	100	155	129.00	110	-6	-8	-9	12.85	11.70	9.21
SIERRA MOJADA	SMO#3	CALCITA (CaCl ₂)	7	189.00	180.29	174.00	-28.70	-34.53	-40.00	14.41	13.63	12.88
	SMO#3	CALCITA (CaCl ₂)	9	157.00	140.33	112.00	-22.00	-31.06	-36.00	13.91	13.10	11.60
	SMO#4	CALCITA (CaCl ₂)	9	198.00	177.78	154.00	-27.20	-34.44	-46.00	14.70	13.56	12.58
	SMO#6	ANHIDRITA (CaCl ₂)	12	120.00	116.25	111.00	-28.00	-29.83	-32.00	13.30	13.05	12.75
	SMO#3	CELESTINA	6	205.00	191.83	175.00	-6.00	-7.20	-8.00	11.70	10.72	9.21
	SMO#5	CELESTINA	10	140.00	121.10	112.00	-5.40	-5.84	-6.00	9.21	9.00	8.41
	SMO#7	CALCITA	14	117.00	109.86	100.00	-6.00	-10.92	-13.60	17.43	14.74	9.21
	SMO#10	CALCITA	14	189.00	172.36	125.00	-8.00	-9.44	-10.00	13.94	13.32	11.70
	SMO#10A	ANHIDRITA	14	150.00	144.29	140.00	-8.00	-9.32	-11.00	14.97	13.19	11.70
SMO#12	CALCITA	20	130.00	122.45	111.00	-9.60	-9.60	-9.60	13.51	13.51	13.51	
SIERRA SANTA ROSA	SRO#1	CALCITA	42	185.00	161.09	140.00	-17.20	-18.73	-19.50	22.03	21.48	20.37
	SRO#3	CALCITA	34	125.00	119.88	107.00	-10.00	-10.47	-11.00	14.97	14.42	13.94
	SRO#5	CALCITA	12	170.00	164.25	160.00	-10.00	-10.00	-10.00	13.94	13.94	13.94
	SRO#4	CALCITA	16	146.00	138.25	130.00	-8.00	-8.44	-9.00	12.85	12.20	11.70
	SRO#6	CALCITA	31	190.00	172.06	160.00	-14.10	-15.79	-17.00	20.22	19.26	17.87
	SRO#9	CALCITA	22	180.00	170.68	165.00	-16.00	-16.00	-16.00	19.45	19.45	19.45
BERRENDOS	BARRENDOS	ESFALERITA	100	211.00	200.00	150.00	-4.24	-14.25	-19.74	22.20	18.00	6.80
REFORMA	REFORMA	ESFALERITA	70	150.00	120.00	75.00	-14.78	-15.45	-16.7	20.00	19.00	18.50

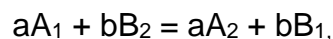
CAPITULO 6: GEOQUIMICA DE ISÓTOPOS ESTABLES

6.1. Marco teórico

La importancia del estudio de los isótopos estables (H, C, O y S) reside en el hecho de que estos elementos constituyen los principales reservorios de la tierra (agua, tierra, litosfera y materia orgánica), y han sido estudiados durante los últimos 70 años, lo que ha permitido comprender el comportamiento de los isótopos en dichos reservorios, así como realizar comparaciones con los yacimientos minerales (Shanks, 2014). Estos isótopos se definen por la ausencia de decaimiento radioactivo, donde las variaciones en la masa atómica pueden producir cambios en las propiedades físicas y químicas; a estos cambios se les conoce como efecto isotópico (Hoefs, 2009)

Según Hoefs (2009) “La partición de isótopos, de un mismo elemento, entre dos sustancias o dos fases de la misma sustancia con diferentes relaciones isotópicas se conoce como fraccionamiento isotópico. Los principales fenómenos que producen fraccionamiento isotópico son las reacciones de intercambio isotópico (distribución de isótopos en equilibrio) y los procesos cinéticos que dependen principalmente de las diferencias en las velocidades de reacción de las moléculas isotópicas”.

El intercambio isotópico incluye procesos con mecanismos fisicoquímicos muy diferentes; pero este término puede ser usado en situaciones, donde no hay una reacción neta, pero la distribución isotópica cambia entre diferentes sustancias químicas o en diferentes fases de una misma sustancia, o entre moléculas individuales (Hoefs, 2009). El intercambio isotópico es una reacción especial de equilibrio químico y puede ser representada por



donde el subíndice indica los isótopos ligeros y pesados de las especies A y B (Hoefs, 2009). Para esta reacción la *constante de equilibrio* se expresa por

$$k = \frac{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^a}{\left(\frac{B_2}{B_1}\right)^b},$$

Donde los términos entre paréntesis pueden ser las relaciones molares de cualquier especie (Hoefs, 2009).

En Geoquímica, para las reacciones de intercambio isotópico, la constante de equilibrio K es a menudo remplazada por el factor de fraccionamiento α , que se define como la relación de dos isótopos en un compuesto químico A dividido por la relación correspondiente para otro compuesto químico B (Hoefs, 2009):

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

Generalmente estas relaciones se establecen utilizando los isótopos de menor abundancia en el numerador y los isótopos de mayor abundancia en el denominador (Shanks, 2014).

En Geoquímica es usual expresar la composición isotópica en términos de valores *delta* (δ) (Hoefs, 2009). Las composiciones isotópicas para dos compuestos, A y B, medidas en el laboratorio por un espectrómetro de masas convencional son representadas por:

$$\delta_A = \left(\frac{R_A}{R_{St}} - 1 \right) 10^3 (\text{‰})$$

y

$$\delta_B = \left(\frac{R_B}{R_{St}} - 1 \right) 10^3 (\text{‰}),$$

Donde R_A y R_B son las relaciones isotópicas medidas para los dos compuestos y R_{St} es la relación isotópica definida de una muestra estándar (Hoefs, 2009). La aplicación de la escala delta convierte las pequeñas variaciones en las relaciones isotópicas a valores delta (‰), lo que representa la desviación con respecto al estándar; donde los valores delta positivos representan composiciones isotópicas pesadas y los valores negativos representan composiciones isotópicas ligeras con respecto al estándar (Shanks, 2014). Para dos muestras A y B, el valor δ y el factor de fraccionamiento α están relacionados por:

$$\delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B}$$

(Hoefs, 2009).

6.2. Isótopos estables de carbono y oxígeno

El carbono ocurre en una variedad extensa de compuestos en la tierra, desde compuestos orgánicos en la biosfera hasta compuestos inorgánicos como el CO_2 y los carbonatos. Este elemento tiene dos isótopos estables: el ^{12}C (98.93%) y ^{13}C (1.07%) (Rosman y Taylor 1998). Las variaciones en los isótopos de ^{13}C en algunos reservorios del carbono son mostradas en la **Figura 6.1** (Hoefs, 2009).

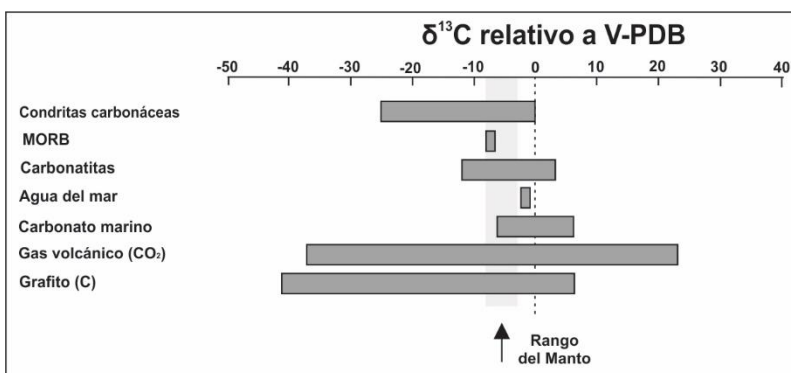


Figura 6.1: Grafica de la composición isotópica de los principales reservorios del $\delta^{13}\text{C}$. Datos de Kerridge (1985), Rollinson (1993), Exley *et al.* (1986), Deines y Gold (1973), Kroopnick (1985), Land (1970), Valysaev *et al.* (1985), Deines (1989) y Ghent y O'Neil (1985).

El oxígeno es el elemento más abundante de la tierra y tiene tres isótopos estables: el ^{16}O de mayor abundancia (99.757%), y los isótopos ^{17}O y ^{18}O con abundancias de 0.038% y 0.205%, respectivamente (Rosman y Taylor, 1998). Los análisis de las razones de los isótopos de oxígeno proporcionan una herramienta para el estudio de la interacción entre el agua y las rocas o minerales; esta interacción provoca un cambio en las relaciones isotópicas del oxígeno lejos de los valores iniciales de dichas sustancias, dado que sus composiciones no se encuentran en equilibrio (Hoefs, 2009). Existen tres posibles mecanismos de intercambio isotópico entre los minerales y los fluidos: solución-precipitación, reacciones químicas y la difusión (Hoefs, 2009). Las variaciones en los isótopos de ^{18}O en algunos reservorios del oxígeno son mostradas en la **Figura 6.2** (Hoefs, 2009).

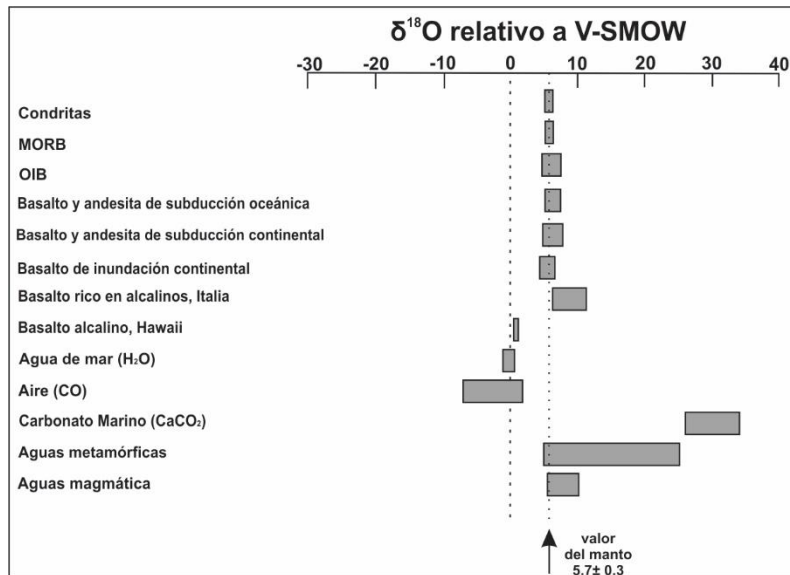


Figura 6.2: Gráfica de la composición isotópica de los principales reservorios del $\delta^{18}\text{O}$. Datos tomados de Harmon y Hoefs (1995), Taylor (1974, 1980), Kyser *et al.* (1982), Craig (1967), Brenninkmeijer (1993) y Murata *et al.* (1969).

La composición isotópica del oxígeno e hidrógeno en las inclusiones fluidas de los minerales mena y ganga en los depósitos MVT cubren un mayor rango que el de las salmueras modernas; además, cada distrito presenta sus rangos isotópicos característicos que oscilan entre agua de mar y fluidos que reaccionaron con materia orgánica lo que produce valores negativos en el δD (Kesler *et al.*, 1994 en Shanks 2014). El $\delta^{18}\text{O}$ presenta un aumento en su rango debido a la interacción agua-roca y una disminución de estos valores cuando se mezcla con agua meteórica (Kesler *et al.*, 1997 en Shanks 2014).

La composición isotópica de minerales con azufre y carbono coexistentes dentro de un yacimiento mineral son controlados principalmente por la temperatura, la fugacidad del oxígeno, los valores de pH y la composición y variedad de especies minerales de azufre y carbono, y en el caso de depósitos minerales de baja temperatura, las bacterias tienen un papel importante en la variación isotópica (Ohmoto, 1972). Los isótopos de azufre y carbono pueden ser empleados para determinar las temperaturas de mineralización, el origen de los fluidos formadores del depósito y también los mecanismos de depositación (Ohmoto, 1972).

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ en los carbonatos de origen magmático-hidrotermal se encuentran entre los -5 a -8 ‰ que, en comparación con los valores de origen biogénico, suelen ser más negativos y variables (Ohmoto, 1972). Además, carbonatos hidrotermales presentan una alta resistencia al intercambio isotópico del carbono después de su cristalización (Rye y Ohmoto, 1974).

6.3. Diagénesis de las Plataformas Calcáreas Antiguas

Las plataformas calcáreas comúnmente siguen un ciclo definido que consiste inicialmente en la diagénesis marina (20 mil años – 1 millón de años), seguida por la diagénesis meteórica (20 mil años – 10 millones de años), la que puede no ocurrir en algunos casos (Heydari, 1997). Posterior a estos eventos diagenéticos se encuentra la diagénesis de enterramiento de margen pasivo (10 – 200 millones de años), seguido por la diagénesis de enterramiento de margen colisional (5-50 millones de años), y finalmente la diagénesis de enterramiento post-orogénica (Heydari, 1997). Estos procesos diagenéticos se encuentran interrelacionados y cualquier alteración en uno de ellos afecta a los subsiguientes (Heydari, 1997); estos comportamientos se deben tener en cuenta al analizar los depósitos MVT ya que las unidades calcáreas suelen ser la principal roca encajonante.

Los gráficos de $\delta^{18}\text{O} - \delta^{13}\text{C}$ (PDB) en los carbonatos (**Figura 6.3**), muestran patrones que sirven como parámetro para determinar algunos ambientes diagenéticos específicos (Heydari, 1997). En el caso de los sistemas diagenéticos meteóricos (**Figura 6.3**), es común que se produzca un patrón de “J invertida” de valores $\delta^{18}\text{O} - \delta^{13}\text{C}$ (PDB) (Lohmann, 1987 en Heydari, 1997).

Heydari (1997) sugiere dos patrones de $\delta^{18}\text{O} - \delta^{13}\text{C}$ (PDB) característicos para el ambiente diagenético de enterramiento: en el primer caso donde no existe CO_2 , producto del hidrocarburo, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ se mantienen en la roca calcárea y permanece relativamente invariable; en la medida que aumenta la temperatura por el enterramiento y la roca interacciona con aguas de formación, se genera un patrón de $\delta^{18}\text{O}$ en la calcita que al inicio decrece y luego aumenta produciendo un patrón en forma de “C” (**Figura 6.3**; Heydari, 1997). El segundo patrón característico, mantiene el comportamiento de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y además

añade la presencia de CO₂ producto de procesos termoquímicos (destrucción de hidrocarburos) que generan importantes cantidades de CO₂ rico en ¹²C, lo que conlleva a una disminución inicial de los valores de δ¹³C a medida que el CO₂ (derivado del metano) aumenta; luego, los valores de δ¹³C aumentan con una tendencia hacia los valores de la roca encajonante a medida que el CO₂ orgánico disminuye y, forman un patrón en forma de “D” (**Figura 6.3**; Heydari, 1997). Estos patrones se desarrollan únicamente si el enterramiento es progresivo y continuo, además de que el volumen de agua diagenética sea suficiente; de lo contrario, los valores de δ¹⁸O no registrarán ningún patrón (Czerniakowski *et al.*, 1984 en Heydari, 1997).

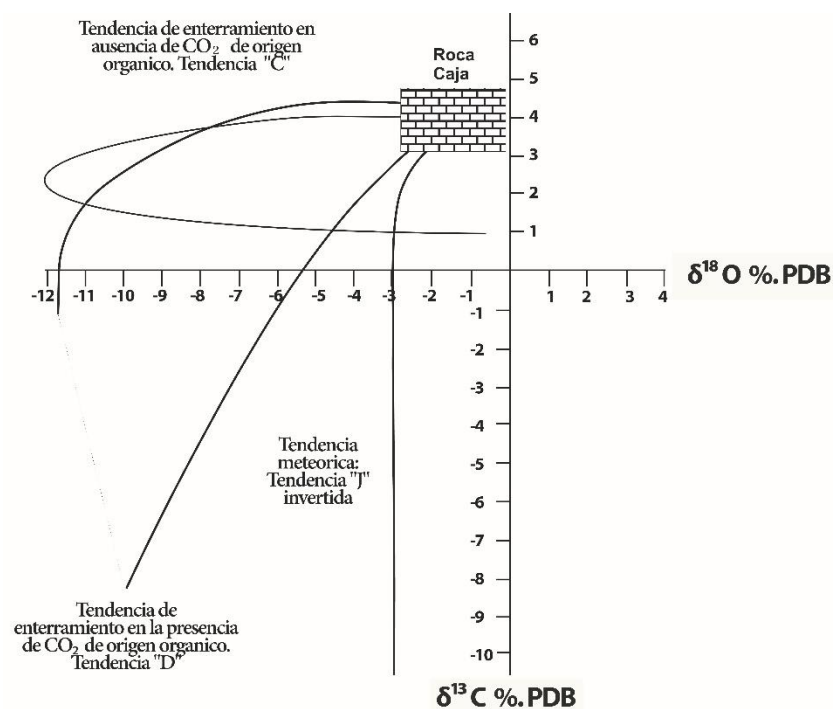


Figura 6.3: Tendencias propuestas para los patrones de la diagénesis de enterramiento obtenidos al graficar δ¹⁸O -δ¹³C (PDB) de las rocas calcáreas formadas bajo un régimen de margen pasivo. Tomado y modificado de Heydari (1997).

Los yacimientos MVT suelen coincidir en edad y distribución con zonas cercanas a eventos tectónicos colisionales (Heydari, 1997), por tanto, se pueden considerar producto de la diagénesis de los carbonatos en los márgenes colisionales, relacionados con el aumento de temperaturas y presiones, lo que conlleva a la

disolución de minerales y removilización de los fluidos, desde la zona de colisión hacia la zona cratónica (Heydari, 1997).

Un posible modelo para la generación y precipitación de fluidos mineralizantes en los MVT es el propuesto por Heydari (1997), donde se combinan los procesos ocurridos en la diagénesis de enterramiento del carbonato en márgenes pasivos con los ocurridos en las zonas colisionales. El proceso inicia con la reducción termoquímica del sulfato en márgenes pasivos a temperaturas mayores a 150°C, lo que genera un gran volumen de H₂S en la parte más profunda de la cuenca; mientras que en la parte más somera ocurre una gran acumulación de cloruros que transportan metales base como Zn y Pb. Durante la colisión, estos dos fluidos son dirigidos y mezclados en la parte somera de la cuenca, lo que produce finalmente la precipitación de minerales en los depósitos MVT.

6.4. Metodología

Las relaciones isotópicas de carbono y oxígeno fueron medidas a partir de 14 muestras para el depósito MVT Tres Marías, de las que cuatro corresponden a la calcita de las micro brechas (**Cal2**) del inicio de disolución y brechamiento de la roca encajonante, y diez muestras de los macrocristales de calcita hidrotermal (**Cal3**) del episodio 4 de mineralización. Además, se midieron 35 muestras de calcita para el yacimiento Nuevo México; 20 muestras de calcita para el yacimiento Plomosas; 10 muestras de calcita para el yacimiento Esperanza; y 10 muestras de calcita para el yacimiento Sierra de Santa Rosa. El resumen de los datos se presenta en la (**Tabla 6.1**).

El análisis de las relaciones isotópicas se realizó utilizando la técnica básica descrita por McCrea (1950) para el análisis de carbonatos, mediante el cual el CO₂ es liberado por la reacción ácida con H₃PO₄ al 100% a 25°C durante 54 horas. El equipo utilizado para ello fue un espectrómetro de masas Finnigan MAT 253 con sistema dual de introducción de muestras y un equipo auxiliar Gas Bench con un automuestreador GC Pal y plancha de aluminio con termostato, disponible en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEMA) de la Universidad Nacional Autónoma de México. El procedimiento empleado fue descrito por

Révész *et al.* (2001) y Révész y Landwehr (2002). Los resultados se expresan en la notación delta ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$) como desviaciones por mil respecto a los estándares de VPDB

Tabla 6.1: Composición isotópica de carbono y oxígeno de calcita y roca encajonante en los yacimientos de Pb-Zn Tres Marías; Nuevo México (N.M.) Cuerpos Vallecitos, Dolores y Minas Viejas; Plomosas (Plom.) cuerpos Juárez y Cuevitas; Esperanza; Sierra de Santa Rosa.

MUESTRA	Yacimiento	TIPO DE MUESTRA	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	MUESTRA	Yacimiento	TIPO DE MUESTRA	$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$
Tma-67-A	Tres Marías	Calcita (Cal3)	0.36	-11.31	19.25	CEV #32	N.M Cuerpo Minas Viejas	Calcita	0.95	-10.95	19.62
Tma 67-B	Tres Marías	Calcita (Cal3)	0.40	-11.96	18.58	CEV #33	N.M Cuerpo Minas Viejas	Calcita	0.86	-10.75	19.83
tma-8b-68-A	Tres Marías	Calcita (Cal3)	-0.25	-13.10	17.40	CEV #34	N.M Cuerpo Minas Viejas	Calcita	1.02	-11.05	19.51
tma 8b-68-B	Tres Marías	Calcita (Cal3)	-0.22	-11.98	18.56	CEV #35	N.M Cuerpo Minas Viejas	Calcita	1.09	-10.97	19.60
Tma-8b-68-C	Tres Marías	Calcita (Cal3)	0.49	-12.63	17.89	PLOM #1	Plom. Cuerpo Juárez	Calcita	-1.71	-8.36	22.29
Tma-8b-68-D	Tres Marías	Calcita (Cal3)	0.57	-11.86	18.68	PLOM #2	Plom. Cuerpo Juárez	Calcita	-2.38	-8.35	22.30
M-7-A	Tres Marías	Calcita (Cal3)	1.13	-13.78	16.71	PLOM #3	Plom. Cuerpo Juárez	Calcita	0.55	-7.78	22.89
M-7-B	Tres Marías	Calcita (Cal3)	0.44	-14.25	16.22	PLOM #4	Plom. Cuerpo Juárez	Calcita	0.18	-7.59	23.09
Tma-8a-68-A	Tres Marías	Calcita (Cal3)	0.24	-12.49	18.03	PLOM #5	Plom. Cuerpo Juárez	Calcita	-1.01	-7.75	22.92
Tma-8a-68-B	Tres Marías	Calcita (Cal3)	0.22	-12.74	17.78	PLOM #6	Plom. Cuerpo Juárez	Calcita	0.40	-8.06	22.60
R.C.A.	Tres Marías	Calcita (cal2)	1.82	-10.29	20.30	PLOM #7	Plom. Cuerpo Juárez	Calcita	-0.05	-9.03	21.61
R.C.B.	Tres Marías	Calcita (cal2)	2.38	-10.14	20.45	PLOM #8	Plom. Cuerpo Juárez	Calcita	-0.01	-7.74	22.93
R.C. 3/3-A	Tres Marías	Calcita (cal2)	2.16	-10.20	20.39	PLOM #9	Plom. Cuerpo Juárez	Calcita	0.12	-8.42	22.23
R.C. 3/3-B	Tres Marías	Calcita (cal2)	1.90	-10.34	20.25	PLOM #10	Plom. Cuerpo Juárez	Calcita	-0.08	-8.15	22.51
CEV #1	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.07	-9.56	21.05	PLOM #11	Plom. Cuerpo Cuevitas	Calcita	-16.32	-8.44	22.21
CEV #2	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.42	-9.62	20.99	PLOM #12	Plom. Cuerpo Cuevitas	Calcita	-14.15	-8.18	22.48
CEV #3	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.94	-9.41	21.21	PLOM #13	Plom. Cuerpo Cuevitas	Calcita	-18.70	-8.31	22.34
CEV #4	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	1.15	-8.72	21.92	PLOM #14	Plom. Cuerpo Cuevitas	Calcita	-15.39	-7.75	22.92
CEV #5	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	2.51	-7.14	23.55	PLOM #15	Plom. Cuerpo Cuevitas	Calcita	-11.41	-7.97	22.70
CEV #6	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	-1.97	-9.93	20.67	PLOM #16	Plom. Cuerpo Cuevitas	Calcita	-14.26	-7.87	22.79
CEV #7	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.52	-8.26	22.39	PLOM #17	Plom. Cuerpo Cuevitas	Calcita	-8.61	-8.57	22.07
CEV #8	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.06	-11.21	19.35	PLOM #18	Plom. Cuerpo Cuevitas	Calcita	-13.84	-8.39	22.26
CEV #9	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.58	-8.30	22.35	PLOM #19	Plom. Cuerpo Cuevitas	Calcita	-8.67	-8.46	22.19
CEV #10	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.59	-7.92	22.74	PLOM #20	Plom. Cuerpo Cuevitas	Calcita	-1.73	-8.84	21.80
CEV #11	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.92	-7.74	22.93	ESP #1	Esperanza	Calcita	0.29	-11.35	19.21
CEV #12	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.76	-7.77	22.90	ESP #2	Esperanza	Calcita	-0.47	-10.11	20.49
CEV #13	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.48	-9.15	21.47	ESP #3	Esperanza	Calcita	0.12	-10.94	19.64
CEV #14	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.04	-13.54	16.95	ESP #4	Esperanza	Calcita	-0.45	-11.02	19.55
CEV #15	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.14	-11.61	18.94	ESP #5	Esperanza	Calcita	2.34	-13.89	16.59
CEV #16	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.85	-7.81	22.86	ESP #6	Esperanza	Calcita	-2.04	-13.95	16.53
CEV #17	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.99	-8.22	22.44	ESP #7	Esperanza	Calcita	2.46	-13.71	16.78
CEV #18	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	1.47	-4.42	26.35	ESP #8	Esperanza	Calcita	2.93	-11.44	19.12
CEV #19	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	-0.10	-13.98	16.50	ESP #9	Esperanza	Calcita	1.91	-13.89	16.59
CEV #20	N.M. Cuerpo Vallecitos	Calcita	0.33	-10.17	20.43	ESP #10	Esperanza	Calcita	-2.20	-7.82	22.85
CEV #21	N.M. Cuerpo Dolores	Calcita	0.22	-8.93	21.71	SSR #1	Sierra de Santa Rosa	Calcita	1.44	-8.01	22.66
CEV #22	N.M. Cuerpo Dolores	Calcita	1.62	-7.13	23.56	SSR #2	Sierra de Santa Rosa	Calcita	1.40	-8.68	21.96
CEV #23	N.M. Cuerpo Dolores	Calcita	-0.35	-9.82	20.78	SSR #3	Sierra de Santa Rosa	Calcita	2.12	-7.85	22.82
CEV #24	N.M. Cuerpo Dolores	Calcita	1.89	-6.97	23.73	SSR #4	Sierra de Santa Rosa	Calcita	1.16	-8.65	21.99
CEV #25	N.M. Cuerpo Dolores	Calcita	0.33	-8.27	22.38	SSR #5	Sierra de Santa Rosa	Calcita	1.28	-8.15	22.51
CEV #26	N.M. Cuerpo Dolores	Calcita	2.47	-7.07	23.62	SSR #6	Sierra de Santa Rosa	Calcita	1.92	-7.77	22.90
CEV #27	N.M. Cuerpo Dolores	Calcita	1.51	-6.92	23.78	SSR #7	Sierra de Santa Rosa	Calcita	2.19	-7.66	23.02
CEV #28	N.M. Cuerpo Dolores	Calcita	0.81	-7.66	23.01	SSR #8	Sierra de Santa Rosa	Calcita	1.76	-7.78	22.89
CEV #29	N.M. Cuerpo Dolores	Calcita	3.02	-6.43	24.29	SSR #9	Sierra de Santa Rosa	Calcita	1.23	-8.67	21.97
CEV #30	N.M. Cuerpo Dolores	Calcita	1.45	-7.99	22.67	SSR #10	Sierra de Santa Rosa	Calcita	1.57	-7.75	22.92
CEV #31	N.M. Cuerpo Minas Viejas	Calcita	0.95	-10.95	19.62						

*VPDB (Belemnite de la Formación Peedee) para el carbono y oxígeno, y el VSMOW (Promedio del agua oceánica) para el oxígeno.

Para el estudio de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en el depósito Tres Marías se utilizaron 4 muestras de calcita **Cal2** y 10 muestras de calcita hidrotermal **Cal3**, para las demás minas se utilizaron únicamente muestras de calcita (**Tabla 6.1**).

6.5. Resultados geoquímica isotópica

Con base en los datos obtenidos de las relaciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (**Tabla 6.1**), se graficaron los datos en diagramas de correlación de composiciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (**Figura 6.4**). Además, se realizó el diagrama de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (**Figura 6.5**) en el cual se puede observar que la mayoría de los datos presentan afinidad con las rocas calizas marinas y tienen valores superiores a los esperados para rocas con afinidad magmática. Los rangos de los valores isotópicos para las calcitas de los yacimientos MVT Pb-Zn de la cuenca Sabinas se presentan a continuación:

- Para el yacimiento Tres Marías fueron medidos los valores isotópicos de las calcitas **Cal2** ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$: 1.82 a 2.38 ‰; $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$: -10.14 a -10.29 ‰; $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$: 20.25 a 20.45 ‰) y de calcitas **Cal3** ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ = -0.25 a 1.13 ‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ = -14.25 a -11.31 ‰; $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ = 16.22 a 19.25 ‰). La calcita Cal3 muestra valores empobrecidos con respecto a la calcita Cal2 (Figura 6.6). Los datos de ambas calcitas muestran un patrón poco definido con respecto a la tendencia de enterramiento en ausencia de CO_2 de origen orgánico propuesta por Heydari (1997; **Figura 6.4**).
- Para el yacimiento Nuevo México:
 - Cuerpo Vallecitos: $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ = -1.97 a 2.51 ‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ = -13.9 a -4.42 ‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ = 20.78 a 24.29 ‰. Los datos isotópicos presentan afinidad con carbonatos marinos y mostrando una tendencia de empobrecimiento en O (**Figura 6.5**).
 - Cuerpo Dolores: $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ = -0.35 a 3.02 ‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ = -9.82 a -6.43 ‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ = 20.78 a 24.29 ‰. Este cuerpo mineralizado presenta valores isotópicos de afinidad con carbonatos marinos (**Figura 6.5**).

- Cuerpo Minas Viejas: $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 0.86$ a 1.09 ‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -11.05$ a -10.75 ‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 19.51$ a 19.83 ‰. Las calcitas pertenecientes a este grupo presentan empobrecimiento en O con respecto a los carbonatos marinos (**Figura 6.5**).
- Para el yacimiento Plomosas (**Figura 6.5**):
 - Cuerpo Juárez: $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -2.38$ a 0.55 ‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -9.03$ a -7.74 ‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 21.80$ a 22.92 ‰. Este cuerpo presenta valores isotópicos con afinidad de carbonatos marinos, aunque se observa una tendencia de empobrecimiento en C (**Figura 6.5**)
 - Cuerpo Cuevitas: $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -18.70$ a -1.73 ‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -8.84$ a -7.75 ‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 21.80$ a 22.92 ‰. Las calcitas de este cuerpo mineralizado presentan empobrecimiento en C con respecto a las calcitas del cuerpo Juárez (**Figura 6.5**).
- Para el Yacimiento Esperanza: $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -2.20$ a 2.93 ‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -13.95$ a -7.83 ‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 16.59$ a 22.85 ‰. Presenta un empobrecimiento en O con respecto a los carbonatos marinos (**Figura 6.5**).
- Para el yacimiento Sierra de Santa Rosa: $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = 1.16$ a 2.19 ‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = -8.68$ a -7.66 ‰ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 21.96$ a 23.02 ‰. Las rocas de este depósito presentan afinidad con las calizas del Albiano - Aptiano.

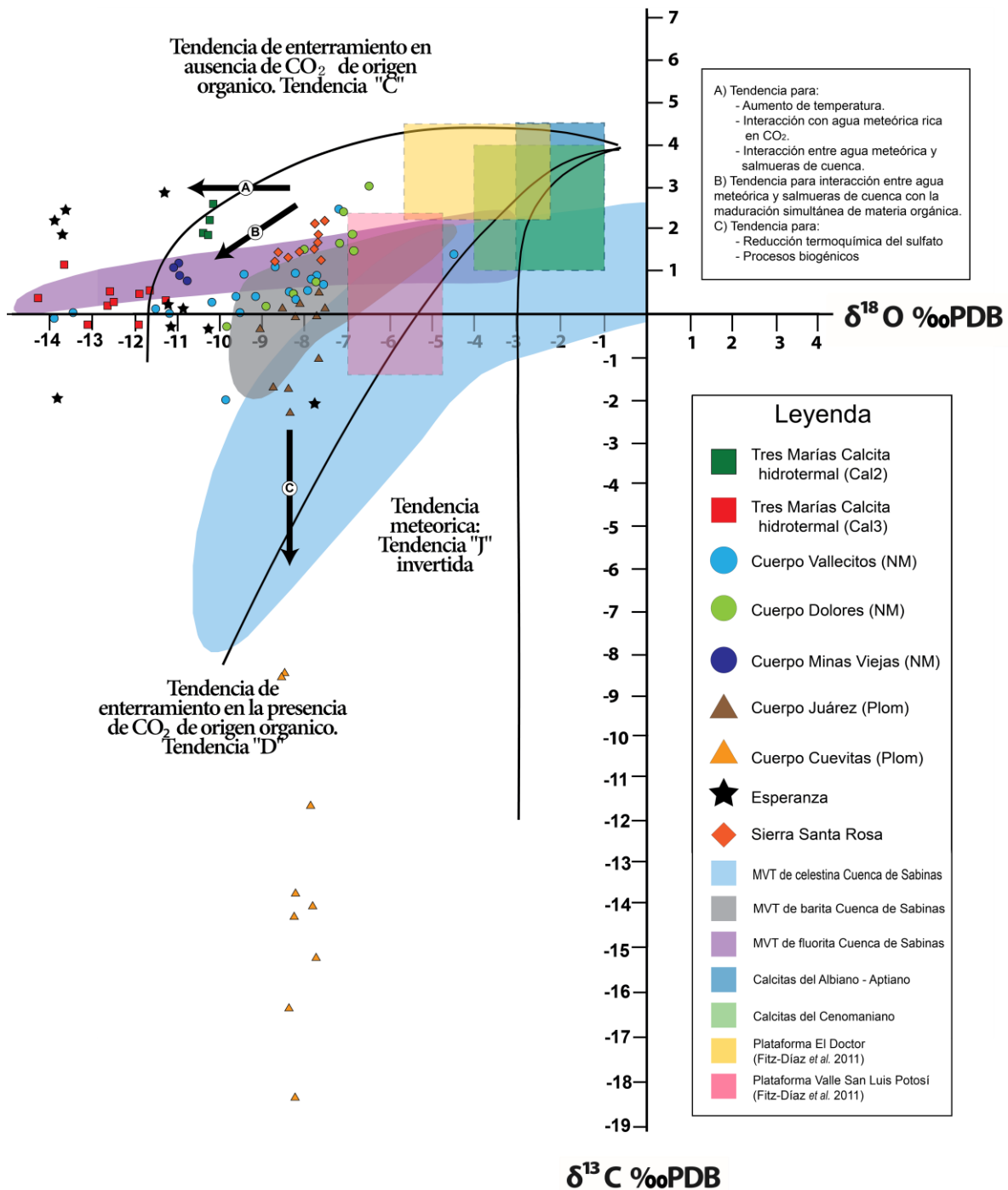


Figura 6.4: Correlación entre las composiciones isotópicas de oxígeno – carbono ($\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ vs $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$) de calcitas provenientes de los yacimientos de Pb-Zn Tres Marias, Nuevo México, Plomosas, Esperanza y Sierra de Santa Rosa. En la figura se muestran los patrones de diagénesis de plataformas calcáreas de Heydari (1997). También se muestran los datos de los yacimientos estratoligados tipo MVT (celestina, barita y fluorita) y asociados de la cuenca de Sabinas (González-Sánchez *et al.*, 2008 en González-Partida *et al.*, 2008) y los valores de calcitas precipitadas durante el Albiano – Aptiano y Cenomaniano de Ferket (2004). Las tendencias de las relaciones isotópicas fueron tomadas y modificadas de González-Partida *et al.* (2019).

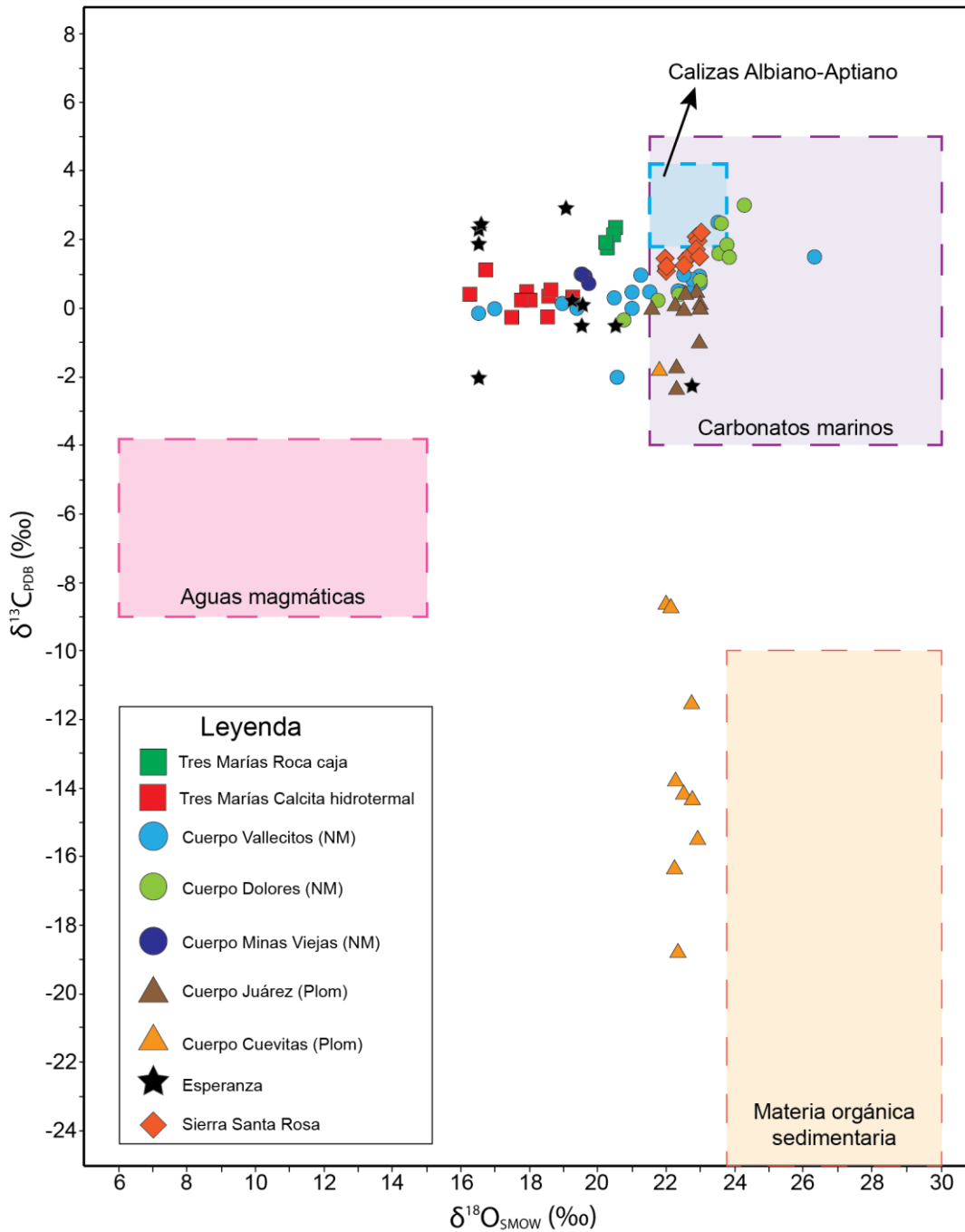


Figura 6.5: Diagrama de $\delta^{18}O_{VSMOW}$ vs $\delta^{13}C_{VPDB}$ representando los valores isotópicos de calcitas para los depósitos MVT Pb-Zn de la Cuenca de Sabinas. También se presentan los valores de $\delta^{18}O_{VSMOW}$ - $\delta^{13}C_{VPDB}$ de materia orgánica (Liu *et al.*, 2004), aguas magmáticas (Zheng and Hoefs, 1993), carbonatos marinos (Veizer and Hoefs, 1976) y calizas del Albiano-Aptiano (Zurcher *et al.*, 2001). NM: yacimiento Nuevo México; Plom: yacimiento Plomosas.

CAPITULO 7: DISCUSIÓN

7.1. Naturaleza de los fluidos mineralizantes: fuente, evolución y mecanismos de precipitación

Los fluidos involucrados en la precipitación de minerales del yacimiento Pb-Zn-Ge Tres Marías presentan salinidades que varían entre 6.7 a 21.1 % peso equiv. de NaCl+CaCl₂ y temperaturas de homogenización (temperatura mínima de entrapamiento) de 110.2° a 153.2°C según los resultados de microtermometría del presente trabajo (**Figura 5.5** y **Tabla 5.1**). Estos rangos de Th y de salinidad son compatibles con los datos obtenidos para otros yacimientos con mineralización de Pb-Zn del presente estudio, como los valores de Minas Viejas (Th: 120° a 140°C, y 11.70 a 17.79 % peso equiv. de NaCl); Plomosas (Th: 115° a 146°C, y 10.49 a 16.89 % peso equiv. de NaCl); Esperanza (Th: 120° a 150°C, y 9.21 a 13.94 % peso equiv. de NaCl); La Pasión (Th: 110° a 155°C, y 9.21 a 12.85 % peso equiv. de NaCl); y Reforma (Th: 75° a 150°C, y 18.50 a 20.00 % peso equiv. de NaCl; estudiado por González-Partida *et al.*, 2003). En el caso de los yacimientos Nuevo México (Th: 175° a 210°C, y 12.85 a 15.96 % peso equiv. de NaCl); Sierra Mojada (Th: 100° a 198°C, y 8.41 a 14.97); Sierra Santa Rosa (Th: 107° a 190°C, y 11.70 a 22.03 % peso equiv. de NaCl); y Berrendos (Th: 150° a 211°C, y 6.80 a 22.20 % peso equiv. de NaCl), presentan temperaturas mayores a los rangos del yacimiento Tres Marías, pero aún se mantienen dentro del rango de temperatura típicos de los yacimientos estratoligados sin afinidad con fluidos magmáticos (Sverjensky, 1986; Anderson y McQueen, 1988; Leach y Sangster, 1993; Leach *et al.*, 2005; Leach y Taylor, 2009), y debido a las altas salinidades que presentan se puede considerar a diferentes salmueras de cuencas como los posibles fluidos formadores de estos yacimientos.

A su vez, los resultados de microtermometría, antes mencionados, son similares a los resultados presentados por otras investigaciones sobre los yacimientos estratoligados del Noreste de México (González-Partida *et al.*, 2002 y 2003; Ramos-Rosique, 2004; Ramos-Rosique *et al.*, 2005; Villareal-Fuentes, 2007; González-Sánchez, 2008; González-Partida *et al.*, 2008 a, b; González-Sánchez *et*

al., 2009; González-Partida *et al.*, 2017; González-Sánchez *et al.*, 2017; González-Partida *et al.*, 2019; Camprubí *et al.*, 2019).

La paragénesis (**Figura 4.6**) y las texturas del yacimiento Tres Marías exhibe la naturaleza episódica de la precipitación mineral. Según la paragénesis, las Familias de Inclusiones Fluidas (FIAs) que se identificaron en el presente estudio, se formaron en los minerales precipitados durante el “evento 2”.

Como se observa en la **Figura 5.5**, existe un grupo de calcitas con altas salinidades y bajas temperaturas mínimas de entrapamiento que pudieron precipitar de un fluido hidrotermal previo a la mineralización de las esfaleritas del evento 2, y quizá se formaron a partir de los fluidos remanentes del primer evento de mineralización.

A su vez, se observa un patrón de calentamiento y dilución (Wilkinson, 2001), y su posterior enfriamiento marcado por el inicio de la precipitación de la esfalerita y el cuarzo. Estos patrones corresponden a la mezcla de dos fluidos diferentes, el primero pudo ser una salmuera profunda, caliente y evolucionada que transportaba los metales; y el segundo pudo ser agua meteórica (González-Partida *et al.*, 2019; Camprubí *et al.*, 2019).

Los datos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ del yacimiento Tres Marías (**Figura 6.4 y Tabla 6.1**) medidos en calcitas hidrotermales (Cal2) del evento de brechamiento pre mineralización, junto con las calcitas hidrotermales del segundo evento de mineralización (Cal3) muestran una tendencia compatible con la interacción entre salmueras de cuenca y agua meteórica en la presencia de materia orgánica (González-Partida *et al.*, 2019). Es importante tener en cuenta que los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ presentan un empobrecimiento en C y O, esto permite considerar la presencia de materia orgánica, pero los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ no son lo suficientemente empobrecidos como los observados en los procesos de reducción termoquímica del sulfato o en los procesos bacteriogénicos (Heydari y Moore, 1989; Nelson *et al.*, 2002; González-Partida *et al.*, 2017), por lo que la materia orgánica que intervino en el proceso de precipitación pudo provenir de la roca caja (maceral fusinita) o de ácidos orgánicos que fueron transportados por alguno de

los fluidos mineralizantes hasta el lugar de mezcla donde sufrieron descarbonización (Spirakis y Heyl, 1992; Pokrovski y Schoot, 1998 a y b; González-Partida *et al.*, 2019).

En el caso de los datos obtenidos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ para el yacimiento Tres Marías (**Figura 6.5 y Tabla 6.1**) se observa un empobrecimiento en los valores de O y C, respecto a los valores de los carbonatos marinos y las calizas del Albiano-Aptiano. El empobrecimiento en los isotopos de $^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ pueden corresponder a un aumento de la temperatura. Sumado a esto, el empobrecimiento en isotopos de $^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ también puede indicar: 1) la disolución de la roca caja por un fluido ácido; 2) la maduración de materia orgánica presente en la roca caja o en los fluidos; o 3) el aumento de CO_2 dentro de la solución, que produce un fraccionamiento de los isotopos pesados de ^{13}C y empobrece el fluido del cual precipitan las calcitas (Bowers, 1991; Levresse *et al.*, 2003; Kong *et al.*, 2017). Según esto, se puede considerar que las calcitas precipitaron a temperaturas superiores a la que tenía la roca caja y posiblemente a partir de un fluido con alto contenido de CO_2 generado por la descarbonización de los ácidos orgánicos (González-Partida *et al.*, 2019). A su vez, los datos isotópicos muestran que los fluidos parten de una composición cercana a los valores de carbonatos de cuenca, sugiriendo su formación a partir de la disolución de las rocas de la Formación Santa Elena, y posteriormente se fueron alejando por aumentos en la temperatura o presencia de materia orgánica.

Los resultados obtenidos en la microtermometría de inclusiones fluidas (Th y salinidades; Figura 5.5 y Tabla 5.1) y los datos isotópicos de C y O (Figuras 6.4 y 6.5 y Tabla 6.1) revelan que el yacimiento Tres Marías o los demás yacimientos estratoligados de Pb-Zn, del presente trabajo, no poseen una relación genética con fuentes magmáticas, contrario a lo sugerido por Megaw (2001) y Ostendorf *et al.* (2017).

En el caso de los depósitos del área de Aguachile-Cuatro Palmas, Camprubí *et al.* (2019) encontraron venas de fluorita enriquecidas en Be-U-Mo-P-V con temperaturas de homogenización de 70° a 180°C y salinidades de 0.4% a 8.8% peso NaCl equivalente; que se formaron por la interacción de fluidos magmáticos

profundos y aguas meteóricas. Las temperaturas de homogenización se encuentran dentro de los rangos encontrados en los minerales del yacimiento Tres Marías, pero los estudios de elementos menores y traza (Saini-Eidukat *et al.*, 2009; Cook *et al.*, 2009; Saini-Eidukat *et al.*, 2016) no muestran enriquecimiento en elementos relacionados a fuentes magmáticas como los del área de Aguachile-Cuatro Palmas, sino que muestran enriquecimiento en Ge, As, Cd y Ga que son elementos indicadores de bajas temperaturas sin asociación a fuentes magmáticas o de tipo skarn (Cook *et al.*, 2009; Yuan *et al.*, 2018).

La formación de la mineralización hipogénica del yacimiento Tres Marías requirió de múltiples eventos de mezcla de fluidos. Teniendo en cuenta las altas salinidades y las temperaturas de homogenización presentes en las FIAs, uno de los fluidos mineralizantes corresponde a una salmuera de cuenca de temperaturas moderadas (<200°C) y sin influencia de fluidos magmático-hidrotermales; esto evidenciado por los datos isotópicos (Figuras 6.4 – 6.5 y Tabla 6.1). Fue este mismo fluido el encargado de lixiviar y transportar los metales base (Pb, Zn y Ba) y el azufre, en forma de tiosulfato oxidado, hasta el lugar de mezcla (Spirakis y Heyl, 1992 y 1995; Giordano y Kharaka, 1994). El segundo fluido corresponde a aguas meteóricas que transportaban ácidos orgánicos en forma de quelatos junto con germanio y galio a temperaturas menores a los 90°C y mayores a los 25°C (Sverjensky, 1986; Giordano y Kharaka, 1994; Pokrovski y Schoot, 1998 a y b; Höll *et al.*, 2007; Marco-Lozar *et al.*, 2007; Liang y Wang, 2008). La mezcla de estos dos fluidos produce la precipitación mineral cuando se genera el descenso en el pH por el aumento de CO₂ producto de la decarbonización de los ácidos orgánicos (Sverjensky, 1986).

Se puede considerar que los principales mecanismos de movilización de fluidos, dentro de la Cuenca de Sabinas y la Fosa de Chihuahua, son los eventos tectónicos compresionales - extensionales (Orogenia Laramide, Evento extensional de Cuencas y Sierras), y la circulación de fluidos por gravedad generados por las diferencias en los niveles topográficos. La relación entre eventos tectónicos y la mineralización del yacimiento Tres Marías está dada por el

evento tectónico de piel delgada del Oligoceno Tardío (Gray y Lawton, 2011), que coincide con la edad de formación del yacimiento Tres Marías de 28.8 ± 1.7 Rb/Sr estimada por Ostendorf *et al.* (2017). Es muy probable que estos eventos tectónicos permitieran la movilización de fluidos profundos, calientes y evolucionados a lo largo de los contactos de fallas, tanto regionales como locales, a través de las secuencias calcáreas cretácicas; hasta el lugar de mezcla (paleokarst) con los fluidos someros con contenido de ácidos orgánicos enriquecidos en germanio (Sverjensky, 1986, Anderson y McQueen, 1988; Leach *et al.*, 2005).

7.1.1. el papel de la materia orgánica en el transporte de metales y azufre

La materia orgánica presente en el yacimiento es observada de tres formas diferentes: como material carbonoso (maceral fusinita), como pirobitumen en las oquedades, y fracturas, de la roca encajonante y la mineralización, y como hidrocarburos en las inclusiones fluidas secundarias en calcita. Sin embargo, se puede considerar que al menos el pirobitumen y los hidrocarburos migraron después de la formación del yacimiento, esto evidenciado principalmente por los datos isotópicos de carbono que no presentan valores lo suficientemente empobrecidos como los obtenidos en yacimientos estratoligados producto de la actividad organogénica o la reducción de fluidos que transportan sulfato, y que tuvieron interacción con materia orgánica presente en el lugar de precipitación como lo observado en Nelson *et al.*, 2002. No obstante, la paragénesis mineral, las texturas, la ausencia de azufre nativo (producto de la reducción termoquímica del sulfato) y el enriquecimiento en germanio permiten considerar la influencia de materia orgánica, externa al lugar de formación del yacimiento, como medio de enriquecimiento de metales y transporte hasta el lugar de mezcla de los fluidos, disolución de la roca caja y, finalmente, la precipitación mineral.

Las principales fuentes de materia orgánica más cercanas al yacimiento Tres Marías son las rocas generadoras de hidrocarburos y gas de la Formación La Casita (Imlay, 1936), las lutitas carbonosas de la Formación Ojinaga (Kerogeno

tipo II; Burrows, 1910), y los mantos de carbón de la Formación San Carlos (Vaughan, 1900; Adkins, 1932; De la O Burrola *et al.*, 2014).

La materia orgánica de la Formación La Casita (Jurásico Superior) pudo ser la fuente del azufre (tiosulfato) y de los metales (Pb, Zn y Ba). El tiosulfato se pudo formar por bajo dos procesos diferentes: 1) La reducción termoquímica de los sulfatos que era transportado por las salmueras de cuenca y que entró en contacto con la materia orgánica presente en la Formación La Casita (**Figura 7.1**; Spirakis y Heyl, 1992 y 1995); o 2) Por la interacción de los hidrocarburos, de la Formación La Casita, con las evaporitas del Titoniano-Neocomiano (Haenggi, 1996; DeFord y Haenggi, 1970; Tovar-Rodríguez, 1981) o las evaporitas de las formaciones que sobreyacen a la Formación La Casita (**Figura 7.2**; Spirakis y Heyl, 1992 y 1995); esta interacción causaría la reducción del sulfato (Giordano y Kharaka, 1994).

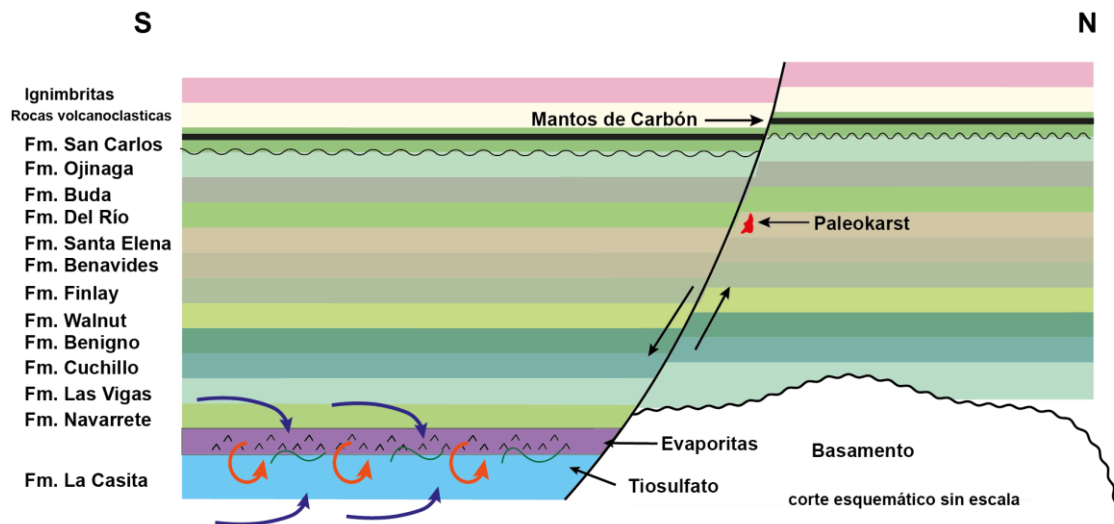


Figura 7.1: Formación de tiosulfato por flujo de salmueras de cuenca (flechas azules) que transportan sulfatos que fueron lixiviados de las capas de evaporitas presentes en el área y que fueron reducidos por la materia orgánica de la Formación La Casita. El tiosulfato también pudo ser formado por el contacto directo de las capas de evaporitas (flechas anaranjadas) con la materia orgánica de la Formación La Casita.

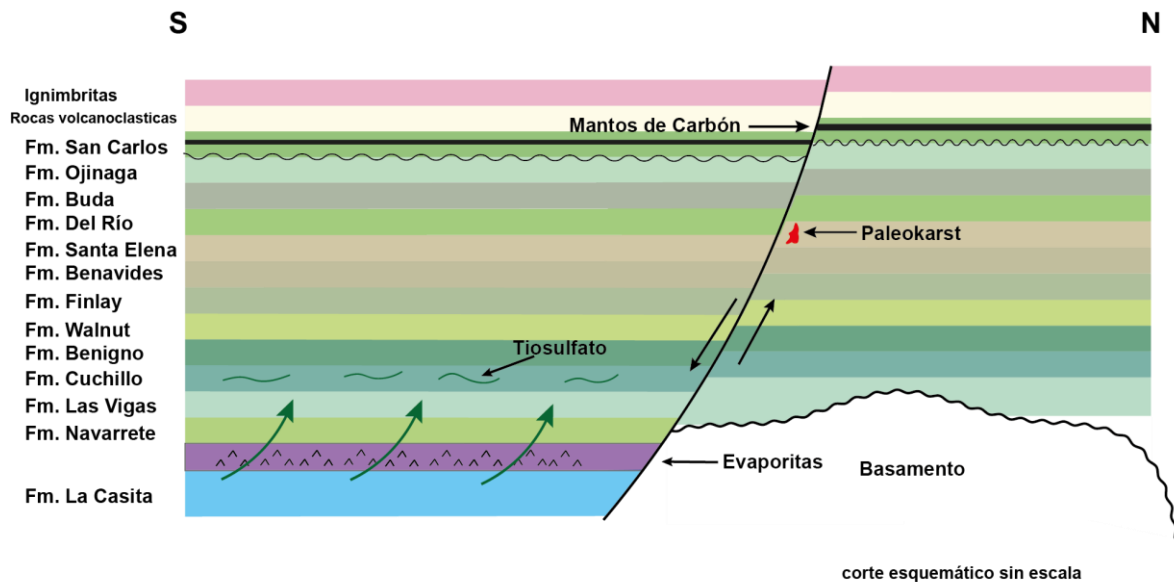


Figura 7.2: Formación de tiosulfato por la migración de hidrocarburos de la Formación La Casita hasta las capas de evaporitas presentes en las formaciones suprayacentes, lo que generaría la reducción de sulfato.

La larga duración del tiosulfato permitió su acumulación y reacción con los metales para formar complejos oxidados que facilitarían su transporte en los fluidos con temperaturas moderadas (Spirakis y Heyl, 1992 y 1995). Además, el tiempo de residencia de estos fluidos en la secuencia calcárea fue lo suficientemente prolongado para causar un equilibrio isotópico y así no presentar la firma de sulfato reducción (valores empobrecidos de C). El transporte de los metales se vio favorecido por el aumento de su solubilidad en la presencia del tiosulfato. Los complejos oxidados que se forman son estables y solo pueden destruirse bajo cambios bruscos de pH o en la presencia de ácidos orgánicos que causen su disociación (Heydari y Moore, 1989; Spirakis y Heyl, 1992 y 1995). Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos en roca total (5.0‰ a 8.3 ‰ $\delta^{34}\text{S}$) y en los sulfuros (4.8‰ $\delta^{34}\text{S}$ en galena y 6.1‰ $\delta^{34}\text{S}$ en esfalerita) del yacimiento Tres Marías por Saini-Eidukat *et al.* (2009) concuerdan con una posible fuente de azufre de origen sedimentario o metasedimentario, y no de sulfatos de evaporitas (Hoefs, 2009).

Los mantos de carbón de la Formación San Carlos (Cretácico Tardío) pueden ser la fuente de germanio, esto debido a la preferencia de este elemento a

concentrarse en la materia orgánica tipo III, principal constituyente de estos mantos (Bernstein, 1985; Höll *et al.*, 2007; De la O Burrola *et al.*, 2014; Baronas *et al.*, 2017). Sumado a esto, la maduración termal del kerogeno tipo III genera ácidos orgánicos que producen la desorción del germanio y, a su vez, actúan como ligantes formando quelatos que permiten el transporte del germanio a bajas temperaturas; estos ácidos orgánicos también pueden transportar otros metales y metaloides como hierro, aluminio y galio (Giordano y Kharaka, 1994; Liang y Wang, 2008, Marco-Lozar *et al.*, 2007). Los quelatos formados por el germanio son compuestos hexa-coordinados en los que el germanio viaja en su estado en su estado tetravalente (Ge^{4+} ; Pokrovski y Schott, 1998b; Cook *et al.*, 2015) lo que facilita que sustituya el Zn^{2+} y el Fe^{2+} en las esfaleritas. Esta forma de transporte del germanio difiere con lo propuesto por Saini-Eidukat *et al.* (2016) quienes sugirieron como posible fuente del germanio los hidrocarburos que migraron. Sin embargo, los hidrocarburos no estuvieron presentes durante la precipitación de la mineralización, como es observado en los datos isotópicos obtenidos en el yacimiento Tres Marías y según el carácter secundario de las inclusiones fluidas con hidrocarburo.

Según De la O Burrola *et al.* (2014) gran parte de los mantos de carbón (Kerogeno tipo III) de la Formación San Carlos alcanzaron la madurez suficiente para entrar en la ventana de generación de gas, pero aquellos mantos de carbón cercanos al yacimiento Tres Marías presentan baja madurez, definida por su bajo índice de Reflectancia de la vitrinita (%Ro de 0.56 a 0.70). La variación en el estado de la termogénesis de la materia orgánica de la Formación San Carlos permitió la generación de ácidos orgánicos en diferentes épocas de la diagénesis de la cuenca, lo que generaría un suministro constante de ácidos orgánicos enriquecidos en germanio que pudieron ser transportados por fluidos superficiales para las diferentes etapas de mineralización.

Según Giordano y Kharaka (1994), Liang y Wang (2008) y Marco-Lozar *et al.* (2007) los quelatos de germanio se pueden movilizar de forma estable a temperaturas cercanas o inferiores a los 90°C , bajo estas condiciones de

temperaturas las especies dominantes de ácidos orgánicos en los kerogenos tipo III son el ácido oxálico y ácido acético (Pokrovski y Schoot, 1998 a y b), por lo que se esperaría que estos ácidos fueran los principales agentes de transporte del germanio y el hierro, entre otros metales y metaloides.

7.1.2. Precipitación mineral y Disolución de la roca caja

En el lugar de mezcla, los fluidos someros que transportan los quelatos con germanio y hierro, son calentados a más de 120°C por las salmueras de cuenca de gran profundidad que transportan el tiosulfato oxidado con metales (Pb, Zn y Ba). Esta mezcla entre aguas superficiales relativamente frescas y salmueras de cuenca evolucionadas, genera los patrones de calentamiento, dilución y enfriamiento determinados por la microtermometría de inclusiones fluidas. A su vez, el calentamiento facilita la disociación gradual de los quelatos lo que generan CO₂ (descarbonización) y metano, y liberan los metales y metaloides (Ge, Fe, Ga, entre otros) que transportan; el aumento de las concentraciones de CO₂ favorecen la disolución de la roca caja, lo que proporciona el calcio suficiente para la formación de calcita y yeso (Spirakis y Heyl, 1992 y 1995; Pokrovski y Schoot, 1998 a y b). Este evento de karstificación hidrotermal da lugar a espacios de mayor tamaño donde se pueden depositar grandes volúmenes de mineral y a su vez pueden producir el colapso de la estructura (Anderson y McQueen, 1988; Corbella *et al.*, 2004, 2007; Kucha and Czajka, 1984).

La acidificación del fluido producido por el aumento de CO₂ es amortiguado por aquellos ácidos orgánicos que aún no han sido disociados, lo que permite la disolución de la roca caja y la precipitación de carbonatos de manera simultánea (Spirakis y Heyl, 1988, 1992 y 1995). Este proceso es evidenciado varias veces dentro del yacimiento Tres Marías: 1) por las microbrechas premineralización, donde se observa la disolución parcial de la roca caja y la precipitación de una matriz micrítica; 2) la formación de calcita y dolomita asociada a esfalerita; y 3) el colapso de la roca caja y la precipitación de la matriz calcárea.

Por su parte, la baja precipitación de sulfuros al inicio de la mezcla se debe a la poca disponibilidad de metano para reducir el tiosulfato oxidado, y a la estabilidad en el pH por la presencia de los ácidos orgánicos (Spirakis y Heyl, 1992), lo que genera la precipitación diseminada de esfaleritas tanto en la matriz micrítica como en la roca caja. En temperaturas superiores a los 120°C, y a medida que la concentración de ácidos orgánicos disminuye, su efectividad como *buffer* también se reduce, y el contenido de CO₂ y metano aumenta lo que resulta en la disminución del pH del fluido generando la reducción del tiosulfato y por consiguiente la liberación de los metales (Pb, Zn y Ba), generando una alta saturación, una rápida nucleación y precipitación de sulfuros (Roedder, 1968; Spirakis y Heyl, 1992 y 1995; Savard *et al.*, 2000). Dentro del yacimiento Tres Marías esto se evidencia por: 1) la precipitación de las bandas de esfaleritas coloformes y aciculares; 2) la precipitación de esfalerita masiva junto con calcita.

Una vez que los quelatos han sido disociados, el germanio y el hierro se encuentran en estado libre, lo que permite que sustituyan los iones de zinc dentro de la estructura de las esfaleritas (Höll *et al.*, 2017; Yuan *et al.*, 2018), por esta razón es que se observa una relación positiva entre el germanio y el hierro en los resultados de Saini-Eidukat *et al.* (2009).

La esfalerita en peine posiblemente precipitó en condiciones de equilibrio y lento crecimiento que permitieron el desarrollo de caras bien definidas. En el caso de las esfaleritas del evento final de precipitación presentan tonalidades amarillentas claras debido a su bajo contenido en hierro, por lo que pudieron precipitar de los remanentes del fluido.

La precipitación de la banda de barita+pirita y la precipitación de yeso representan la etapa tardía del evento de formación. En el caso de la banda de barita+pirita, la precipitación ocurrió cuando el fluido se enfrió y llegó a un punto de supersaturación en bario y sulfato, y en el que aún hay remanentes de tiosulfato y ácidos orgánicos que permitan la formación de pirita (Spirakis y Heyl, 1992 y 1995; Zhen-Wu *et al.*, 2016). En el caso del yeso, la temperatura del fluido tuvo que disminuir por lo menos a 60°C, pues en temperaturas superiores precipitaría

anhidrita en lugar de yeso (Klímchouk, 2000; Serafeimidis y Anagnostou, 2014; Reiss *et al.*, 2021).

7.2. Evolución y clasificación del yacimiento Pb-Zn-Ge Tres Marías

Teniendo en cuenta los datos obtenidos en el presente trabajo se puede considerar la siguiente evolución para el yacimiento Tres Marías:

- 1) Inicialmente, se considera que un pulso tectónico movilizó las salmueras de cuenca, con temperaturas moderadas, que se habían enriquecido en tiosulfato y metales (Pb, Zn y Ba) al migrar a través de la Formación La Casita. A su vez, un fluido somero (agua meteórica), con temperaturas bajas (25° a 80°C) y bajas salinidades, lixivio los quelatos enriquecidos en metales y metaloides (Ge, Fe, Al, Ga, etc) presentes en los mantos de carbón de la Formación San Carlos (**Figura 7.3**). Subsecuentemente, estos fluidos aprovecharon los planos de fallas para llegar hasta el lugar de mezcla, el cual se considera que debió ser un espacio vacío previamente formado (paleokarst). La mezcla de agua meteórica con la salmuera de cuenca generó la dilución que se evidencia en las inclusiones fluidas. Los fluidos posiblemente se equilibraron isotópicamente con las rocas calcáreas de la cuenca durante la migración, dejando así únicamente la firma de mezcla. Producto de la mezcla de los dos fluidos, los ácidos orgánicos fueron calentados sobre los 120°C lo que produjo su disociación en etapas, formando CO₂ y Metano, y liberando el germanio y el hierro en el fluido. A su vez, el aumento del contenido de CO₂ y la presencia de ácidos orgánicos sin disociar que actúan como buffer, permitieron la disolución de la roca caja y la precipitación de la calcita (Ca₂; **Figura 7.4**), para así formar las microbrechas. Parte del metano liberado pudo causar la reducción de una pequeña cantidad del tiosulfato, lo que permitiría la precipitación de esfalerita diseminada del evento pre-mineralización.

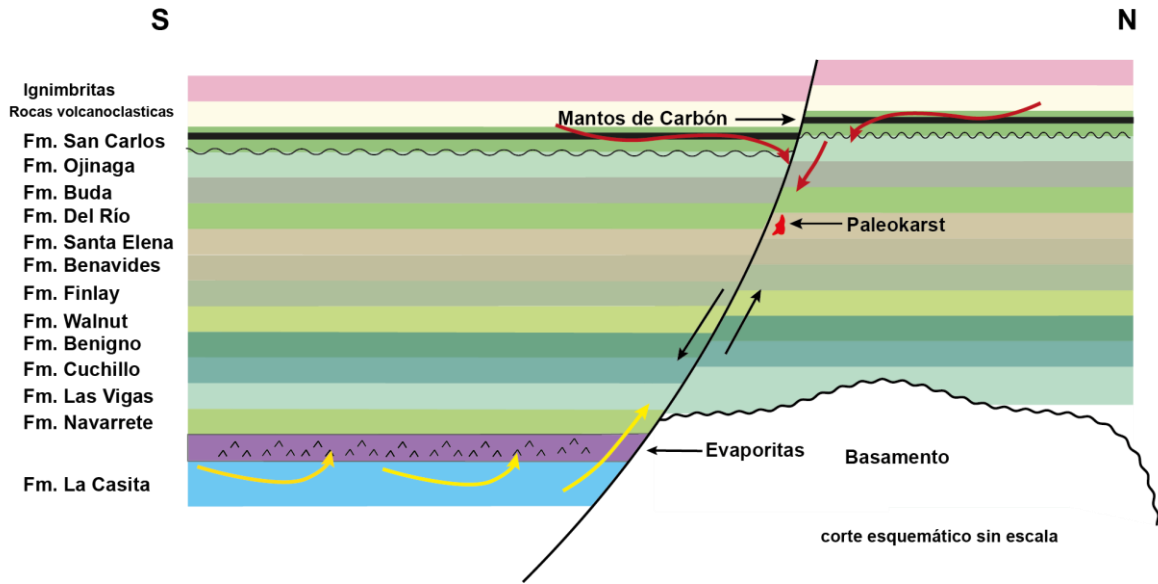


Figura 7.3: Esquema de la movilización de los fluidos formadores del yacimiento Tres Marías. Las salmueras de cuenca enriquecidas en tiosulfato oxidado con metales base (flecha amarilla) ascendieron a través de los planos de falla. Los fluidos meteóricos (flechas rojas) movilizaron los quelatos enriquecidos en germanio a través de los planos de falla hasta el paleokarst.

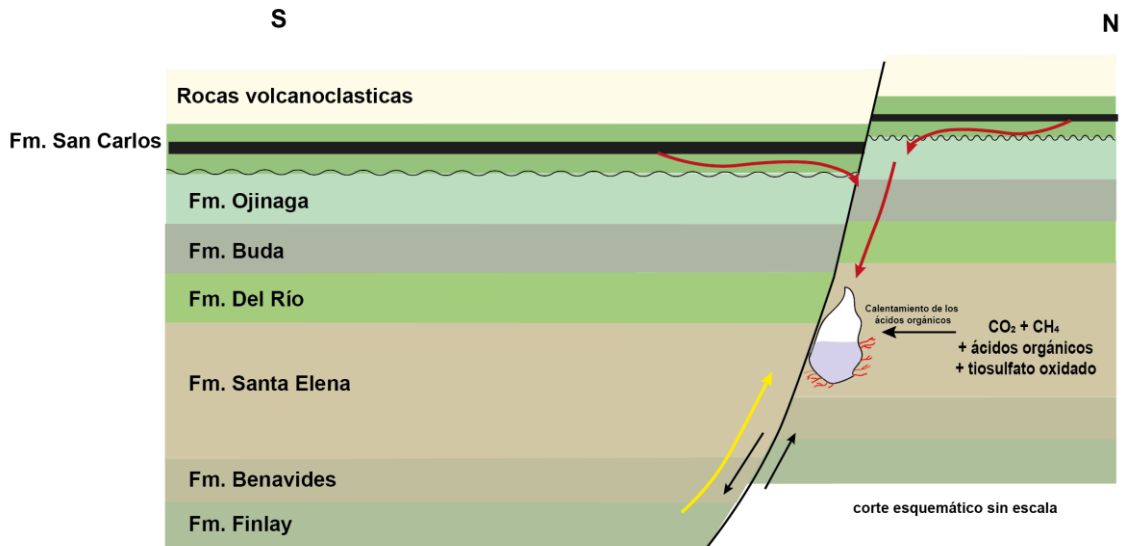


Figura 7.4: Esquema de la mezcla de los fluidos (Flechas amarillas y rojas) que generan el calentamiento de los ácidos orgánicos, seguido por la disolución de la roca caja (karst hidrotermal) y precipitación de calcita en presencia de ácidos orgánicos (microbrechas; líneas en rojo)

- 2) Cuando la cantidad de ácidos orgánicos disminuyó lo suficiente para dejar de actuar como buffer, la saturación de CO_2 en el fluido causó un descenso en el pH, produciendo la separación del tiosulfato y los metales que estaban ligados a él. Esta reacción es rápida, lo que genera una saturación en sulfato y metales (Pb, Zn, Ge, Ba, Fe, entre otros), permitiendo así la

precipitación de esfalerita en el espacio vacío del paleokarst, lo que formó las esfaleritas coliformes enriquecidas en germanio y hierro. Una vez la tasa de disociación – precipitación alcanzó el equilibrio, se formó la esfalerita acicular botroidal (enriquecida en hierro y germanio), y con la precipitación casi total del zinc y el enfriamiento del sistema, el fluido se saturó en bario, plomo y sulfato lo que produjo la precipitación de la barita, galena y pirita. Posterior a la precipitación de la banda de barita continua la precipitación de la esfalerita (**Figura 7.5**). Durante la precipitación de sulfuros, las condiciones eran principalmente acidas por lo que no precipito calcita.

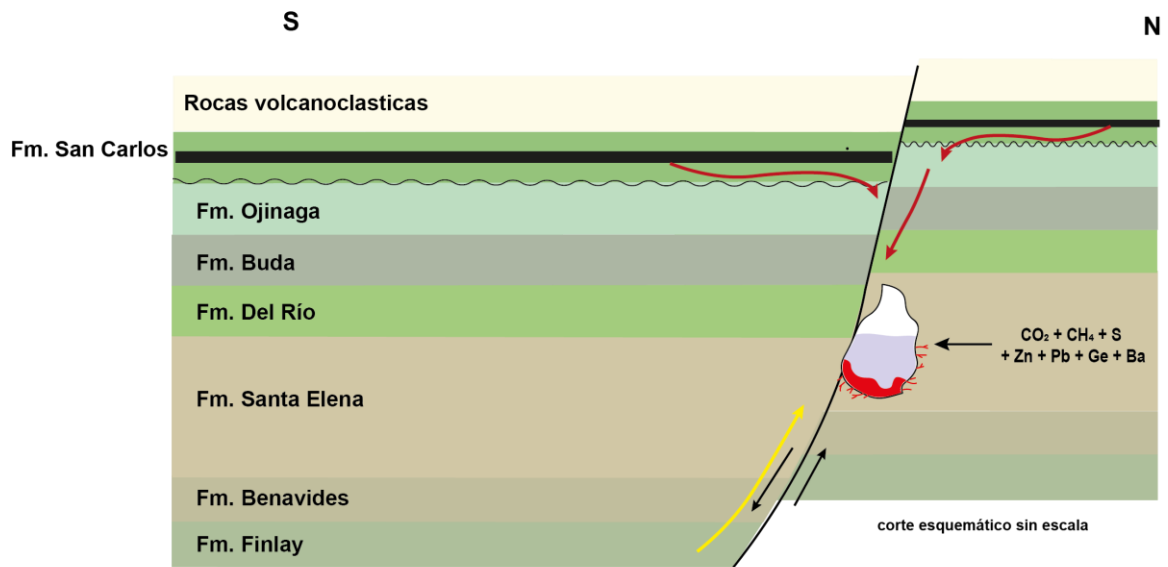


Figura 7.5: Esquema de la disolución de la roca caja y la precipitación de esfalerita coliforme y botroidal por la disminución en la cantidad de ácidos orgánicos que actúan como buffer. La mezcla de fluidos profundos y someros continua (flecha amarilla y roja).

- 3) La segunda etapa de mineralización inicia con la precipitación de calcitas a bajas temperaturas y altas salinidades, lo que puede estar relacionado a los remanentes del fluido del primer evento de mineralización con la ausencia de agua meteórica o a un pulso de salmuera de cuencas de bajas temperaturas que calentaron los ácidos orgánicos que aún no se habían disociado. Posteriormente se da un incremento súbito de la temperatura, producto de la llegada de una salmuera de cuenca caliente enriquecida en

metales (Zn y Pb), que se mezcló con agua meteórica que transportaba ácidos orgánicos enriquecida en germanio. Esta mezcla generó la precipitación de esfalerita masiva porosa rojiza clara (baja en hierro), galena subhedral diseminada y finalmente pirita y cuarzo. Siendo este el evento de mayor precipitación de sulfuros. Aunque durante la precipitación de los sulfuros precipitó calcita, su concentración es mayor hacia la parte media y final del evento, y añadiendo la precipitación de dolomita (**Figura 7.6**). Es muy probable que la materia orgánica formadora de este evento haya transportado mayor cantidad de magnesio que de hierro, lo que permitiría la formación de dolomita y disminuiría la cantidad de hierro disponible para las esfaleritas. Durante este evento la roca sufrió una alta disolución, sumado a esto, la rápida formación de sulfuros agotó el plomo y el zinc, dejando disponible sulfato y calcio que permitió la formación de yeso cuando el fluido alcanzó los 60°C.

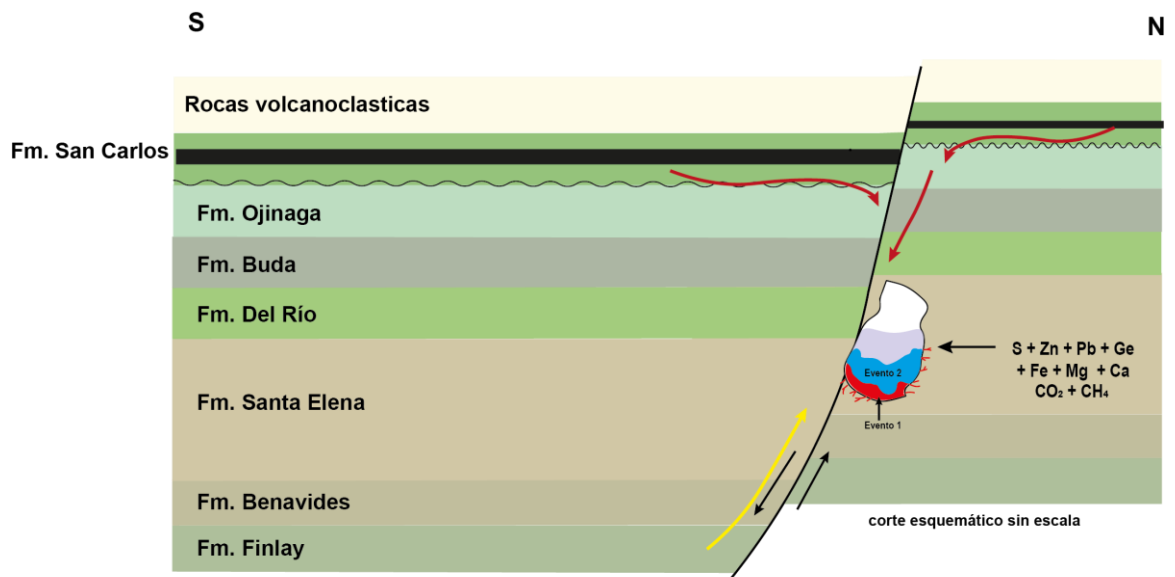


Figura 7.6: Esquema de la precipitación del evento 2 caracterizado por ser el evento de mayor depositación de esfalerita y galena. En este evento las esfaleritas tienen alto contenido de hierro y germanio. En este evento se da la precipitación de carbonatos (dolomita y calcita) y yeso. La mezcla de fluidos profundos y someros continúa (flecha amarilla y roja).

- 4) La tercera etapa de precipitación de sulfuros se produjo bajo condiciones de estabilidad y de manera relativamente lenta, lo que permitió que las esfaleritas y galena desarrollaran caras definidas (cristales subhedral en los nódulos y textura en peine en venas; **Figura 7.7**). Estos sulfuros

precipitaron principalmente en espacios vacíos o rodeando fragmentos de la roca caja. Es muy probable que durante este evento se haya producido una alta disolución de la roca caja y una precipitación de carbonatos mínima.

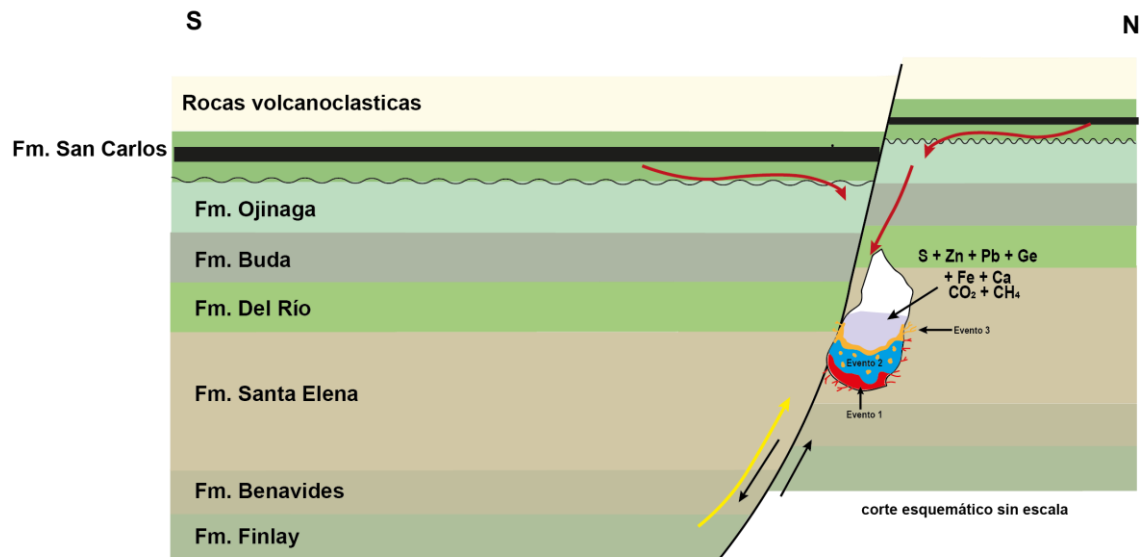


Figura 7.7: Esquema de la precipitación de esfalerita y galena en condiciones de equilibrio lo que permitió que se desarrollara la textura en peine. A su vez se da la formación de agregados de esfalerita y galena subhedrales rellenando espacios vacíos dentro de la mineralización. La mezcla de fluidos profundos y someros continua (flecha amarilla y roja).

- 5) Finalizando los eventos de precipitación hipogénica, se produjo el colapso del techo del paleokarst, mezclando en fragmentos de la mineralización con fragmentos de las Formaciones Santa Elena, Del Río y Buda, como cemento de estas brechas precipito calcita criptocristalina y esfalerita de color amarillo claro, indicador de bajo contenido de hierro (**Figura 7.8**). Esta misma esfalerita precipito como relleno de algunas venas posterior a las esfaleritas en peine.

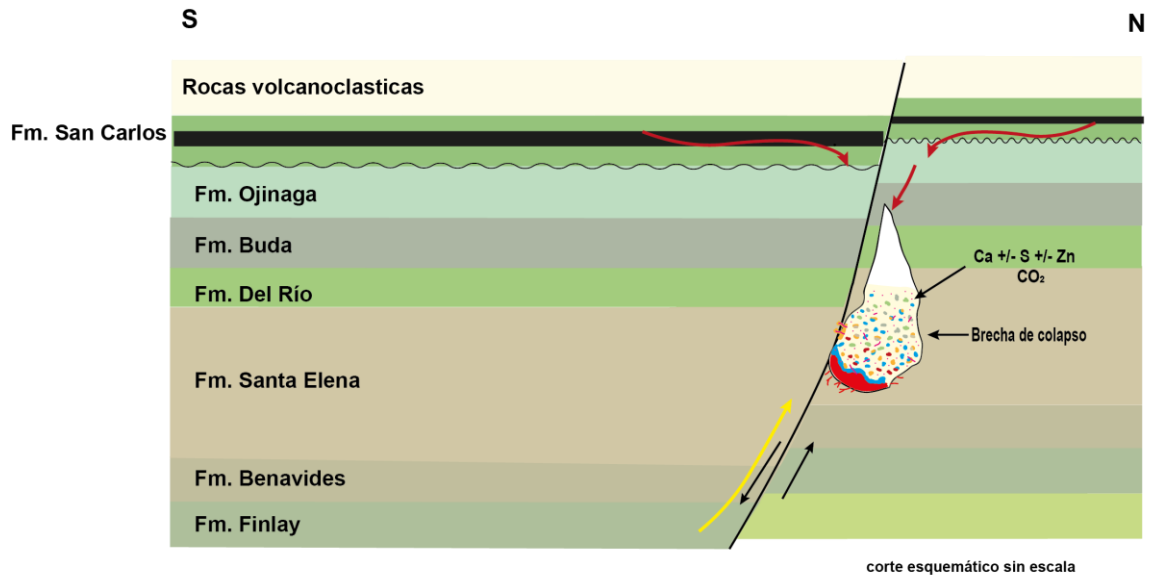


Figura 7.8: Esquema de la brecha de colapso producida por la disolución de la roca caja (karst hidrotermal), durante este evento precipita la matriz criptocristalina y la esfalerita pobre en hierro de manera diseminada y como relleno final de vetillas.

- 6) Los eventos extensionales del mioceno en el Norte de México promovieron la migración de hidrocarburos y la erosión de la cobertura vulcano-sedimentaria del yacimiento Tres Marías, lo que permitió la infiltración de aguas superficiales que oxidaron la parte más somera de la mineralización, seguido por un evento de precipitación de hidróxidos y sulfatos (**Figura 7.9**).

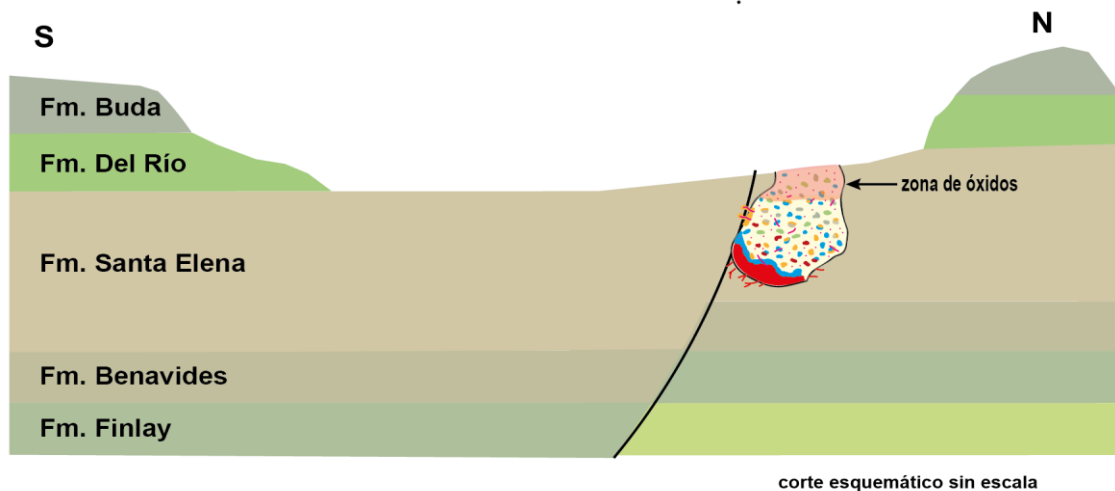


Figura 7.9: Esquema de la erosión de las unidades que cubrían el yacimiento tres marías y la oxidación de la parte superior de la mineralización.

El depósito Tres Marías se desarrolló como una brecha de colapso episódica en forma de zanahoria invertida emplazada en rocas del Cretácico Medio (Formación Santa Elena) en la zona de intersección entre fallas locales con tendencia NE y una estructura regional con tendencia NW (Sistema de Fallas La Babia; Megaw, 2001). Por su asociación mineral hipogénica que está constituida principalmente por esfalerita, galena y carbonatos; las temperaturas y salinidades de las inclusiones fluidas en calcitas, esfaleritas y cuarzo relacionadas a sistemas hidrotermales salinos de baja temperatura ($<160^{\circ}\text{C}$); la relación con salmueras de cuenca y aguas meteóricas que transportaron los metales; a las firmas isotópicas de C y O cercanas a los valores de las rocas calcáreas del Cenomaniano, y debido a la ausencia de una relación genética directa con rocas magmáticas, se puede corroborar que la mineralización del yacimiento de Pb-Zn-Ge Tres Marías es similar a los yacimientos de tipo *Mississippi Valley*; depositado durante cuatro episodios diferentes de precipitación de esfalerita y galena previos a la migración de hidrocarburos en la cuenca Sabinas. De igual forma se observa un evento posterior supergénico de oxidación de la mineralización más somera, con una posterior lixiviación y precipitación de minerales enriquecidos en germanio en *vugs* y fracturas. (**Figura 4.5**).

En el caso del yacimiento Tres Marías la materia orgánica no participó en reacciones de sulfato reducción en el lugar de formación del depósito, pero sí actuó como mecanismo de transporte de metales. La principal característica distintiva del yacimiento Tres Marías es la alta concentración de germanio, cuyo enriquecimiento se generó por la lixiviación de quelatos con germanio, presentes en los mantos de carbón de la Formación San Carlos, que fueron transportados por aguas meteóricas de bajas temperaturas y salinidades. En el caso de las salmueras de cuenca, de temperatura moderada, que transportaron los metales en forma de tiosulfato oxidado, se puede considerar que se equilibraron isotópicamente con la secuencia de rocas calcáreas debido a que no presentan la firma isotópica de reducción termoquímica del sulfato, reacción que es necesaria para la formación del tiosulfato.

Las temperaturas de homogenización obtenidas para el yacimiento Tres Marías son similares a las temperaturas obtenidas en yacimientos MVT de fluorita del Noreste de México (González-Partida *et al.*, 2002 y 2003), aunque el yacimiento Tres Marías presenta salinidades iniciales un poco más altas. En el caso de los yacimientos MVT de celestina del Noreste de México (Ramos-Rosique 2004, Ramos-Rosique *et al.*, 2005, Villareal-Fuentes, 2007) presentaron temperaturas y salinidades son menores a los obtenidos en el yacimiento Tres Marías. Por su parte los yacimientos MVT de barita descritos en el Noreste de México (González-Sánchez *et al.*, 2017) presentan valores de salinidad y temperaturas de homogenización similares a los obtenidos en el yacimiento Tres Marías. Finalmente, los yacimientos estratoligados de lechos rojos del Noreste de México (González-Partida *et al.*, 2017), presentan temperaturas de homogenización y salinidades más elevadas que las obtenidas en el yacimiento Tres Marías. Las similitudes que presenta el yacimiento Tres Marías con los yacimientos MVT descritos en el Noreste de México (Puente-Solís, 2007; González-Sánchez, 2008; González-Sánchez *et al.*, 2009), sumado a todo lo discutido anteriormente, permite catalogar al yacimiento Tres Marías como un depósito tipo *Mississippi Valley* de Pb-Zn enriquecido en germanio perteneciente a las provincias MVT del Noreste de México.

7.3. Otros yacimientos estratoligados de Pb-Zn en el Noreste de México

En los yacimientos Nuevo México, Minas Viejas, Plomosas, Esperanza, La Pasión, Berrendos y Reforma únicamente se cuenta con los datos de la máxima, media y mínima temperatura de homogenización y salinidades de inclusiones fluidas (**Figuras 5.6 y 5.7**), todos presentan valores similares a los obtenidos en el yacimiento MVT Tres Marías, a excepción de Nuevo México que presenta temperaturas más elevadas, y que Berrendos que presenta temperaturas mayores y fluidos más diluidos (González-Partida *et al.*, 2008).

Para el depósito de Sierra de Santa Rosa se cuenta con una mayor cantidad de datos, lo que permite definir mejor el patrón de dilución del fluido mineralizante, aunque presenta valores de salinidades similares a los del yacimiento MVT Tres

Marías, sus temperaturas de homogenización máximas presentan valores más elevados que los del yacimiento Tres Marías.

En el caso de Sierra Mojada las temperaturas de homogenización máximas son elevadas, aunque similares a las de los yacimientos Sierra de Santa Rosa, Nuevo México y Berrendos; y los valores de salinidades son similares a los presentados por los demás yacimientos MVT. Las inclusiones fluidas presentan tendencias de calentamiento y dilución. A diferencia del yacimiento Tres Marías, en el yacimiento Sierra Mojada precipitaron minerales como la anhidrita producto de las altas temperaturas del fluido, y celestina por una fuente de Sr que enriqueció los fluidos. La mineralización de estos yacimientos se da bajo la forma de mantos diseminados de esfalerita masiva y galena, con altos valores de Cu y Ag, además de presentar mantos de óxidos de Zn y Pb (Tritlla *et al.*, 2006).

El depósito MVT Nuevo México exhibe una tendencia en los datos isotópicos, en la gráfica $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ (**Figura 6.4**), que puede ser interpretada como la interacción entre agua meteórica y salmueras de cuenca con la posible maduración simultánea de materia orgánica (Anderson y McQueen, 1988; Nelson, 2002; Ferket, 2004), y es similar a la presente en el yacimiento Tres Marías, aunque con valores de oxígeno más enriquecidos. En la gráfica de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (**Figura 6.5**) se observa que existe una relación con los valores de las calizas de albiano-aptiano y los carbonatos marinos, por lo que se puede considerar que las calcitas hidrotermales se formaron a partir de la disolución de la roca caja (Kong *et al.*, 2017). El empobrecimiento en isótopos de oxígeno y la leve variación en isótopos de carbono corresponden a un aumento de la temperatura y a la presencia de CO_2 , respectivamente.

El yacimiento Sierra de Santa Rosa (**Figuras 6.4 y 6.5**), presenta valores empobrecidos de oxígeno con respecto a las rocas calcáreas del Albiano-Aptiano y Cenomaniano (Ferket, 2004) y valores de carbono poco dispersos, que pueden ser interpretados como la precipitación temprana de calcitas a partir de un fluido que disolvió la roca caja a bajas temperaturas (Nelson *et al.*, 2002; Heijlen *et al.*, 2003; Ferket, 2004).

El yacimiento MVT Esperanza (**Figuras 6.4**), exhibe dos tendencias en los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$. El primero presenta valores empobrecidos en oxígeno y una leve variación en los valores de carbono, lo que puede estar relacionado a: 1) un aumento de temperatura; 2) Interacción con agua meteórica rica en CO_2 ; o 3) interacción entre agua meteórica y salmueras de cuenca (González-Partida *et al.*, 2019). La segunda tendencia corresponde a la interacción de agua meteórica con salmueras de cuenca y la maduración simultánea de materia orgánica (González-Partida *et al.*, 2019), teniendo en cuenta los valores empobrecidos en carbono, pueden sugerir una alta presencia de materia orgánica y según las temperaturas de homogenización la maduración sería producto del aumento de la temperatura y no por acción bacteriana. Los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ del yacimiento Esperanza (**Figura 6.5**) muestran que las calcitas precipitaron a partir de un fluido que disolvió rocas calcáreas, posiblemente a temperaturas elevadas y en la presencia de materia orgánica o CO_2 (Kong *et al.*, 2017).

El yacimiento Plomosas presenta valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ (Figura 6.4) con tendencias de empobrecimiento en isotopos de carbono inicialmente bajos en el cuerpo Juárez y que se hacen más empobrecidos en el cuerpo Cuevitas, estos valores de carbono tan empobrecidos son típicos de aquellas calcitas que precipitaron de procesos de reducción termoquímica del sulfato por interacción con materia orgánica presente en el lugar de precipitación o por maduración de materia orgánica por procesos biogénico (Heydari y Moore, 1989; Heydari, 1997; Krouse *et al.*, 1998; Savard *et al.*, 2000; Nelson *et al.*, 2002; Levresse *et al.*, 2003; González-Partida *et al.*, 2017). Los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ (Figura 6.5) del yacimiento Plomosas evidencian que las calcitas del cuerpo Juárez presentan relación con los carbonatos marinos y su empobrecimiento en carbono puede ser por la maduración de materia orgánica que libera CO_2 . Las calcitas del cuerpo Cuevitas tienen relación con los valores de la materia orgánica, pero siguiendo la misma tendencia del cuerpo Juárez lo que permite asumir que corresponde al mismo fluido, pero más evolucionado, es decir con mayor interacción con la materia orgánica. Teniendo en cuenta las temperaturas presentes en las inclusiones fluidas es muy probable que los procesos biogénicos

no sean los responsables del fraccionamiento isotópico, debido a que a temperaturas mayores a los 80°C es poco probable que las bacterias sobrevivan (Spirakis y Heyl, 1992).

Al igual que el yacimiento Tres Marías, los yacimientos de Pb-Zn anteriormente descritos se formaron a partir de fluidos característicos que relacionan la interacción entre salmueras de cuenca y, en mayor o menor medida, aguas meteóricas. Los valores isotópicos muestran una relación genética con la disolución de carbonatos marinos y maduración de materia orgánica, sin la interacción directa con fluidos de origen magmático. A su vez, estos yacimientos precipitaron a partir de fluidos con características similares a los fluidos formadores de otros tipos de yacimientos MVT descritos en el Noreste de México, por lo que los yacimientos Sierra de Santa Rosa, Sierra Mojada, Nuevo México, Minas Viejas, Plomosas, Esperanza y La Pasión pueden ser considerados como yacimientos similares a los de tipo *Mississippi Valley*.

CAPITULO 8: CONCLUSIONES

El yacimiento Tres Marías, en el estado de Chihuahua, pertenece al grupo de yacimientos estratoligados de Pb-Zn del Noreste de México, dentro de sus características están: 1) su precipitación en las rocas calcáreas de la Formación Santa Elena; 2) la presencia de fallas (Sistema de fallas La Babia y fallas locales con tendencia NE) que sirvieron como canales para el transporte de los fluidos; 3) la existencia de un paleokarst que actuó como lugar de mezcla de los fluidos; 4) la disolución de la roca caja y la precipitación mineral en varios episodios; 5) el colapso de la roca caja y las secuencias sedimentarias suprayacentes, por la disolución de la roca caja; 6) la presencia de materia orgánica (maceral carbonoso, pirobitumen e hidrocarburos); y 7) la oxidación de la parte superior de la mineralización y la posterior precipitación de hidróxidos y sulfatos.

Los mecanismos de movilización de los fluidos dentro de la Cuenca de Sabinas y la Fosa de Chihuahua pueden ser los eventos compresionales y extensionales (Orogenia Laramide y el Evento Extensional de Cuencas y Sierras), y la circulación de fluidos por gravedad dentro de los altos y bajos topográficos.

La mineralogía hipogénica más abundante del yacimiento Tres Marías es principalmente galena, esfalerita enriquecida en germanio, carbonatos (calcita y dolomita), y en menor medida barita, yeso, piritita y cuarzo. En la alteración supérgena se formaron minerales como hematita, goethita, minio, calcedonia, willemita (enriquecida en germanio), hemimorfita, wulfenita, smithsonita, hidrocincita y cerusita.

Los datos obtenidos de microtermometría (Th: 110.2° a 153.2°C, y salinidad: 6.7% a 21.1% peso equivalente de NaCl+CaCl₂) evidencian una mezcla de salmueras de cuenca de temperaturas moderadas con aguas meteóricas que generaron dilución. Los datos isotópicos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ presentan tendencias de mezcla de salmueras de cuencas y aguas meteóricas en presencia de materia orgánica; mientras que los valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ muestran que las calcitas hidrotermales precipitaron a partir de un fluido caliente que disolvió la roca caja. Sumado a esto, los datos de microtermometría e isotopos estables

confirman que no hay participación directa de fluidos de origen magmático en la formación del yacimiento Tres Marías.

Las características mineralógicas, texturales, microtermométricas y geoquímicas del yacimiento Pb-Zn-Ge Tres Marías y la ausencia de una relación genética con fluidos magmáticos, permiten confirmar que el estilo de mineralización de este depósito es similar a los yacimientos tipo *Mississippi Valley* (MVT). El yacimiento Tres Marías Pb-Zn-Ge presenta temperaturas y salinidades similares a los que se han obtenido en los yacimientos MVT de celestina, fluorita y barita del Noreste de México, y con los demás yacimientos de Pb-Zn estudiados en el presente trabajo.

La materia orgánica jugó un papel importante en la formación del yacimiento Tres Marías ya que contribuyó a la formación del tiosulfato que permitió el transporte del plomo, zinc, bario y azufre, posiblemente cerca de la Formación La Casita. Por otro lado, los mantos de carbón de la Formación San Carlos fueron los generadores de ácidos orgánicos que formaron quelatos con germanio (principal fuente de enriquecimiento), y otros elementos químicos, presentes en esta misma formación, lo que permitió su transporte a bajas temperaturas hasta el lugar de mezcla. Sumado a esto, los ácidos orgánicos actuaron como buffer del pH, agente reductor del tiosulfato oxidado y fuente generadora de CO₂ y metano, apoyando la disolución de la roca caja y la precipitación de carbonatos y minerales mena.

Los demás yacimientos estratoligados de Pb-Zn estudiados en el presente trabajo, presentan tendencias de dilución de fluidos y temperaturas moderadas a bajas (50° a 200°C), por lo que se pudieron formar a partir de la mezcla de salmueras de cuenca y aguas meteóricas. Todos los yacimientos muestran valores isotópicos que derivan a partir de carbonatos marinos y posteriormente evolucionaron con tendencias que reflejan calentamiento, mezcla de salmueras de cuenca con aguas meteórica con maduración simultánea de materia orgánica o procesos de reducción termoquímica del sulfato. Estos yacimientos no presentan relación genética directa con fluidos de origen magmático.

CAPITULO 9: REFERENCIAS

- Adkins, T.W., 1900, Reconnaissance in Rio Grande coal fields of Texas: United States Geological Survey Bulletin, 164, 73-88.
- Amsbury, D.L., 1957, Geology of the Pinto Canyon área, Presidio County: University of Texas, Ph. D. Thesis, 203 p.
- Anderson, G.M., 1975, Precipitation of Mississippi Valley-type ores: Economic Geology, 70, 937-942.
- Anderson, G.M., McQueen, R.W., 1988, Ore Deposit Models: Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Deposits: Geoscience Canada, 9 (2), 108 – 117.
- Barboza-Gudiño, J.R., Hoppe, M., Gómez-Anguiano, M., Martínez-Macías, P.R., 2004, Aportaciones para la interpretación estratigráfica y estructural de la porción noroccidental de la Sierra de Catorce, San Luis Potosí: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 21(3), 299-319.
- Baronas, J.J., Hammond, D.E., McManus, J., Wheat, C.G., Siebert, C., 2017, A global Ge isotope Budget: Geochimica et Cosmochimica Acta, 203, 265-283.
- Barton, P.B.Jr., 1967, Possible role of organic matter in the precipitation of the Mississippi Valley ores: Economic Geology Monography, 3, 371-378.
- Belissant, R., Boiron, M., Luais, B., and Cathelineau, M., 2014, LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailha-Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes: Geochimica et Cosmochimica Acta, 126, 518-540.
- Bernstein, L.R., 1985. Germanium geochemistry and mineralogy: Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 2409-2442.
- Bridges, L.W., 1962, Geology of Mina Plomosas area, Chihuahua, Mexico: Austin, Texas: University of Texas at Austin, Ph. D. Thesis, 240 p.

Bodnar, R.J., 1983, A method of calculating fluid inclusion volumes base on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties on inclusions fluids. *Economic Geology*, 78, 535-542.

Bodnar, R.J., 2003a, Introduction to fluid inclusions, in: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D., (eds.). *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation: Mineralogical Association of Canada Short Course Series*, 32, 1–9.

Bodnar, R.J., 2003b. Interpretation of data from aqueous-electrolyte fluid inclusions. in: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D., (eds.). *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation: Mineralogical Association of Canada, Short Course Series*, 32, 81–101.

Burrows, R.H., 1910, Geology of northern Mexico: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 7, 85 – 103.

Burrus, R.C., 2003, Petroleum fluid inclusions, and introduction. In: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (Eds.). *Fluid Inclusions: Analysis and interpretation: Mineralogical Association of Canada, Short Course Series*, 32, 159-174.

Cabrera, F., Narváez, G., Chávez, J.M., Alcántara, J., Gómez, F., 1984, Exploración carbonífera en la Cuenca de Ojinaga, Chihuahua: Informe inédito 45, 20.

Campa, M.F., Coney, P.J., Tectono-stratigraphic terranes and mineral resource distributions in Mexico: *Canadian J. Earth. Sci.* 20, 1040-1051.

Camprubí, A., 2013, Tectonic and metallogenic history of Mexico, in Colpron, M., Bissing, T., Rusk, B.G., Thompson, J.F.H. (eds.), *Tectonics, metallogeny, and discovery: the Nort American Cordillera and similar accretionary settings: Society of Economic Geologists, Special Publication*, 17, 201-243.

Camprubí, A., 2017, The metallogenic evolution in Mexico during the Mesozoic, and its bearing in the Cordillera of Western North America: *Ore Geology Reviews*, 81, 1193-1214.

Camprubí, A., González-Partida, E., Richard, A., Boiron, M.C., González-Ruiz, L.E., Aguilar-Ramírez, C.F., Fuentes-Guzmán, E., González-Ruiz, D., Legouix, C., 2019, MVT-Like Fluorite Deposits and Oligocene Magmatic-Hydrothermal Fluorite-Be-U-Mo-P-V Overprints in Northern Coahuila, Mexico: *Minerals*, 9 (58), 1-27.

Cantú-Chapa, C.M., Sandoval-Silva, R., Arenas-Partida, R., 1985, Evolución sedimentaria del Cretácico Inferior en el norte de México: *Revista Instituto Mexicano del Petróleo*, 17(2), 14-37.

Charleston, S., 1981, A summary of the structural geology and tectonics of the State of Coahuila, Mexico, en Schmidt, C.I., Katz, S.B., (eds.), *Lower cretaceous stratigraphy and structure, northern Mexico*: West Texas Geological Society.

Chávez-Cabello, G., Aranda-Gómez, J.J., Molina-Garza, R.S., Cossío-Torres, T., Arvizu-Gutiérrez, I., González-Naranjo, G.A., 2005, La Falla de San Marcos: una estructura jurásica de basamento multireactivada del noreste de Mexico: *Boletín de la Sociedad Geológica*.

Chávez-Cabello, G., Aranda-Gómez, J.J., Iriando-Perrone, A., 2009, Culminación de la Orogenia Laramide en la Cuenca de Sabinas, Coahuila, México: *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, 54 (1), 78-89.

Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH), 2017A, Atlas geológico cuencas Sabinas – Burgos: Centro Nacional de Información de Hidrocarburos (CNIH). Recuperado de https://hidrocarburos.gob.mx/media/3093/atlas_geologico_cuencas_sabinas-burgos_v3.pdf

Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH), 2017-B, Atlas geológico recursos no convencionales (Lutita, gas/aceite): Centro Nacional de Información de Hidrocarburos (CNIH). Recuperado de https://hidrocarburos.gob.mx/media/3095/atlas_geologico_no_convencionales_v3.pdf

Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Pring, A., Skinner, W., Shimizu, M., Danyushevsky, L., Saini-Eidukat, B., Melcher, F., 2009, Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICP-MS study: *Geochimica et cosmochimica Acta*, 73(16), 4761-4791.

Cook, N., Etschmann, B., Ciobanu, C., Geraki, K., Howard, D., Williams, T., Rae, N., Pring, A., Chen, G., Johannessen, B., and Brugger, J., 2015, Distribution and substitution mechanism of Ge-(Fe)-bearing sphalerite: *Minerals*, 5(2), 117-132.

Corbella, M., Ayora, C., Cardellach, E., 2004, Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulfide precipitation in Mississippi Valley-Type deposits: *Mineralium Deposita*, 39, 344-357.

Corbella, M., Cardellach, E., Ayora, C., 2007, Disolución y precipitación de carbonatos en sistemas hidrotermales. Implicaciones en la génesis de depósitos tipo MVT: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 59 (1), 83-99.

Cuéllar-Cárdenas, M.A., Nieto-Samaniego, Á.F, Levresse, G., Alaniz-Álvarez, S.A, Solari, L., Ortega-Obregón, C., López-Martínez, M., 2012, Límites temporales de la deformación por acortamiento Laramide en el centro de México: *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 29(1), 179-203.

Czerniakowski, L.A., Lohmann, K.C., Wilson, J.L., 1984, Closed system marine burial diagenesis: isotope data from the Austin Chalk and its components: *Sedimentology*, 31, 863-877.

DeFord, R.K., 1964, History of geologic exploration in Chihuahua, *in* *Geology of Mina Plomosas-Placer de Guadalupe area, Chihuahua, Mexico: Field trip guidebook: West Texas Geological Society*, 64-50, 116-129.

DeFord, R.K., Haenggi, W.T., 1970, Stratigraphic nomenclature of Cretaceous rocks in northeastern Chihuahua, *in* *The Geologic framework of the Chihuahua tectonic belt; Symposium in honor of Professor Ronald K. DeFord: West Texas Geological Society and The University of Texas at Austin*, 175-196.

De la O Burrola, F., Martínez, L., Camacho-Ortegón, L., Enciso-Cárdenas, J.J., 2014, Distribución del gas metano (CBM y Shale Gas) en las cuencas de Sabinas

y Chihuahua, México: Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica, 1, 1-16.

Denison, R.E., Lidiak, E.G., Bickford, M.E., Kisvarsanyi, E. B., 1984, Geology and geochronology of Precambrian rocks in the central interior region of the United States: Reston, Virginia, U.S: Geological Survey, Professional Paper, 1241-C, C1-C20.

Diamond, L.W., 2003, Systematics of H₂O inclusions. In Samson, I., Anderson, A., Marshall, D., (eds.), Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation: Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 32, 55 – 79.

Dickerson, P.W., Keller, M., 1998, The Argentine precordillera: its odyssey from the Laurentian Ouachita margin towards the Sierras Pampeanas of Gondwana, in Pankhurst, R.J., Rapela, C.W., (eds.), The proto-Andean Margin of Gondwana: Geological Society, Special Publication, 142, 85-105.

Eguiluz–de Antuñano, S., Aranda–García, M., Marrett, R., 2000, Tectónica de la Sierra Madre Oriental, México: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 53, 1-26.

Eguiluz de Antuñano, S., 2011, Secuencias estratigráficas del Berriasiano-Aptiano en la Cuenca de Sabinas: su significado en el entendimiento de la evolución geológica del noreste mexicano: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 63 (2), 285-311.

Eguiluz de Antuñano, S., 2001, Geologic evolution and gas resources of the Sabinas Basin in northeastern Mexico, en Bartolini, C., Buffler, R.T., Cantú-Chapa, A., The Western Gulf of Mexico Basin: Tectonics, Sedimentary Basins, and Petroleum Systems: American Association of Petroleum Geologists, 241-270.

Ferret, H., 2004, Sedimentology, diagenesis and fluid flow reconstruction in the Laramide fold-and-thrust belt of Eastern Mexico (Córdoba Platform): implications for petroleum exploration: Katholieke Universiteit Leuven, Ph. D. Thesis, 430 p.

Ferrari, L., Valencia-Moreno, M., Scott, B., 2005, Magmatismo y tectónica en la Sierra Madre Occidental y su relación con la evolución de la margen occidental de Norteamérica: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 3, 343-378.

Ferrari, L., López-Martínez, M., Orozco-Esquivel, T., Bryan, S.E., Duque-Trujillo, J., Lonsdale, P., Solari, L., 2013, Late Oligocene to middle Miocene Rifting and synextensional Magmatism in the southwestern Sierra Madre Occidental, Mexico: The beginning of the Gulf of California rift: Geosphere, 9 (5), 1161-1200.

Ferrari, L., Orozco-Esquivel, T., Bryan, S.E., López-Martínez, M., Silva-Fragoso, A., 2017, Cenozoic magmatism and extensión in western Mexico: Linking the Sierra Madre Occidental silicic large igneous province and the Comondú Group with the Gulf of California rift: Earth-Science Reviews, 183, 115-152.

Flotte, N., Martinez, J., Rangin, C., Tardy, M., Husson, L., and Le Pichon, X., 2004, The Rio Grande Fault, a major mid-Tertiary left-Lateral shear zone: American Association of Petroleum Geologists, International Conference and Exhibition. 24, 280.

Franco-Rubio, M., 2007, Geología y paleomagnetismo de la porción centro-oriental del estado de chihuahua, México: Definición del lineamiento Delicias-Mulato: Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis Doctoral, 533 p.

Gray, G.G. and Lawton, F.T., 2011, New constraints on timing of Hidalgoan (Laramide) deformation in the Parras and La Popa basins, NE Mexico: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. 63 (2), 333-343.

Goetz, L.K., Dickerson, P.W., 1985, A Paleozoic transform margin in Arizona, New Mexico, west Texas and Mexico, in Dickerson, P.W., Muehlberger, W.R., (eds.), Structure and tectonics of TransPecos Texas: West Texas Geological Society, Publication, 85-81, 173-184.

Goldstein, R.H., Reynolds, T.J., 1994, Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: Society for Sedimentary Geology Short Course, 31, 199 pp.

Goldstein, R.H., 2003, Petrographic analysis of fluid inclusions. In: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D., (eds.), Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation: Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 32, 9–55.

Goldhammer, R.K., 1999, Mesozoic sequence stratigraphy and paleogeographic evolution of northeast Mexico, en Bartolini, C., Wilson, J.L., Lawton, T.F., (eds.), Mesozoic sedimentary and tectonic history of north-central Mexico: Society of America Special Paper, 340, 1-58.

González-Partida, E., Carrillo-Chavez, A., Grimmer, J.O.W, Pironon, J., 2002, Petroleum-rich fluid inclusions in fluorite, Purísima mine, Coahuila, México: Int. Geol. Rev., 44(8), 751-763.

González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Grimmer, J.O.W., Pironon, J., Mutterer, J., Levresse, G., 2003, Fluorite deposits at Encantada-Buenavista, Mexico: products of Mississippi Valley type processes: Ore Geology Reviews, 23, 107-124.

González-Partida, E., Camprubí, A., Canet, C., González-Sánchez., F., 2008, Físicoquímica de salmueras e hidrocarburos en cuencas petroleras y en depósitos minerales tipo Mississippi Valley y asociado Parte II: ejemplos de la cuenca de Sabinas y la cuenca del Sureste, México: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 60, 23-42.

González-Sánchez, F., Puente-Solís, R., González-Partida, E., Camprubí, A., 2007, Estratigrafía del Noreste de México y su relación con los yacimientos estratoligados de fluorita, barita, celestina y Zn-Pb: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 59(1), 43-62.

González-Sánchez, F., 2008, Caracterización y génesis de los yacimientos estrato-ligados de celestina, barita, fluorita y plomo-zinc del noreste de México: Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis Doctoral, 91p.

González-Sánchez, F., González-Partida, E., Canet, C., Atudorei, V., Alfonso, P., Morales-Puente, P., Cienfuegos-Alvarado, E., González-Ruiz, L., 2017, Geological setting and génesis of stratabound barite deposits at Múzquiz, Coahuila in northeastern Mexico: Ore Geology Reviews, 81, 1184-1192.

González-Partida, E., Camprubí, A., Pironon, J., Alfonso, P., Cienfuegos-Alvarado, E., Morales-Puente, P.A., Canet, C., González-Ruiz, L.E., Díaz-Carreño, E.H., 2017, Modelo de formación de los yacimientos estratoligados de Cu en lechos rojos de Las Vigas (Chihuahua, México): Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 69 No. 3, 611-635.

Giordano, T.H., Kharaka, Y.K., 1994, Organic Ligand distribution and speciation in sedimentary basin brines, diagenetic fluids and related ore solutions: Geological Society Special Publications, 78, 175-202.

Haenggi, W.T., 1966, Geology of El Cuervo área, northeastern Chihuahua, Mexico: University of Texas at Austin, Ph.D. dissertation, 403p.

Haenggi, W.T., 2001, Tectonic history of the Chihuahua Trough, Mexico and adjacent USA; Part I, the pre-Mesozoic setting: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 54(1), 28-66.

Haenggi, W.T., 2002, Tectonic history of the Chihuahua Trough, Mexico and adjacent USA, Part II: Mesozoic and Cenozoic: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 55(1), 38-94.

Heijlen, W., Muchez, P.H., Banks, D.A., Schneider, J., Kucha, H., Keppens, E., 2003, Carbonate-hosted Zn-Pb deposits in Upper Silesia, Poland: origin and evolution of mineralization fluids and constraints on genetic models: Economic Geology, 98, 911-32.

Heydari, E., Moore, C.H., 1989, Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi salt basin: Geology, 17, 1080-1084.

Heydari, E., 1997, Hydrotectonic models of burial diagenesis in platform carbonates based on formation water geochemistry in North American sedimentary Basins: Society of Economic Paleontologist and Mineralogist (SEPM), Special Publication, 57, 53-79.

Hill, R.T., Vaughan, T.W., 1898, The Lower Cretaceous Gryphaeas of the Texas región: United States Geological Survey Bulletin, 151, 1 – 66.

Hoefs, J., 2009, Stable isotope Geochemistry sixth edition. Germany: Springer Science & Business Media, 285 pp.

Hollister, L.S., Crawford, M.L., (Eds.): Fluid Inclusions: Applications to Petrology: Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, 6. 304.

Imlay, R.W., 1936, Evolution of the Coahuila Peninsula, Mexico. Part IV Geology of the Western part of the Sierra de Parras: Geological Society of America Bulletin, 47, 1091-1152.

Iriondo, A., 2001. Proterozoic Basaments and their Laramide Juxtaposition in NW Sonora, México. Colorado: University of Colorado (Ph D. Thesis), p 222.

Iriondo, A., González-Becerra, P.C., Cervantes-Corona, J.A., Solorio-Munguía, J.G., 2010, Tectónica de la Sierra Cuesta El Infierno y su posible relación con fallas reactivadas cerca del levantamiento de Plomosas, Chihuahua, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 27 (3), 389-411.

Jones, H.D., Kesler, S.E., Furman, F.C., Kyle, J.R., 1996, Sulfur isotope Geochemistry of Southern Appalachian Mississippi Valley-Type Deposits: Economic Geology, 91, 355-367.

Kesler, S.E., 1977, Geochemistry of Manto Fluorite Deposits, Northern Coahuila, Mexico: Economic Geology, 72, 204-218.

Kesler, S.E., and Jones, L.M., 1981, Sulfur and strontium isotopic geochemistry of celestite, barite and gypsum from the Mesozoic basins of northeastern Mexico: Chem. Geology, 31, 211-224.

Kesler, S.E., Jones, L.M., Ruiz, J., 1988, Strontium and Sulfur Isotope Geochemistry of the Galeana Barite District, Nuevo Leon, Mexico: Economic Geology, 83, 1907-1917.

Kesler, S.E., Vennemann, T.W., Frederickson, C., Breithaupt, A., Vazquez, R., Furman, F.C., 1997. Hydrogen and oxygen isotope evidence for origin of MVT-forming brines, Southern Appalachians: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 1513-1523.

Klimchouk, A.B., 2000, Disolution and conversions of gypsum and anhydrite *in* Spelogenesis: Evolution of karst aquifers, 160-168.

Kong, Z.G., Wu, Y., Liang, T., Zhang, F., Meng, X.Y., Lu, L., 20017, Sources of ore-forming material for Pb-Zn deposits in the Sichuan-Yunnan-Guizhou triangle area: Multiple constraints from C-H-O-S-Pb-Sr isotopic compositions: *Geological Journal*, 53, 159-177.

Krouse, H.R., Viau, C.A., Eliuk, L.S., Ueda, A., Halas, S., 1988, Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulfate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs: *Nature*, 333, 415–419.

Kucha, H., Czajka, K., 1984, Sulphide-carbonate relationships in the Upper Silesian Zn-Pb deposits (Mississippi Valley-type), Poland, and their genesis: *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, 93, 12-22.

Leach, D.L., Sangster, D.F., 1993, Mississippi Valley-Type lead-zinc ore deposits: *Geological Association of Canada, Special Paper 40*, p. 289-314.

Leach, D.L., Bradley, D., Lewchuk, M.T., Symons., D.T.A., de Marsily, G., Brannon, J., 2001, Mississippi Valley-Type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research: *Mineralium Deposita*, 36, 711-740.

Leach, D.L., Sangster, D.F., Kelley, K.D., Large, R.R., Garven, G., Allen, C.R., Gutzmer, J., and Walters, S., 2005, Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective: *Economic Geology 100th ANNIVERSARY VOLUME*, 561-608.

Leach, D.L., Taylor, R.D., 2009, Mississippi Valley-Type lead-zinc deposit model: *Geological Survey Open-File Report, 2009-1213*, 5.

Lehman, T.M., 1985, Stratigraphy, sedimentology, and paleontology of upper cretaceous (Campanian-Maastrichtian) sedimentary rocks in Trans-Pecos Texas: University of Texas, Ph.D. thesis, 300.

Levresse, G., González-Partida, E., Tritlla, J., Camprubí, A., Cienfuegos-Alvarado, E., Morales-Puente, P., 2003, Fluid origin of the worldclass, carbonate-hosted Las Cuevas fluorite deposit (San Luis Potosí, Mexico): *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79, 537-543.

Liang, J., Wang, H., 2008, Leaching process of germanium oxide dust: *Rare Metals*, 27(6), 555-559.

Liu, J.J., He, M.Q., Li, Z.M., Liu, Y.P., Li, C.Y., Zhang, Q., Yang, A.P., 2004, Oxygen and carbon isotopic geochemistry of Baiyangping silver-copper poly metallic ore concentration area in Lanping basin of Yunnan province and its significance: *Mineral Deposits*, 23 (1), 1-10.

Lohmann, K.C., 1987, Geochemical patterns of meteoric diagenesis systems and their application to studies of paleokarst, in James, N.P., Choquette, P.W., *Paleokarst*: New York, Springer-Verlag, 58-80.

Marco-Lozar, J.P., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., 2007, A new strategy for germanium adsorption on activated carbon by complex formation: *Carbon*, 45, 2519-2528.

Maxwell, R.A. Hazzard, R.T., 1967, Stratigraphy, in Maxwell, R.A., and others, *Geology of Big Bend National Park, Brewster County, Texas*: University of Texas-Austin: Bureau of Economic Geology Publication, 6711, 23-156.

McDowell, F.W., Mauger, R.L., 1994, K-Ar and U-Pb zircon chronology of Late Cretaceous and Tertiary magmatism in central Chihuahua State, Mexico: *Geological Society of America Bulletin*, 106, 118-132.

McKee, J.W., Jones, N.W., Anderson, T.H., 1988, Las Delicias basin; A record of late Paleozoic arc volcanism in northeastern Mexico: *Geology*, 16, 37-40.

Megaw, P.K.M., 2001, Technical report on the Tres Marias zinc/germanium Project. Internal Report War Eagle Mining Co., 33p.

Muehlberger, W.R., 1992, Tectonic Map of North America, Southeast Sheet: American Association of Petroleum Geologists, 1: 5,000,000.

Nahon, D., Merino, E., 1997, Pseudomorphic replacement in tropical weathering: evidence, geochemical consequences, and kinetic-rheological origin: *American Journal Science*, 207, 393-417.

Nelson, J.L., Paradis, S., Christensen, J., Gabites, J., 2002, Canadian Cordillera Mississippi Valley-type deposits: A case for Devonian-Mississippian back-arc hydrothermal origin: *Economic Geology*, 97, 1013-1036.

Ohmoto, H., 1972, Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits: *Economic Geology*, 67, 551–523.

Oliver, N.H.S., 1986, Fluids expelled tectonically from orogenic belts: their role in hydrocarbon migration and other geological phenomena: *Geology*, 14, 99-102.

Ostendorf, J., Henjes-Kunst, F., Schneider, J., Melcher, F., Gutzmer, J., 2017, Genesis of the Carbonate-Hosted Tres Marias Zn-Pb-(Ge) Deposit, Mexico: Constraints from Rb-Sr Sphalerite Geochronology and Pb Isotopes: *Economic Geology*, 112, 1075-1087.

Oviedo-Padrón, E.G., Aranda-Gómez, J.J., Chávez-Cabello, G., Molina-Garza, R.S.,

Paradis, S., Hannigan, P., and Dewing, K., 2007, Mississippi Valley-Type lead-zinc deposits *in* Goodfellow, W.D., Ed. Mineral deposits of Canada: A synthesis of major deposits-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods: Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication no. 5, 185-203.

Porkrovski, G.S., Schoott, J., 1998a, Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: Implications for the behavior of germanium

and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (9), 1631-1642.

Porkrovski, G.S., Schoott, J., 1998b, Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: Implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (21/22), 3413-3428.

Poole, F.G., Perry, W.J., Jr., Madrid, R.J., Amaya-Martínez, R., 2005, Tectonic synthesis of the Ouachita-Marathon-Sonora orogenic margin of southern Laurentia: Stratigraphic and structural implications for timing of deformational events and plate tectonic model: *Geological Society of America Special Paper*, 393, 543-596.

Puente-Solís, I.R., 2007, Distribución de los depósitos estratoligados de barita, celestina, fluorita y plomo-zinc en el noreste de México y ejemplo de los mantos de celestina de la Sierra del Venado, Coahuila: Tesis de maestría, Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Juriquilla, Querétaro, México.

Ramos-Rosique, A., 2004, Comportamiento de los fluidos en la Génesis de los mantos de celestina en la Sierra de Los Alamitos, Coahuila: Querétaro, México: Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Tesis de Licenciatura, p 54.

Ramos-Rosique, A., Villareal-Fuentes, J., González-Partida, E., Tritlla, J., Levresse, G., 2005, Los yacimientos estratoligados de celestina de El venado, El volcán en la Sierra Los Alamitos, Coahuila, México, in Corona-Esquivel, R., Gómez-Caballero, J.A. (eds.): XXVI Convención Nacional de Minería, AIMMGM, 99-104.

Reiss, A.G., Gavrieli, I., Rosenberg, Y.O., Reznic, I.J., Luttge, A., Emmanuel, S., Ganor, J., 2021, Gypsum Precipitation under saline conditions: Thermodynamics, Kinetics, Morphology, and Size Distribution: *Minerals*, 11, 141.

Reyes-Cortés, I.A., Potter, P.E., 1987, Interpretación sedimentológica de la Formación Falomir, en El Cerro de Carrizalillo, Chihuahua, México: Universidad

Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ingeniería; Sociedad Geológica Mexicana, Delegación Chihuahua, Gaceta Geológica, 1(1), 31-35.

Rodríguez-Carlos, G., Pérez-Román, O., 2009, Texto explicativo de la carta geológico-minera Manuel Benavides H13-d44-34, escala 1:50000, Estado de Chihuahua: Gerencia de Geología y Geoquímica, 82p.

Roedder, E., 1968, Noncolloidal origin of colloform textures in sphalerite ores: *Economic Geology*, 63, 451-471.

Roedder, E., 1984, Fluid inclusions. Review in *Mineralogy 12: Mineralogical Society of America*, 644 pp.

Rosman, J.R., Taylor, P.D., 1998, Isotopic compositions of the elements (technical report): commission on atomic weights and isotopic abundances: *Pure and Applied Chemistry*, 70, 217–235.

Rye, R.O., and Ohmoto, H, 1974, Sulfur and Carbon Isotopes and Ore Genesis: A Review: *Economic Geology*, 69, 826–842.

Salas, G.A., 1973, Geología de los depósitos de celestina en la Sierra de Paila, Coahuila: *Conv. Nac. Asoc. Ing. Minas, Metal., Geol. Mex.*, 10, 287-294.

Salvador, A., Westermann, G.E.G., Olóriz, F., Gordon, M.B., Gursky, H.J., 1992, Meso-America, *in* Westerman, G.E.G., (ed.), *The Jurassic of the Circum-Pacific: Cambridge University Press*, 93-121.

Saini-Eidukat, B., Melcherm F., Lodziak, J., 2009, Zinc-germanium ores of the Tres Marias mine, Chihuahua, Mexico: *Mineralium Deposita*, 44, 363-370.

Saini-Eidukat, B., Melcherm F., Gottlicher, J., Steininger, R., 2016, Chemical environment of unusually Ge- and Pb-rich willemite, Tres Marias mine, Mexico: *Minerals*, 6, 13.

Sangster, D.F., 1996, Mississippi Valley-type lead-zinc, *Geology of Canadian Mineral Deposit Types*, (ed.), Eckstrand, O.R., Sinclair, W.D., Thorpe, R.I.: Geological Survey of Canada, *Geology of Canada*, 8, 253-261.

Shanks III, W.C.P., 2014, Stable isotope geochemistry of mineral deposits, In: Scott, S.D., (Ed.), *Geochemistry of mineral deposits*, 2nd edition: Treatise on Geochemistry, 13, 59-85.

Santamaría-Orozco, D., Ortuño, A.F., Adatte, T., Ortíz, U.A., Riba, R.A., Franco, N.S., 1991, Evolución geodinámica de la Cuenca de Sabinas y sus implicaciones petroleras, Estado de Coahuila: Instituto Mexicano del Petróleo, internal report, 209p.

Serafeimidis, K., Anagnostou, G., 2014, The Solubilities and Thermodynamic Equilibrium of Anhydrite and Gypsum: *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 48 (1), 15-31.

Spirakis, C.S., Heyl, A.V., 1988, Possible effects of thermal degradation of organic matter on the carbonate paragenesis and fluorite precipitation in Mississippi Valley-type deposits: *Geology*, 16, 1117-1120.

Spirakis, C.S., Heyl, A.V., 1992, Organic matter (bitumen and other forms) as the key to localization of Mississippi Valley-Type Ores *In* Parnell, J., Kucha, H., Landais, P. (Eds.), *Bitumens in Ore Deposits*. Special Publication 6 of the SGA, Springer, 381-398.

Spirakis, C.S., Heyl, A.V., 1995, Evaluation of proposed precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type deposits: *Ore Geology Reviews*, 10, 1-17.

Savard, M.M., Chi, G., Sami, T., Williams-Jones, A.E., Leigh, K., 2000, Fluid inclusion and carbon, oxygen and strontium isotope study of the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb deposit, Canadian Arctic Archipelago: implications of ore genesis: *Mineralium Deposita*, 35, 495-510.

Sverjensky, D.A., 1981, The origin of a Mississippi Valley-type deposit in the Viburnum Trend, southeast Missouri: *Economic Geology*, 76, 1848-1872.

Sverjensky, D.A., 1984, Oil field brines as ore-forming solutions: *Economic Geology*, 79, 23-37.

Sverjensky, D.A., 1986, Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits: Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 14, 177-199.

Temple, A.K., and Grogan, R.M., 1963. Manto deposits of fluorspar, northern Coahuila, Mexico: Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 58, 1037-1053.

Torres, R., Ruiz, J., Patchett, P.J., Grajales, J.M., 1999, Permo-Triassic continental arc in eastern Mexico; Tectonic implications for reconstruction of southern North America, in Bartolini, C., Wilson, J.L., Lawton, T.F., (eds.), Mesozoic Sedimentary and tectonic history of North-Central Gulf of Mexico: Geological Society of America, Special Paper, 340, 191-196.

Tovar-Rodríguez, J.C., 1981, Provincias con posibilidades petroleras en el distrito de Chihuahua: Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros. XXXIII, 25-51.

Tritlla, J., Levresse, G., González-Partida, E., Corona-Esquivel, R., Martínez-Ramos, C., 2005, Metalogenia y Geoquímica de los fluidos asociados a los depósitos de tipo MVT (Mississippi Valley-Type deposit) en el centro y norte de México: XXVI Convención Nacional de Minería, Mexico DF, AIMMGM, 113-118.

Tritlla, J., Levresse, G., Corona-Esquivel, R., Banks, D., Lamadrid, H., Bourdet, J., 2006, Depósitos de Pb-Zn-Cu-Ba-F-Sr epigenéticos estratoligados en series sedimentarias en relación con salmueras de cuenca: depósitos de tipo "Mississippi Valley" (MVT) y similares en México: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 58 (1), 103-139.

Trudinger, P.A., Chambers, L.A., Smith, J.W., 1985, Low temperature sulphate reduction: biological versus abiological. Canadian Journal of Earth Sciences, 22(12), 1910–1918.

Van den Kerkhof, A.M., Hein, U.F., 2001, Fluid inclusion petrography, Lithos, 55, 27-47.

Vaughan, T.W., 1900, Reconnaissance in Rio Grande coal fields of Texas: United States Geological Survey Bulletin, 164, 73 – 88.

Veizer, J., Hoefs, J., 1976, The Nature of O^{18} / O^{16} and C^{13} / C^{12} secular trends in sedimentary carbonate rocks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 1387 – 1395.

Villarreal-Fuentes, J., 2007, Depósitos de Celestina en la zona de los alamos, Estado de Coahuila: un ejemplo de mineralización del tipo MVT: Centro de Geociencias, Campus Juriquilla, Universidad Nacional Autónoma de México, tesis de maestría, p 77.

Vivar, G., 1925, Informe preliminar sobre el estudio geológico petrolero de la región de Ojinaga, Estado de Chihuahua. Desp. De Exploraciones y Estudios Geológicos, Folletos de Divulgación, 16, 3 – 12.

Ward, C.A., 1977, Structural geology and tectonic history of Paleozoic rocks in the Sierra de Las Monillas, east-central Chihuahua, Mexico: Texas Christian University, M.S. thesis, 54 p.

Watanabe, K., 1987, Inclusion in flux-grown crystals of corundum: *Crystal Research and Technology*, 22(3), 345 – 355.

Wilkinson, J.J., 2001, Fluid Inclusions in hydrothermal ore deposits: *Lithos*, 55, 229-272.

Wilson, J.L., 1990, Basement structural control on Mesozoic carbonate facies in northeastern Mexico – a review: *Spec. Publs int. Ass Sediment.*, 9, 235 -255.

Yuan, B., Zhang, C., Yu, H., Yang, Y., Zhao, Y., Zhu, C., Ding, Q., Zhou, Y., Yang, J., Xu, Y., 2018, Element enrichment characteristics: Insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China: *Journal of Geochemical Exploration*, 186, 187-201.

Zheng, Y., Hoefs, J., 1993, Carbon and oxygen isotope covariations in hydrothermal calcites: theoretical modeling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in the Harz Mountains, Germany: *Mineralium Deposita*, 28,79-89.

Zhen-Wu, B.Y., Dideriksen, K., Olsson, J., Raahauge, P.J., Stipp, S.L.S, Oelkers, E.H., 2016, Experimental determination of barite dissolution and precipitation rates as a function of temperature and aqueous fluid composition: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 194, 193 – 210.

Zürcher, L., Ruiz, J., Barton, M.D., 2000, Paragenesis, elemental distribution and stable isotopes at the Peña Colorada iron skarn, Colima, México: *Economic Geology*, 96, 535-557.

ANEXOS

Anexo 1: Proyecto PAPIIT # IN100121 "Procesos diagenéticos e historia térmica de los mantos de carbón con potencial de gas (CBM) en la Cuenca de Sabinas: Sub-Cuencas Sabinas, Las Esperanzas y Saltillito-Lampacitos". Hoja 1 de 2.



Oficio DGAP/ 1340 /2020

Dr. Eduardo González Partida
Investigador
Centro de Geociencias en Juriquilla, Querétaro
P r e s e n t e

Estimado doctor González:

El Comité Técnico del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) ratificó la *aprobación* de su proyecto **IN100121** *Procesos diagenéticos e historia térmica de los mantos de carbón con potencial de gas (CBM) en la Cuenca de Sabinas: Sub-Cuencas Sabinas, Las Esperanzas y Saltillito-Lampacitos*, con base en el dictamen del Comité Evaluador del Área de las Ciencias Físico Matemáticas y de las Ingenierías.

Por lo anterior, deberá atender los siguientes puntos:

1. Consultar el dictamen adjunto;
2. Es indispensable que ingrese al sitio web institucional de la DGAPA dirección electrónica: <http://dgapa.unam.mx>, (> Ingreso al sistema GeDGAPA (servicios en línea), >> **FIRMA ELECTRÓNICA DE DOCUMENTOS**, >>> Firma Electrónica Universitaria (FEU) para firmar la carta compromiso y el presupuesto autorizado, con fecha y hora límite del **29 de octubre del presente año a las 24:00 horas**. Una vez firmado lo anterior, concluye el proceso, por lo que no es necesario entregar ningún documento en la DGAPA;
3. Le recomendamos leer cuidadosamente las observaciones anexas en su presupuesto.

Sin más por el momento, aprovecho para enviarle un saludo cordial.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 26 de octubre de 2020
El Director General


Dr. Carlos Trámburo de la Hoz

CAUECCUR



Anexo 2: Proyecto PAPIIT # IN100121 “Procesos diagénéticos e historia térmica de los mantos de carbón con potencial de gas (CBM) en la Cuenca de Sabinas: Sub-Cuencas Sabinas, Las Esperanzas y Saltillito-Lampacitos”. Hoja 2 de 2.

PROGRAMA DE APOYO A PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA PAPIIT

Clave: IN100121

Procesos diagénéticos e historia térmica de los mantos de carbón con potencial de gas (CBM) en la Cuenca de Sabinas: Sub-Cuencas Sabinas, Las Esperanzas y Saltillito-Lampacitos

Fundamentación del Comité Evaluador del Área de las Ciencias Físico Matemáticas y de las Ingenierías

La investigación tiene como objetivo entender los procesos diagénéticos y de evolución de la temperatura a la que fue sometida la sucesión sedimentaria que contiene mantos de carbón. Esto se realizará mediante estudios petrográficos del carbón, microtermometría de inclusiones fluidas y la reflectancia de la vitrinita, lo que les permitirá evaluar la temperatura de formación de gas metano. También proponen usar isótopos de carbono y oxígeno para interpretar el origen del carbón, y verificar temperatura obtenida con otros métodos. Además, las imágenes de microtomografía les aportarán datos petrofísicos que, junto con la información geológica, les ayudará a calcular volúmenes de almacenamiento de metano.

El investigador principal y los colaboradores internacionales son de alto nivel con probada capacidad científica y amplia experiencia en el tema de estudio. El proyecto ofrece formar recursos humanos a nivel maestría y licenciatura. El presupuesto solicitado es coherente con las actividades a realizar y los alcances del proyecto, aunque fue asignado a partidas no correspondientes, por lo cual se sugieren ajustes. La UNAM cuenta con los equipos de laboratorio principales para el proyecto, además también se utilizarán laboratorios de Francia y España y para los estudios isotópicos y de materia orgánica. Por lo anterior el comité evaluador recomienda aprobarlo.