

2005



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE GEOLOGÍA
POSTGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA



03095

ESTUDIO MINERALÓGICO, GEOQUÍMICO Y GEOCRONOLÓGICO
DE LOS YACIMIENTOS DE FLUORITA DE TAXCO (GUERRERO)
Y ZACUALPAN (EDO. DE MÉXICO)

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA
TERESA PI PUIG

DIRECTOR
YURI TARAN

MÉXICO D.F.

2005

PI PUIG, TERESA

P. Puig, T.

M347505

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: TERESA PIPIG

FECHA: 03 septiembre 2005

FIRMA: Teresa Pi

Pi, T. (2005). Estudio mineralógico, geoquímico y geocronológico de los yacimientos de fluorita de Taxco (Guerrero) y Zacualpan (Edo. de México). Tesis de Doctorado en Ciencias de la Tierra. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 420 pp.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a dos instituciones. La primera el *Posgrado de Ciencias de la Tierra de la UNAM* por haberme permitido entrar en su programa de doctorado y realizar esta tesis. La segunda la *Secretaría de Relaciones Exteriores (SRE)* por concederme la beca que durante casi tres años me permitió dedicarme a la realización de la misma.

En segundo lugar a los miembros del jurado – *Dr. Juan Pablo Bernal, Dr. Carles Canet, Dr. Gilles Levresse, Dr. Miguel Miranda, Dr. Raymundo Martínez, Dr. Joaquín Ruiz y Dr. Yuri Taran* – que tuvieron la paciencia de leer este texto y aportar sugerencias y correcciones al mismo. A todos ellos mil gracias.

Como agradecimientos personales quiero y debo empezar mostrando mi gratitud a *Jesús* por ser tan paciente y a la vez exigente conmigo. Sin él esta tesis no hubiera sido posible.

De manera muy especial y con mucho cariño al *Dr. Yuri Taran* por su confianza en mí, por su apoyo y su enseñanza. Solo él sabe como hacer fáciles las cosas más difíciles.

Con estima a la *Dra. Ofelia Morton* y a las *M. en C. Elizabeth Hernández y Galia González* por su ayuda en la digestión de muestras de fluorita y en la realización de análisis mediante ICP-MS.

A la *Dra. Pura Alfonso* de la Universitat de Barcelona por su paciencia con mis inclusiones fluidas. Con ella he aprendido mucho sobre el tema.

Al *Dr. Boris Pokrovsky* de Moscú, y a los *M. en C. Pedro Morales y Edith Cienfuegos* por la realización de los análisis de isótopos estables.

A las *M. en C. Gabriela Solís y Maria del Sol Hernández* y al *Dr. Juan Julio Contreras* por su eficaz ayuda en todo lo referente a los análisis isotópicos Rb/Sr y Sm/Nd.

A la *Dra. Margarita Reyes* por su dedicación y empeño en la realización de los análisis de microsonda de mis diminutos cristales de uraninita.

A la *M. en C. Leticia Alba* y a la *Dra. Elena Centeno* por cederme algunas muestras de rocas volcánicas y metamórficas para realizar mediciones de flúor. A esta última quiero agradecerle también sus lecciones sobre geología regional del terreno Guerrero.

A los *Químicos Paty Girón y Rufino Lozano* por los análisis de fluorescencia de rayos X.

A la *M. en C. Barbara Martiny* por las numerosas veces que ha revisado mis textos en inglés.

Al *Químico Anastasio Lozano* por su ayuda en la medición de flúor mediante electrodos selectivos de iones.

Al *Dr. Guillermo Espinosa* y al *M. en C. José Ignacio Golzarri* por introducirme en el apasionante mundo de la autoradiografía.

Al *Sr. Diego Aparicio* por la elaboración de las láminas delgadas.

Al personal de cómputo (*Rosario, Francisco y Benjamín*) y a las secretarías del posgrado (*Gloria, Luisa y Maru*) por estar ahí cuando uno los necesita.

También y de forma muy especial deseo expresar mi agradecimiento a mi familia, a la familia de Jesús y a mis amigos por apoyarme desde tan lejos.

Finalmente y con infinita ternura a *Oriol, Mireia y Arnau*, sin duda, las personitas que más paciencia han tenido conmigo ya que han oído hablar de esta tesis desde el día en que nacieron o incluso antes.

ÍNDICE GENERAL

Resumen.....	iii
Abstract	vi
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Metodología	19
Capítulo 3. Geología regional	31
Capítulo 4. Estudio geológico de las mineralizaciones de fluorita. Geoquímica del encajante y de las alteraciones	43
Capítulo 5. Paragénesis mineral.....	65
Capítulo 6. Geoquímica de lantánidos	83
Capítulo 7. Inclusiones fluidas.....	115
Capítulo 8. Geoquímica de isótopos estables	139
Capítulo 9. Geoquímica de isótopos radiogénicos.....	155
Capítulo 10. Autoradiografía y caracterización geoquímica de la uraninita	169
Capítulo 11. Datación (U-Th)/He de la fluorita.....	183
Capítulo 12. Discusión	207
Capítulo 13. Conclusiones	237
Bibliografía	243

ANEXOS

Anexo A

A1. Propiedades físicas más importantes de la fluorita	A3
A2. Aplicaciones de la fluorita en diferentes campos de la industria	A4
A3. La producción de fluorita en México	A5
A4. El color de la fluorita	A10

Anexo B

B1. Tabla descriptiva e informativa de las muestras utilizadas	B1
B2. Análisis mineralógico mediante Difracción de Rayos X (DRX)	B17
B3. Análisis de lantánidos y elementos traza mediante ICP-MS	B21
B4. Análisis micrométrico de inclusiones fluidas	B35
B5. Análisis de microsonda electrónica	B41

Anexo C

C1. Comparación entre los depósitos de fluorita de los distritos mineros de Taxco y Zacualpan	C1
C2. Comparación entre los depósitos de fluorita de los distritos mineros de Taxco y Las Cuevas	C9
C3. Comparación entre los depósitos de fluorita estudiados en el sur de México y los denominados “Mississippi Valley Type” o MVT	C15

Anexo D

D. Material fotográfico sobre texturas y paragénesis mineral	D1
--	----

RESUMEN

Este trabajo se centra en el estudio, mineralógico, geoquímico y geocronológico de las principales mineralizaciones de fluorita del sur de México (distritos mineros de Taxco y Zacualpan). Se ha intentado determinar la naturaleza de estos depósitos, caracterizar su génesis, así como establecer su relación espacial y temporal con los procesos volcánicos y tectónicos de la zona, perteneciente a la provincia geológica de la Sierra Madre del Sur.

En el caso del distrito minero de Taxco los yacimientos se encuentran siempre próximos al contacto entre rocas metamórficas del Mesozoico (Esquisto Taxco), carbonatos cretácicos (Fm. Morelos) y rocas volcánicas del Eoceno-Oligoceno (Fm. Tenería, Fm. San Gregorio, Fm. Acamixtla). Los yacimientos del distrito de Zacualpan se encajan en formaciones metavolcánicas y metasedimentarias del Mesozoico. Estos depósitos de fluorita no presentan deformación dúctil, a menudo están asociados a zonas falladas y que todos ellos se formaron a poca profundidad.

El estudio de estos yacimientos se inició con el trabajo de campo durante el cual se muestrearon las mineralizaciones más representativas de estos dos distritos mineros.

Para la caracterización mineralógica se empleó principalmente microscopía óptica de reflexión y refracción, microscopía α -(microsonda y microscopio)- electrónica, alfa-autoradiografía y difracción de rayos X.

Los métodos geoquímicos utilizados son: la fluorescencia de rayos X, análisis de lantánidos y elementos traza mediante ICP-MS, microtermometría de inclusiones fluidas, análisis de flúor mediante electrodos selectivos de iones, análisis de isótopos estables (C, O, S), análisis de isótopos radiogénicos (Rb/Sr, Sm/Nd) y datación (U-Th)/He y K/Ar de algunas mineralizaciones.

En general los yacimientos estudiados son casi monominerales de fluorita, presentan diferentes morfologías y una paragénesis mineral bastante simple.

Como minerales principales tienen fluorita-cuarzo \pm calcita \pm barita. En el distrito de Taxco los minerales accesorios más abundantes son: uraninita, pirita, marcasita, realgar, hematita, dolomita, óxidos de Mn, celestita y caolinita. En el distrito minero de Zacualpan como minerales accesorios predominan: pirita, óxidos de hierro del grupo de la hematita, galena, esfalerita y calcopirita.

El color de la fluorita es muy variable y sólo en algunos casos se han podido establecer las causas de dicha variabilidad cromática. De forma general no existe correlación entre el color y el contenido de lantánidos y las bandas de diferente color de una misma muestra pueden tener o no concentraciones iguales de lantánidos. En algunos casos el color rojo-anaranjado se debe a la presencia de inclusiones de óxidos de hierro de tipo hematita y el color marrón-gris a la presencia de inclusiones sólidas de materia orgánica y/o óxidos de manganeso, similares a las que se encuentran en carbonatos de color oscuro.

La fluorita azul-violeta del distrito minero de Taxco debe su color a la presencia de Ca coloidal. Este se ha formado por la destrucción de la estructura cristalina de la fluorita causada por desintegración radioactiva de núcleos de U que se encuentran dentro de la estructura de la fluorita o como inclusiones de uraninita. La distribución de uranio y torio en fluorita se ha determinado utilizando el método de la alfa-autoradiografía mediante un detector orgánico CR-39. Las imágenes obtenidas se han utilizado para localizar muestras favorables para datación (U-Th)/He.

En las mineralizaciones del distrito minero de Taxco diferenciamos a nivel textural dos grandes grupos de fluorita definidas como fluorita temprana o F1 y fluorita tardía o F2. La fluorita temprana reemplaza al carbonato del encajante (Fm Morelos) y es en general masiva, bandeada o botroidal. La fluorita tardía se presenta principalmente con texturas nodulares, rellenando cavidades, en clastos y cemento de brechas y formando capas de sobrecrecimiento externo. Esta gran variedad textural en un mismo depósito nos

sugiere que este no se formó únicamente por un proceso si no por superposición de múltiples procesos de diferente índole (fallamiento, brechificación, magmatismo, reemplazamiento, disolución). En el caso de los yacimientos de fluorita de Zacualpan las variaciones texturales son mínimas. La fluorita se presenta en general como cristales idiomórficos blancos, incoloros o verdes y no podemos establecer ninguna secuencia paragenética ni sucesión temporal en base a las texturas.

En conjunto las fluoritas son pobres en lantánidos si las comparamos con las rocas volcánicas encajantes. Las concentraciones más elevadas se observan en las fluoritas asociadas a rocas magmáticas o metamórficas. Las fluoritas encajadas en carbonato presentan concentraciones bajas o muy bajas en lantánidos.

Por otra parte se ha descubierto que los patrones de lantánidos en cristales de fluorita asociada a sulfuros difieren de los de la fluorita no asociada a estos minerales por lo que consideramos que esta información podría ser utilizada a futuro con fines de exploración.

En el caso del distrito minero de Taxco la fluorita temprana (F1), es siempre más pobre en lantánidos y más rica en Sr que la fluorita tardía (F2) y se asocia genéticamente al reemplazo del carbonato (Fm. Morelos) Cretácico. Los estadios más tardíos se relacionan con fluidos de menor temperatura, más oxidantes, pobres en Sr y más ricos en lantánidos. Muchas muestras de fluorita presentan anomalías negativas de Eu, sin embargo, algunas fluoritas tempranas, ricas en uranio y materia orgánica (F1a), presentan anomalías positivas de este elemento ya que se formaron en condiciones más reductoras

La microtermometría de inclusiones fluidas en fluorita y calcita nos indica que los fluidos asociados a las mineralizaciones eran de temperatura moderada (130-200°C) y de baja salinidad (0-7.5 wt% eq. NaCl). Los valores más altos y homogéneos se han obtenido para los depósitos del distrito minero de Zacualpan.

En el distrito de Taxco los valores del $\delta^{13}\text{C}$ en calcita varían de 0 a -7‰ (V-PDB) y los del $\delta^{18}\text{O}$ en calcita y cuarzo de 12 a 23‰ (V-SMOW). Las diferencias del $\delta^{18}\text{O}$ entre calcita y cuarzo de

vetas primarias, corresponde a un equilibrio isotópico a 150°C en concordancia con los datos obtenidos de la microtermometría de inclusiones fluidas. Los valores del $\delta^{34}\text{S}$ en barita (4.2‰) evidencian que dicho mineral se formó por oxidación de sulfuro (pirita y marcasita).

De todos los datos isotópicos, y considerando equilibrio entre las fases, se deduce, que la precipitación de la fluorita del distrito minero de Taxco se produjo a partir de un fluido con una composición isotópica de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) calculada entre +3 y +5‰.

La sistemática de isótopos de Sr y Nd sugiere que la fluorita precipitó a partir de un fluido que interacciona con diferentes fuentes en diferente proporción.

Las fluoritas de La Azul se caracterizan por presentar valores uniformes de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en un rango de 0.7074 a 0.7081 y valores de ϵ_{Nd} entre -5 y -1. F1 está enriquecida en Sr y empobrecida en Sm y Nd respecto a F2. Las relaciones de Sr de la fluorita siempre son superiores a las de la roca volcánica y del carbonato por lo que debemos sugerir la presencia de un componente más radiogénico (Esquistos Taxco o basamento) en la génesis de las mismas.

Para los depósitos de Zacualpan se obtiene por microtermometría de inclusiones fluidas valores más altos y homogéneos de temperatura y más bajos y homogéneos de salinidad que los descritos para el distrito minero de Taxco. La relación isotópica de Sr es más elevada y los valores de ϵ_{Nd} más bajos para la fluorita de este distrito. Estos datos sugieren un mayor contribución de material cortical en los depósitos de fluorita de esta zona.

En todas las fluoritas estudiadas se ha observado que la concentración en Sm y Nd es muy baja y que la relación Sm/Nd en la fluorita es poco variable. Esto conjuntamente con la dispersión observada en los valores $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ hace imposible fechar la fluorita de estos depósitos mediante este método.

Para los depósitos de fluorita del distrito minero de Taxco se han podido fechar directamente mediante el método (U-Th)/He unas 30 muestras de fluorita. Es la primera vez que se utiliza este geocronómetro para fechar fluorita

rica en uranio. Los patrones de lantánidos y sus concentraciones dependen de la edad (U-Th)/He, lo que nos permite establecer los diferentes estadios de mineralización.

Las edades (U-Th)/He de la fluorita temprana o F1, se sitúan en un rango bastante limitado, entre 30 y 34 Ma. Estas edades concuerdan perfectamente con las del volcanismo en esta área, con la edad K-Ar en sericita (30 ± 1 Ma) y con las edades publicadas de yacimientos epitermales del Sur de México. Interpretamos dicha edad como la edad de precipitación de fluorita temprana asociada mayoritariamente al reemplazo de carbonatos.

El segundo episodio de mineralización (F2a) se fechó en aproximadamente 17 Ma. En este episodio precipitan fluoritas con altos contenidos en lantánidos que relacionamos con la entrada de nuevos fluidos en el sistema.

Finalmente en el tercer episodio (F2b), fechado entre 5 y 15 Ma, precipitan fluoritas con contenidos intermedios en lantánidos y con texturas claramente secundarias. Se relacionan con la remobilización y reprecipitación de la fluorita preexistente.

No ha sido posible aplicar este método de datación en los depósitos de fluorita del distrito minero de Zacualpan por ser estas fluoritas muy pobres en uranio y torio ($< 1 \mu\text{g/g}$).

Por lo que respecta a su clasificación genética los depósitos de los distritos mineros de Taxco y Zacualpan son de tipo epigenético e hidrotermal (soluciones acuosas con temperatura inferior a 250°C).

En el distrito de Taxco se encajan en carbonatos (reemplazo) pero están siempre asociados a rocas volcánicas del terciario. En el caso del distrito Zacualpan no se hace evidente la relación directa de los depósitos con el volcanismo, ni existe un proceso de reemplazo de carbonato.

Observamos una coincidencia muy importante entre las características geológicas, geoquímicas y geocronológicas de los depósitos de fluorita del distrito minero de Taxco y los depósitos de fluorita del distrito minero Las Cuevas (Ruiz 1983) que nos sugiere que existe una "continuidad" entre ambos grupos de depósitos a ambos lados del Cinturón Volcánico Mexicano.

ABSTRACT

A comprehensive (mineralogical-geochemical-geochronological) study of fluorite deposits in southern Mexico is presented. It includes petrography and mineralogy, of fluid inclusion microthermometry, stable and radiogenic isotope analyses, REE geochemistry and (U-Th)/He geochronology.

The deposits are found in different geologic environments and are characterized by a simple mineral paragenesis. The main mineral assemblage is represented by fluorite, quartz, calcite and barite. The most common accessory minerals are uraninite, pyrite, marcasite, realgar, hematite, Mn oxides, celestite and kaolinite

The lanthanides analysis is used to distinguish different generations of fluorite and to establish a correlation between mineralization and the wall rock origin. The Sr-Nd isotopic systematics of fluorite suggests a mixed source for the ore-forming fluid.

In the Taxco mining district the different stages of mineralization were determined using a

correlation of REE patterns and their concentrations in fluorite with the absolute age of the ore-forming events estimated from (U-Th)/He ratios in fluorite. The early fluorite (F1), with high Sr and low REE content precipitated by replacement of Cretaceous limestone from a reduced hydrothermal fluid associated with Eocene-Oligocene rhyolitic intrusions at $T \sim 150^{\circ}\text{-}200^{\circ}\text{C}$. The later stages (F2a, F2b) are characterized by more oxidized fluid at lower temperatures, higher concentrations of REE and lower Sr contents.

The main implication of this work is the feasibility of (U-Th)/He dating of fluorite and the recognition of different mineralizing events. These results, together with mineralogical data, fluid inclusions study, stable and radiogenic isotope analyses and thermodynamic modeling, were used to develop a genetic model for the fluorite deposits in southern Mexico.

We believe that such a combined approach would be useful for studies of other metallic and non-metallic hydrothermal ore deposits.

CAPÍTULO 1. Introducción

1.1. Prefacio.....	3
1.1.1. Objetivos generales.....	3
1.1.2. Objetivos específicos.....	3
1.1.3. Sinopsis.....	4
1.2. Antecedentes: Estudios sobre yacimientos de fluorita o con fluorita en el mundo	4
1.3. Tipos de yacimientos de fluorita.....	6
1.3.1. Vetas fisurales.....	8
1.3.2. Reemplazo estratiforme de carbonatos	8
1.3.3. Reemplazo de carbonatos en contactos con cuerpos ígneos.....	8
1.3.4. Stockworks y rellenos	8
1.3.5. En complejos alcalinos y de carbonatitas.....	8
1.3.6. Concentraciones residuales a partir de alteración de depósitos primarios	8
1.3.7. Ganga en depósitos de minerales base.....	8
1.3.8. Chimeneas brechoides.....	9
1.3.9. Relleno de cavidades.....	9
1.3.10. Pegmatitas y granitoides.....	9
1.3.11. Volcanosedimentarios asociados a sedimentos lacustres.....	9
1.4. Origen del flúor y precipitación de fluorita.....	10
1.4.1. El comportamiento geoquímico del flúor.....	10
1.4.2. ¿Dónde se encuentra el flúor?.....	10
1.4.3. Comportamiento del flúor en los procesos magmáticos	11
1.4.4. Solubilidad del flúor en el magma.....	12
1.4.5. Solubilidad de la fluorita en soluciones hidrotermales	12
1.4.6. Precipitación de fluorita	14
1.4.7. Utilización petrogenética del flúor.....	14
1.5. Los depósitos de fluorita en México	15

Índice de Figuras

Figura 1.1. Ciclo geoquímico del flúor.....	10
Figura 1.2. Solubilidad de la fluorita en función de la temperatura, presión y concentración de NaCl.....	13
Figura 1.3. Solubilidad de la fluorita en el sistema $\text{CaF}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ en soluciones con contenido en NaCl constante.....	13
Figura 1.4. Situación geográfica de los principales yacimientos de fluorita de México.....	15
Figura 1.5. Distribución geológica de los yacimientos de fluorita más importantes de México.....	16

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Asociaciones de fluorita a diferentes tipos petrológicos.....	9
---	---

1.1. Prefacio

México ha sido durante muchos años uno de los principales productores mundiales de fluorita (CaF_2), ya que en su territorio se encuentran algunos de los mayores yacimientos conocidos de este mineral. Los distritos de fluorita más importantes (Las Cuevas, Buenavista-La Encantada) están situados al norte del Eje Neovolcánico (Ruiz 1983; Partida et al. 2002, 2003).

Con excepción de algunas recopilaciones generales (Fernández-González 1956) y diversos estudios puntuales (Foshag et al. 1946; Santamaría-Díaz 1992) los yacimientos de fluorita situados al Sur de la Faja Volcánica no han sido hasta el momento bien caracterizados y, a pesar de que son de menor tamaño que los del norte, son abundantes.

He realizado un estudio para caracterizar algunos de los yacimientos de fluorita de los distritos mineros del Sur de México con el fin de deducir su origen y su posible relación con los procesos volcánicos y tectónicos de la zona. Se trata de depósitos encajados en litologías diversas y con diferentes morfologías, situados siempre al Sur del Eje Neovolcánico.

1.1.1. Objetivos generales

México es un país que por sus características geológicas posee importantes yacimientos minerales. Cualquier estudio que aporte datos novedosos sobre este tema puede considerarse de interés nacional.

El presente trabajo se centro en el estudio de algunos de los yacimientos de fluorita más importantes del sur de México. El tema es interesante por tratarse de yacimientos que no habían sido caracterizados anteriormente a pesar de ser México uno de los principales productores mundiales de fluorita.

Se optó por realizar un estudio integral de estos depósitos evitando que fuera un trabajo únicamente descriptivo. Se planteó hacer un modelo exhaustivo de estos depósitos de fluorita y conocer como se emplazaron, cuales eran las fuentes de calor, de los fluidos y de los elementos,

y poder determinar el mecanismo de precipitación y el tiempo que duró el sistema hidrotermal.

Mediante isótopos estables, isótopos radiogénicos y geoquímica de lantánidos se investigó la fuente de los elementos, y mediante microtermometría de las inclusiones fluidas las condiciones físico-químicas de formación.

Encontrar nuevos sistemas de datación para minerales poco usados en geocronología [(U-Th)/He en fluorita] y la utilización simultánea de diferentes geocronómetros han sido elementos clave de la tesis.

La correlación entre contenidos y patrones de lantánidos con las edades (U-Th)/He en fluorita nos obligan a replantearnos el significado del término “edad del depósito” y algunos modelos establecidos sobre la formación de yacimientos minerales.

1.1.2. Objetivos específicos

Los objetivos concretos que se han intentado cumplir en la realización del trabajo de investigación son a grandes rasgos los que a continuación se mencionan:

1. Estudiar las principales mineralizaciones y la roca encajante asociada a cada una de ellas.
2. Caracterizar la paragénesis mineral de los depósitos de fluorita.
3. Caracterizar mediante geoquímica de lantánidos la fluorita de diferentes yacimientos.
4. Establecer, mediante técnicas isotópicas (isótopos estables y radiogénicos) y microtermometría de inclusiones fluidas la naturaleza y el origen de los fluidos asociados a los procesos de mineralización.
5. Datación de los depósitos para poder establecer su relación temporal con los procesos magmáticos y tectónicos de la zona.
6. Obtener un modelo conceptual y clasificar los depósitos.
7. Comparar los resultados obtenidos en los diferentes depósitos estudiados con los resultados obtenidos por otros autores en el estudio de otros yacimientos de fluorita.

1.1.3. Sinopsis

En el capítulo I se introduce el tema de tesis, se hace una revisión bibliográfica de los principales estudios sobre yacimientos de fluorita, se describe brevemente el ciclo del flúor, los diferentes tipos de yacimientos de fluorita que se conocen y la distribución de los depósitos de este mineral en México.

En el capítulo II se explica de forma resumida la metodología y los equipos utilizados para realizar los diferentes tipos de análisis.

En el capítulo III se detalla el marco geológico de las principales mineralizaciones de fluorita del sur de México.

En el capítulo IV se describen los depósitos estudiados y se incluye una descripción de la geoquímica del encajante y de las mineralizaciones.

Dada la amplísima variedad textural que se ha observado en estos depósitos en el capítulo V sobre paragénesis mineral se ha incluido material fotográfico que considero puede ser de interés para el estudio de depósitos con características similares (Anexo D1).

La geoquímica de lantánidos en fluorita y sus posibles aplicaciones se describen de forma detallada en el capítulo VI.

Los datos petrográficos y microtermométricos de inclusiones fluidas se detallan en el capítulo VII.

En los capítulos VIII y IX se presentan los datos de isótopos estables (O, C, S) y radiogénicos (Rb-Sr, Sm-Nd y K-Ar) respectivamente.

En el capítulo X se presenta la distribución del uranio en la fluorita mediante autoradiografía alfa y la caracterización geoquímica de la uraninita mediante microsonda electrónica.

Los resultados obtenidos de la datación de fluorita por el método (U-Th)/He se detallan en el capítulo XI.

Ya como capítulos finales, incluyo un apartado de discusión (capítulo XII) y las conclusiones del trabajo de investigación (capítulo XIII).

En los anexos A se tratan diferentes aspectos de recopilación bibliográfica como son: propiedades físicas de la fluorita (anexo A-I),

resumen sobre las aplicaciones de este mineral en diferentes campos de la industria (anexo A-II) y evolución del mercado mexicano de este producto durante el siglo veinte (anexo A-III).

A continuación incluyo los anexos B donde se presentan diferentes datos de las muestras analizadas (tabla descriptiva de las muestras, análisis de lantánidos, etc) y los anexos C en que de forma sistemática se establece una comparación entre los depósitos de fluorita de los distritos mineros de Taxco y Zacualpan, entre los de Taxco y Las Cuevas, y de forma más genérica entre los depósitos estudiados y los depósitos denominados "Mississippi Valley Type" o MVT. Finalmente, el anexo D contiene una selección de fotografías de las texturas observadas al microscopio.

Los aspectos más innovadores de este estudio son en primer lugar la caracterización detallada de estos yacimientos mediante la utilización conjunta de diferentes métodos de análisis (inclusiones fluidas, lantánidos, isótopos) y, en segundo lugar, su datación mediante el método (U-Th)/He. Estas dataciones son las primeras que se realizan a nivel mundial en fluorita, pero la metodología utilizada podría aplicarse a otros yacimientos con fluorita de México o del mundo. Por este motivo en el capítulo XI describo de forma detallada la instrumentación y el procedimiento analítico utilizado, así como los fundamentos del método (U-Th)/He que hasta el momento nunca se había utilizado en México.

1.2. Antecedentes: Estudios sobre yacimientos de fluorita o con fluorita en el mundo

La fluorita puede encontrarse en diferentes tipos de yacimientos (MVT, hidrotermales, magmáticos, ...) y asociada a diferentes litologías (carbonatitas, rocas magmáticas y volcánicas de naturaleza alcalina, granitoides, pegmatitas...).

El número de estudios realizados en o sobre yacimientos de fluorita en el mundo es enorme. En el presente apartado he intentado recopilar de forma un poco enciclopédica un gran número de ellos y clasificarlos según la temática. Sin embargo, en cada capítulo de la tesis se introduce

una revisión crítica de los artículos seleccionados como más importantes o controvertidos.

Para poder establecer una comparación con los datos que he obtenido en el estudio de algunos yacimientos de fluorita del sur de México solo haré referencia a los artículos que considero más importantes sobre yacimientos de fluorita o de yacimientos en que dicho mineral es un componente mayoritario, haciendo mención en cada caso, de la metodología empleada para llevar a término el estudio.

Los primeros estudios consultados son de tipo descriptivo y de recopilación de información de yacimientos de fluorita (Van Alstine 1944; Peters 1958; Gillerman, 1947; Van Alstine 1960; Jolly y Heyl 1964; Sawkins 1966; Heyl 1968; Shcheglov 1982; Beziat et al. 1982; Thibiéroz 1982; Magliola-Mundet 1989; Pickard 1974; Grogan et al. 1974; Canals y Ayora 1988; North y DeMark 1989; Harben y Bates 1990; Hora 1996; Lkhamsuren y Hamasaki 1998).

Muchos de estos artículos se refieren a depósitos del continente americano y se basan principalmente en estudios de detalle de las mineralizaciones (estructura, mineralogía, leyes, reservas).

El segundo grupo de artículos sería el de los trabajos que incluyen diferentes técnicas de análisis para determinar el origen de los fluidos asociados a las mineralizaciones de fluorita.

Hasta el momento las técnicas más utilizadas para caracterizar los depósitos de o con fluorita son: a) la petrografía, microtermometría y estudio composicional de inclusiones fluidas, b) la geoquímica de lantánidos y c) la geoquímica isotópica. Algunos autores han utilizado únicamente una de estas metodologías pero es frecuente la utilización conjunta de varias de ellas (Hein et al. 1990).

Desde hace años los datos de inclusiones fluidas en fluorita han sido utilizados regularmente por diferentes autores (Deloule 1982; Deloule y Bourrat 1982; Belkin et al. 1984; Spry et al. 1990; Tornos et al. 1991; Ronchi et al. 1995; Soussi et al. 1997; Partida et al. 2002, 2003; Levresse et al. 2003) para caracterizar los fluidos asociados a las mineralizaciones de fluorita pero solo en algunos casos disponemos de los datos

composicionales de las inclusiones. Así por ejemplo en un trabajo de Souissi et al. (1997) se incluyen análisis de las concentraciones de diferentes iones determinados en diferentes tipos de inclusiones de fluorita. En un artículo de Piperov et al. (1979) análisis de volátiles en general, en los de Stuart y Turner (1992) y Böhlke e Irvin (1992) encontramos análisis de los gases nobles atrapados en las inclusiones de fluorita de diferentes yacimientos y en los de Kranz (1969) y Moser et al. (1992) la caracterización de los componentes orgánicos de las inclusiones gaseosas de fluorita. Sin embargo, muchos de los artículos publicados recientemente sobre fluorita incluyen además de los datos de inclusiones otros datos analíticos como son los análisis de lantánidos y de isótopos estables.

El trabajo realizado por Richardson y Pinckney (1984) debe ser considerado como uno de los artículos de referencia dado que los autores realizan por primera vez y de forma muy precisa una reconstrucción de la evolución térmica y química de los fluidos en el distrito minero de Cave-in Rock (Illinois) en base a datos de mineralogía, paragénesis y un estudio muy detallado de inclusiones fluidas.

También he consultado algunos estudios sobre diferentes aspectos teóricos o experimentales que son importantes a tomar en cuenta en el estudio analítico y en el proceso de interpretación de los datos obtenidos del estudio de inclusiones fluidas en fluorita (Wickman y Khattab 1972; Bodnar y Bethke 1984; Guilhaumou y Dahan 1987).

Muchos estudios de lantánidos y elementos traza en fluorita se han realizado para establecer si las fluoritas de diferente origen presentan contenidos diferentes en lantánidos (Lyakhovich 1962; Baranov 1966; Ganzeyev y Sotskov 1976; Marchand et al. 1976; Bellanca et al. 1981; Chatagnon y Galland 1982; Chatagnon y Meary 1982; Hubert et al. 1982; Ganzeyev et al. 1983; Rankin et al. 1990; Bastos Neto 1991; Krupenin et al. 1999; Sasmaz et al. 2001) y más puntualmente para determinar si se podía establecer con estos estudios la causa de la gran variabilidad cromática de este mineral (Golbert 1963; Naldret et al. 1987).

Diferentes autores (Grappin et al. 1979; Eppinger y Closs 1990; Hill et al. 2000) han utilizado la geoquímica de los lantánidos como indicadora del origen de los fluidos asociados a estas mineralizaciones, para discriminar entre fluoritas de diferentes yacimientos (Möller et al. 1976; Möller y Morteani 1983; Constantopoulus 1988; Williams-Jones et al. 2000; Kupriyanova et al. 2002) y para establecer la relación de los yacimientos con el encajante. Eppinger y Closs (1990) sugieren que la geoquímica de elementos traza en fluorita varía según el tipo de depósito en que se encuentra, de forma que dicha información puede ser usada como herramienta de exploración.

Para estudiar las variaciones puntuales en la composición de lantánidos en una muestra de fluorita actualmente se están aplicando nuevas técnicas como la ablación por láser y medición mediante ICP-MS (Gagnon et al. 2003).

Deseo mencionar que un aspecto que dificulta la interpretación de los datos de lantánidos en fluorita es que existen pocos estudios experimentales de su distribución en este mineral (Cullers et al. 1973; Morgan y Wandless 1980; Fayziyev 1989; Worl 1990; Bau 1996).

De forma paralela, los estudios de isótopos radiogénicos se han convertido en una herramienta importante en la caracterización de los yacimientos de fluorita y más puntualmente han sido utilizados para la datación de los mismos. Así por ejemplo, los isótopos de Sr en fluorita se han utilizado para determinar la fuente de Sr y Ca en este mineral y para datarlo indirectamente en base a su relación isotópica con el encajante (Reesman 1968, Ruiz et al. 1984, 1988, Barbieri et al. 1987, Richardson et al. 1990, Canals y Cardellach 1993, Subías et al. 1998, Canals et al. 1999, Schneider et al. 2003). Recientemente, se han podido realizar mediciones isotópicas de Sm/Nd en fluorita (Ronchi et al. 1993, Kent et al. 1995, Nägler et al. 1995) y en algunos casos datar por este método yacimientos de fluorita (Halliday et al. 1990, Chesley et al. 1991, 1994 y Galindo et al. 1997). En algunos artículos se utilizan a la vez datos isotópicos de Sr, Nd y Pb (Simonetti y Bell 1995, Bau et al. 2003).

Solo en algunas publicaciones relacionadas con yacimientos de fluorita (Jebrak et al. 1985; Alderton y Harmon 1991; Munoz et al. 1999; Andrade et al. 1999) se presentan datos de isótopos estables (C, O, S) del encajante para establecer la naturaleza y el origen de los fluidos asociados a las mineralizaciones.

En diferentes casos (Strong et al. 1984; Constantopoulus 1988; Hill et al. 2000) se ha podido descifrar la génesis de los depósitos de fluorita en base a la utilización conjunta de datos de inclusiones fluidas, isótopos estables y geoquímica de lantánidos.

Algunos estudios que abordan otros aspectos interesantes de la génesis de yacimientos de fluorita son los de Möller (1980), Bulnayev (1993), Spirakis y Hein (1998).

También son interesantes los estudios y recopilaciones sobre la distribución espacial y temporal de diferentes tipos de yacimientos en México (Clark y de la Fuente 1978; Tuta et al. 1988; Kesler 1997).

Por lo que se refiere al estudio reciente de los depósitos de fluorita de México debemos citar los trabajos de Partida et al. (2002, 2003) y de Levresse et al. (2003).

Finalmente deseo mencionar que otros artículos que me han servido para complementar mi trabajo son los que se refieren a diferentes experimentos físicos realizados en fluorita (Dickson 1980; Wilkins y Bird 1980; Johnson y Chadderton 1983; Raukas et al. 1997; Kiryanova y Glikin 1999) o de recopilaciones sobre las propiedades físicas y químicas de este mineral (Allen 1952; Marfunin 1979; Chang et al. 1995).

1.3. Tipos de yacimientos de fluorita

La fluorita es un mineral que se encuentra en una gran variedad de depósitos minerales desde los de temperatura relativamente baja como son los epitermales o los de tipo Mississippi Valley (MVT), a los que se forman a temperatura alta como son gréisens y pegmatitas (Eppinger y Closs 1990).

Estos depósitos pueden encontrarse en gran variedad de dominios tectónicos pero en general

están asociados a la presencia de corteza continental. Se han identificado principalmente en:

a) Complejos orogénicos jóvenes, asociados a complejos riolíticos, intrusiones graníticas post y tardiorogénicas y rocas alcalinas de rift.

b) En complejos orogénicos viejos. En este caso se ubican principalmente en las zonas de grabens, rifts tensionales y lineamientos.

Por lo que respecta a la **litología**, la fluorita puede encontrarse asociada a rocas ígneas (silícicas y/o alcalinas de tipo intrusivo o extrusivo), a rocas sedimentarias (principalmente carbonatos y dolomías afectados por los procesos de reemplazo relacionados a un fluido hidrotermal de baja temperatura) y metamórficas (ver Tabla 1.1).

La fluorita también puede encontrarse asociada a pegmatitas, carbonatitas, fosfatos marinos, sedimentos lacustres y/o vulcanoclásticos y en zonas de alteración o gréisens. Ocasionalmente se ha observado también la presencia de fluorita asociada a fuentes termales. Son raras las concentraciones económicas de minerales ricos en flúor en las formaciones detríticas. Sin embargo, en algunas ocasiones la fluorita se ha encontrado como cemento de arenas. También se ha identificado en cavidades de tipo drusa, en bloques eyectados por los volcanes y como sublimado volcánico.

Debemos tener en cuenta que incluso los carbonatos marinos y las evaporitas pueden presentar diseminaciones de fluorita que debieron precipitar del agua marina previa preconcentración. La fluorita asociada a rocas fosfatadas se considera de origen diagenético.

En términos de su **paragénesis** mineral podemos diferenciar los depósitos que son monominerales (sin sulfuros) de los depósitos en que la fluorita solo forma parte de la ganga (subproducto) de minerales metálicos (Ag, Pb, Zn) en menor o mayor proporción. Ambos tipos se encuentran representados en los depósitos de fluorita estudiados en los distritos de Zacualpan y Taxco.

En cuanto al **origen**, actualmente se explotan básicamente dos tipos de depósitos que son los "Mississippi Valley Type" o MVT y las fluoritas

"hidrotermales". Los depósitos de tipo hidrotermal pueden encontrarse en diferentes ambientes geológicos, presentar cualquier morfología (vetas, mantos, stockworks, chimeneas, geodas y diseminaciones) y suelen asociarse a vetas fisurales. Las fluoritas hidrotermales pueden subdividirse en dos subgrupos según si se encuentran o no asociadas directamente a rocas magmáticas. En estos depósitos a menudo se observa una zonación vertical del depósito y procesos tardíos de silicificación.

Los depósitos de tipo Mississippi Valley se consideran yacimientos epigenéticos de Zn-Pb que se forman principalmente en carbonatos a temperaturas inferiores a los 200°C y cuyos fluidos mineralizantes se han relacionado con salmueras que proceden de cuencas sedimentarias.

Por ser muy difícil establecer a priori (sin datos geoquímicos) una clasificación genética de los yacimientos de fluorita se utiliza frecuentemente la clasificación utilizada por Grogan et al. (1974) y Lefond (1975), basada en la morfología de los cuerpos mineralizados y su relación con los materiales del encajante y/o ambiente de deposición. Según esta clasificación se pueden diferenciar los siguientes tipos de yacimientos:

1. Vetas fisurales en muchos tipos de roca, principalmente granitos y carbonatos**
2. Reemplazo estratiforme de carbonatos**
3. Reemplazo de carbonatos en contactos con intrusivos ígneos**
4. "Stockworks" y rellenos en zonas tectonizadas *
5. Complejos alcalinos y de carbonatitas
6. Concentraciones residuales a partir de alteración de depósitos primarios
7. Ganga en depósitos de minerales base**
8. Relleno en chimeneas brechoideas de origen explosivo o de colapso**
9. Relleno de cavidades**
10. Pegmatitas
11. Sedimentos lacustres

* Yacimientos de fluorita frecuentes en México

** Yacimientos de fluorita muy frecuentes en México

1.3.1. *Vetas fisurales*

Es seguramente la forma más común de yacimiento de fluorita en todo el mundo. Generalmente estas vetas se localizan en fallas y zonas de cizalla. Pueden encajarse en rocas ígneas, metamórficas o sedimentarias. Comúnmente la fluorita se encuentra asociada a sílice, calcita, carbonatos, sulfuros de Fe, Pb y Zn y en ocasiones a barita y minerales relacionados. Las leyes son variables (25 al 80% CaF_2), pero no es infrecuente encontrar valores del 90% de CaF_2 . Sería el caso de gran parte de los yacimientos de fluorita del distrito minero de Zacualpan.

1.3.2. *Reemplazo estratiforme de carbonatos*

Se trata de depósitos tabulares en carbonatos, situados preferentemente en zonas de pequeñas fracturas. Pueden observarse a menudo estructuras de colapso que a veces presentan forma de chimenea y evidencias de una disminución de volumen. El bandeado sedimentario se ha conservado a menudo. En algunos casos se ha determinado que las condiciones de formación son diagenéticas y que se han producido en grandes plataformas carbonatadas. La fluorita es masiva y está rellenando los espacios. Además de fluorita se encuentran en general calcita, dolomita, cuarzo, galena, esfalerita, pirita, marcasita, barita, y celestita. En algunos se puede observar su relación con las rocas ígneas. Un ejemplo de este tipo de depósitos son los yacimientos de fluorita del distrito de *La Encantada* al norte de Coahuila. En algunas zonas, la mina La Azul de Taxco presenta características similares.

1.3.3. *Reemplazo de carbonatos en contactos con cuerpos ígneos*

La fluorita se encuentra reemplazando al carbonato. Se formó por circulación de fluidos en la zona de contacto de éstos con las rocas ígneas. Los intrusivos más característicos de este tipo de depósito son los riolíticos.

Dentro de este grupo se incluyen algunos de los depósitos más grandes del mundo. Se encuentran bien representados en los distritos de Río Verde (San Luis Potosí) y Aguachile (Coahuila), México. Pertenecen a este grupo algunos yacimientos del distrito minero de Taxco como es el caso de la mina El Gavilán.

1.3.4. *Stockworks y rellenos*

Son frecuentes en el Oeste Americano. Suelen ser de bajo grado y de alto tonelaje. No se han identificado depósitos importantes de este tipo en México.

1.3.5. *En complejos alcalinos y de carbonatitas*

A menudo la fluorita se presenta como mineral tardío en las aureolas de contacto del cuerpo intrusivo o en las vetas hidrotermales relacionadas con estos sistemas alcalinos. También se han observado depósitos filonianos o de reemplazo producidos por la intrusión de rocas volcánicas alcalinas. Los minerales principales en este caso son fluorita y barita pero existen cantidades importantes de minerales de Th y REE. No se han descrito en México.

1.3.6. *Concentraciones residuales a partir de alteración de depósitos primarios*

Se trata de depósitos que derivan de la alteración de depósitos primarios. El término gréisen se refiere a la alteración que resulta de la destrucción del feldespato de un granito para formar topacio, fluorita, micas ricas en flúor y fases accesorias con Sn, W y Be. En México son frecuentes pequeños depósitos de este tipo en relación a yacimientos metálicos.

1.3.7. *Ganga en depósitos de minerales base*

Principalmente asociado a vetas de Pb-Zn (10-20% de fluorita). Un ejemplo son los depósitos del distrito minero del Parral en México. Son también frecuentes en los distritos de Zacualpan y Taxco.

1.3.8. Chimeneas brechoides

En general se trata de masas frágiles de fluorita de grano fino muy difíciles de identificar. La mina La Azul se había clasificado anteriormente dentro de este tipo sin embargo la morfología del cuerpo no se corresponde exactamente al de una chimenea.

Asociación a rocas volcánicas

1. Vetas
2. Mantos
3. Chimeneas
4. Diseminaciones
5. Lechos tobáceos lacustres
6. Cuellos volcánicos y diatremas

Asociación a rocas íntusivas

1. Stockworks brechoides
2. Chimeneas
3. Vetas
4. Zonas de contacto (tactitas)
5. Diseminaciones
6. Pegmatitas
7. Sienitas y granitos ricos en flúor
8. Greisens

Asociación a rocas metamórficas

1. Gneises bandeados
2. Mármoles ricos en flúor
3. Metamorfismo de contacto

Asociación a rocas sedimentarias

1. Rocas fosfatadas
2. Vetas, chimeneas brechoides o mantos en carbonatos, esquistos o areniscas.
3. Diseminaciones y relleno de cavidades en rocas carbonatadas
4. Diseminaciones en rocas volcanoclásticas
5. Lechos lacustres
6. Lechos salinos y cuencas de salmueras

Asociación múltiple

1. Zonas de falla
2. Estructuras criptovolcánicas

Tabla 1.1. Asociaciones de fluorita a diferentes tipos petrológicos.

1.3.9. Relleno de cavidades

En general la fluorita aparece en niveles botroidales, en fisuras abiertas y en superficies concrecionadas envolviendo fragmentos de encajante. Un ejemplo espectacular de este tipo de depósito se encuentra en el distrito de *San Vicente* al norte de Coahuila, donde la fluorita se encuentra en mantos o vetas, incrustaciones masivas, con morfología mamilar o como estalactitas y estalagmitas.

1.3.10. Pegmatitas y granitoides

En general la fluorita se presenta como mineral tardío en pegmatitas de tipo granítico y se encuentra asociada a minerales del grupo de los REE y a moscovitas. Existen en México cuerpos importantes de pegmatitas pero sólo en algunos casos puntuales se ha descrito la presencia de fluorita.

1.3.11. Volcanosedimentarios asociados a sedimentos lacustres

Las rocas volcaniclásticas con fluorita se encuentran a menudo interestratificadas con materiales de origen lacustre. En este contexto la fluorita se encuentra diseminada y frecuentemente asociada a zeolitas, arcillas, cuarzo, feldespato potásico y calcita. Durante la diagénesis existen procesos de interacción con el agua de poro. Al principio de la secuencia tendríamos rocas salinas y evaporitas ricas en flúor en que precipitaría villiumita (NaF) y que puede pasar a fluorita autigénica si se ve afectada por una solución rica en Ca. Estos depósitos se consideran de tipo exhalativo-sedimentario y se relacionan con precipitación primaria o procesos diagenéticos en rocas que no han experimentado alteración hidrotermal. Son poco comunes pero podrían ser una fuente potencial de fluorita. El contenido en fluorita es generalmente muy bajo pero el tonelaje es alto. No se han descrito en México.

1.4. Origen del flúor y precipitación de fluorita

1.4.1. El comportamiento geoquímico del flúor

El flúor es un elemento altamente reactivo que provoca la oxidación de la mayoría de sustancias a temperatura ambiente. Dada su extraordinaria reactividad no se encuentra libre en la naturaleza y es el elemento más electronegativo de la tabla periódica. En los minerales se encuentra generalmente como F^- pero también puede formar grupos aniónicos combinado con otros elementos (BF_4^- o SiF_6^{2-}). Su principal mena es la fluorita (CaF_2) pero existen también otros minerales como la villiaumita (NaF), el topacio ($Al_2SiO_4(F,OH)_2$) o la criolita (Na_3AlF_6) que pueden ser utilizados como fuente de flúor.

El ciclo geoquímico del flúor determinan que dicho elemento se concentre en los estadios tardíos de la actividad magmática y en los procesos bioquímicos-fosfáticos de la sedimentación (Figura 1.1).

1.4.2. ¿Donde se encuentra el flúor?

El flúor se encuentra en la estructura de muchos minerales (mica, apatito, anfíbol...) pero únicamente unos pocos como la fluorita y el topacio contienen dicho elemento como constituyente esencial de su fórmula. La criolita o la villiaumita son casi siempre minerales accesorios. En rocas pegmatíticas y neumatolíticas es donde encontramos la mayor variedad de minerales poco comunes ricos en flúor.

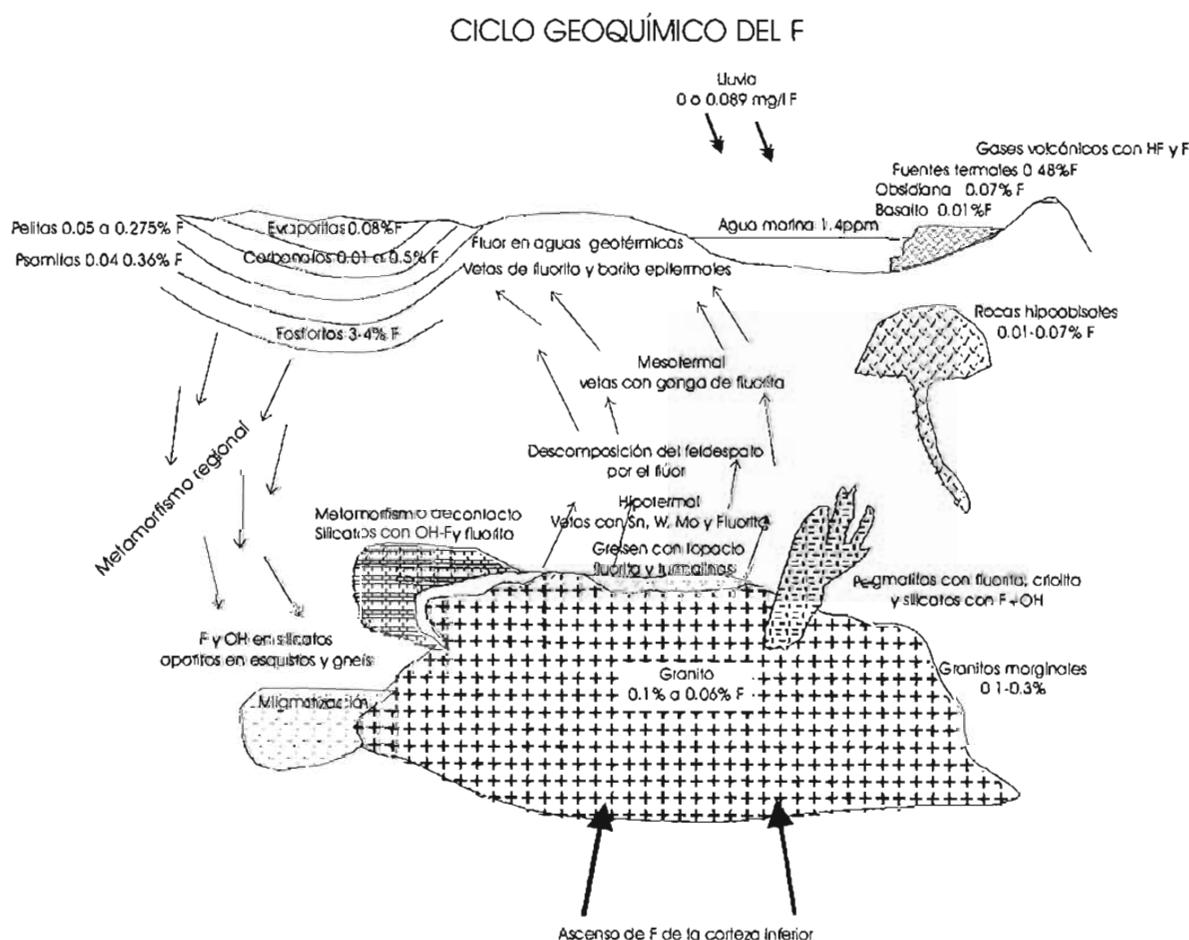


Figura 1.1. Ciclo geoquímico del flúor. Modificado de Peters y Borchert (1952).

El flúor se encuentra en las rocas principalmente como:

- a) Minerales ricos en flúor: fluorita, apatito, etc.
- b) Reemplazo de OH^- y O^{2-} en moscovita, biotita, anfíbol y titanita.
- c) Inclusiones sólidas y fluidas.
- d) Vidrios volcánicos.

Por lo que respecta al contenido en rocas ígneas se observa una gran variación incluso en rocas de composición similar. En general se detecta una correlación positiva entre el contenido en F y el de SiO_2 . Así en rocas ultramáficas la concentración (<100 ppm) es inferior a la de las rocas intermedias (~400 ppm) y ácidas (~800 ppm). En las rocas alcalinas el contenido es incluso superior (>1000 ppm).

Normalmente el contenido en flúor de las rocas del manto es muy bajo y se relaciona con la presencia de flogopita y apatito. Sin embargo, en algunas kimberlitas y eclogitas se han reportado valores superiores a las 660 ppm. En muchos casos el apatito solo contiene un 20% del total del flúor; el resto se encuentra en minerales con grupos OH^- (micas, anfíboles). Dado que el contenido en flúor de las rocas del manto es bajo, en general se relaciona la presencia de depósitos de fluorita con la presencia de material de origen cortical.

Si comparamos las rocas plutónicas con las volcánicas se observa que el contenido en flúor de las primeras suele ser superior. En las pegmatitas el flúor se localiza en topacios, micas de Li, turmalinas, fosfatos, carbonatos y fluorita. Por otra parte la relación HCl/HF en gases volcánicos suele ser mayor a 10 mientras que en rocas ígneas la relación Cl/F es en general próxima a 0.5 (Carroll y Webster, 1994).

Los magmas calcialcalinos hidratados típicos de zonas de subducción presentan contenidos bajos de flúor. Los magmas calcialcalinos ricos en potasio se relacionan con procesos orogénicos muy tardíos y presentan contenidos intermedios de flúor. Los magmas alcalinos son típicos de procesos postorogénicos y están muy enriquecidos en elementos litófilos y por tanto en flúor. Finalmente los magmas peraluminicos formados por colisión continental y fusión de rocas

metaluminicas presentan contenidos muy variables en dicho elemento.

1.4.3. Comportamiento del flúor en los procesos magmáticos

Como elemento incompatible el flúor se concentra en minerales de la corteza y en especial en los de naturaleza hidratada. Es un elemento muy frecuente de los granitos tipo A o en su equivalente volcánico (riolitas con topacio).

En general el flúor se acumula en los magmas residuales durante los procesos de cristalización y diferenciación (Wyllie 1979). Un factor importante que determina la concentración de flúor en estos magmas es que los principales minerales formadores de rocas no aceptan cantidades importantes de flúor en su estructura.

Es importante recordar que los análisis de este elemento no nos dan el contenido original en flúor ya que el HF es muy reactivo y reacciona rápidamente con el encajante.

Investigaciones sobre el sistema H_2O -HF-granito demuestran que un pequeño porcentaje de HF produce una depresión importante en la temperatura de fusión. En las cámaras magmáticas, el agua y el HF migran por el gradiente de presión y se concentran en las partes altas de las mismas. Así en grandes cuerpos graníticos observamos cavidades miarolíticas y la fluorita es un mineral frecuente.

Durante la cristalización de los basaltos oceánicos el F se comporta como un elemento incompatible hasta los últimos estadios de la cristalización. Se ha calculado que una parte del F es reciclado hacia el manto en las zonas de subducción.

Todo el flúor que no puede incorporarse en los minerales durante la cristalización y diferenciación de los magmas puede acumularse en los fluidos y en algunos casos acumularse en lagos volcánicos condensados. Si estos fluidos reaccionan con minerales previamente formados se formarán gréisenes. El transporte de F en dichas soluciones viene controlado principalmente por la solubilidad del CaF_2 .

En condiciones supercríticas post-magmáticas el flúor puede combinarse con diversos elementos

formando complejos solubles y propiedades alcalinas que se relacionan con la alteración que se produce después del emplazamiento magmático (600-450°C). Al bajar la temperatura y/o presión estos complejos se descomponen, se libera el flúor en forma de HF (500-300°C) y se produce un proceso de greisenitización. Finalmente el flúor puede combinarse con Al y Ca para formar topacio y fluorita (400-200°C). Los estudios experimentales demuestran que podrían formarse fluidos hidrotermales ricos en flúor a partir de la fusión de rocas sedimentarias.

1.4.4. Solubilidad del flúor en el magma

En comparación con otros volátiles el F es altamente soluble en fundidos silicatados (los sistemas graníticos alcalinos pueden disolver más de un 10% en peso de flúor). Debido al comportamiento dipolar del HF, su solubilidad es parecida a la del H₂O.

La concentración de F se expresa generalmente mediante el coeficiente de distribución D_F . El flúor se disuelve de forma preferencial en la fase silicatada y por tanto D_F es típicamente menor que 1 (Webster, 1990). Las especies que se asocian más fácilmente con el flúor son el sodio y el aluminio de forma que la concentración en flúor dependerá en gran medida del índice ASI (Al/Na+K). La solubilidad del flúor puede verse limitada por la exsolución de un fluido con flúor y uno con sílice.

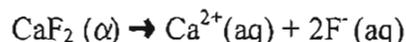
Para estudiar los mecanismos de especiación del flúor en fluidos hidrotermales se han usado los buffers anortita – fluorita – sillimanita – cuarzo (AFSQ) y wollastonita – fluorita – cuarzo (WFQ), (Zhu y Sverjensky, 1991). En este caso se ha observado que a temperaturas superiores a los 500°C el 99% del flúor se presenta como HF⁰ y que a temperaturas entre 400 y 550°C se encuentran cantidades importantes de F⁻ y CaF⁺ y pequeñas cantidades de SiF₆⁻².

En algunos rocas se ha observado la correlación entre el contenido de F y de Be, Mn, Mg y Li (Carrol y Webster 1994). En las soluciones hidrotermales el flúor forma complejos con otros elementos incompatibles de forma que

sirve de transporte de los mismos.

1.4.5. Solubilidad de la fluorita en soluciones hidrotermales

La solubilidad de la fluorita viene controlada por la reacción:



$$\Pi = [\text{a}_{\text{Ca}}] [\text{a}_{\text{F}}^2]$$

en que Π es el producto de solubilidad.

Esta reacción está afectada por la presión, temperatura, fuerza iónica, tamaño de las partículas, polimorfismo, capacidad de formación de complejos de la solución y barreras cinéticas. Si asumimos condiciones de equilibrio y no tenemos en cuenta el tamaño de las partículas podemos escribir:

$$\text{pK} = -\log K = -\log (\text{a}_{\text{Ca}^{2+}}) (\text{a}_{\text{F}})^2$$

en que K es la constante de equilibrio de dicha reacción.

Los iones pueden reasociarse con ellos mismos: $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{F}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaF}^{+}(\text{aq})$ pero también pueden formar complejos con otros elementos. Si se forman compuestos de Ca con el carbonato y el sulfato se incrementa en gran medida la solubilidad de la fluorita. La formación de compuestos reduce la actividad de los iones libres de flúor y calcio y la fluorita puede disolverse.

La relación entre el producto de actividades ΔP y la constante K nos indica el grado de saturación del agua respecto a la fluorita.

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \Delta G_r^0 + 2.303RT \log (\text{a}_{\text{Ca}^{2+}}) (\text{a}_{\text{F}})^2 \\ &= -2.303 RT \log K + 2.303 RT \log \Delta P \\ &= 2.303 RT \log (\Delta P/K) \end{aligned}$$

Si el agua está insaturada $\Delta P < K$ y $\Delta G_r < 0$, si esta supersaturada $\Delta P > K$ y $\Delta G_r > 0$ y en el equilibrio $\Delta P = K$ y $\Delta G_r = 0$.

Los datos de solubilidad de fluorita más utilizados en sistemas hidrotermales, son los de Richardson y Holland (1979).

En general la concentración del ión F^- en soluciones hidrotermales es bastante baja ya que dicho ión reacciona con el Ca para formar fluorita. Excepto cerca del punto crítico del agua, la solubilidad de la fluorita crece con la temperatura y presión. La solubilidad se incrementa hasta valores de 150°C y después decrece hasta el punto crítico. A cualquier temperatura la solubilidad crece con la concentración en NaCl, KCl y $CaCl_2$ (Figuras 1.2 y 1.3)

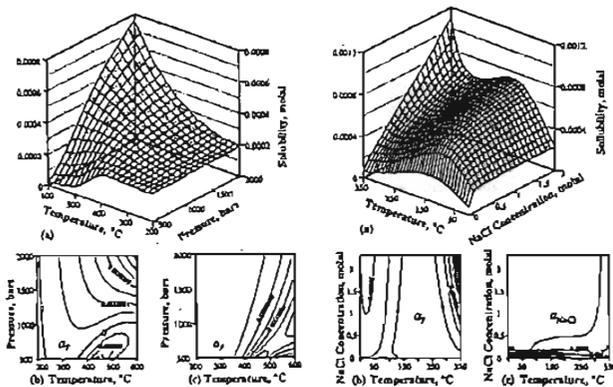


Figura 1.2. Solubilidad de la fluorita en función de: a) temperatura y presión (Strübel, 1965) y b) en función de la temperatura y la concentración de NaCl (Strübel 1965; Richardson 1977).

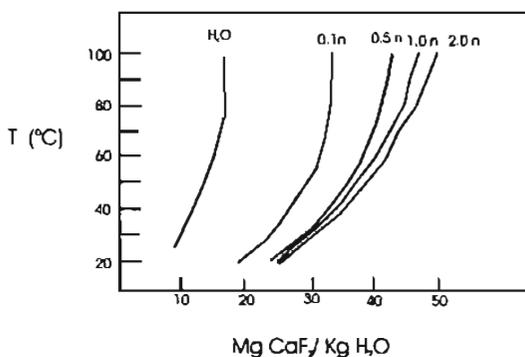


Figura 1.3. Solubilidad de la fluorita en el sistema CaF_2 - $NaCl$ - H_2O en soluciones con contenido en NaCl constante (Strübel 1965).

La adición de NaCl y $CaCl_2$ en la solución incrementa la solubilidad de fluorita a altas temperaturas ya que se forman compuestos como NaF, CaF^+ , MgF^+ y $CaCl^+$.

La solubilidad de la fluorita crece al disminuir el pH y también al aumentar el contenido de HCl. Las texturas de la fluorita no indican en general el grado de supersaturación de la solución.

Los depósitos de fluorita se forman a menudo en chimeneas brechoides en sistemas de vetas indicando procesos de corrosión activa y colapso durante la mineralización.

Diversos autores como Rumyantsev y Rumyantseva (1969), Strübel y Schaefer (1975), Anikin y Shushkanov (1963) y Malinin (1976) han demostrado que la fluorita es poco soluble en agua, más soluble en soluciones con Ca o $CaCl_2$ y muy soluble en soluciones ácidas. Richardson y Holland (1979) intentan resolver el problema del transporte y deposición de la fluorita a partir de los fluidos hidrotermales, especialmente si son ricos en sodio o cloruro cálcico. Estos fluidos parecen transportar solo 1-2 ppm de flúor a la temperatura de formación de la fluorita. Sin embargo, estos autores proponen que algunos átomos de flúor son transportados por cationes (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , ...) de la solución. La importancia del Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} y B^{3+} como agentes de transporte de flúor viene limitada por la tendencia a hidrolizarse y por su baja concentración en fluidos hidrotermales. El Ba^{2+} y el Sr^{2+} pueden formar compuestos con el flúor pero en general su concentración en sistemas hidrotermales es demasiado baja.

Los aniones que deben tenerse en cuenta son: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y HCO_3^- . Las soluciones pobres en Ca y ricas en sulfato no son frecuentes en medios hidrotermales. En estos casos la solubilidad de la fluorita viene determinada por el efecto del ión común.

La formación de $CaSO_4$ disminuye la cantidad de Ca y la formación de fluorita (Yeatts y Marshall 1969). Los iones carbonato y bicarbonato solo serán importantes en medios alcalinos.

La solubilidad de la fluorita controla la actividad del flúor. Todo parece indicar que el

equilibrio entre fluorita y agua puede producirse en gran variedad de condiciones.

En general el contenido de flúor en aguas superficiales raramente sobrepasa 1.6 mg/l si las temperaturas están entre 22-26°C. Sin embargo, las aguas geotérmicas sí superan a menudo dicho valor (máximo recomendado para aguas de consumo). En general los contenidos son inferiores a los 20 mg/l pero se han reportado valores de centenares o incluso miles de mg/l en fuentes termales de medios ácidos (pH < 2,9; Ozawa et al. 1973; Ellis y Mahon 1967). En dichas condiciones ácidas el HF puede presentarse como HF, HF⁻² y SiF⁻⁶ que puede escapar a la atmósfera como HF y SiF₄.

La concentración de F y Ca en aguas geotérmicas esta controlada por el equilibrio con calcita y fluorita. Se sugiere un equilibrio entre agua y fluorita a profundidad pero los procesos de dilución por mezcla con aguas superficiales puede modificar dicho estado.

1.4.6. Precipitación de fluorita

Entender los mecanismos de precipitación de la fluorita es importante para localizar nuevos yacimientos. Como mineral de ganga la fluorita también puede informarnos de los procesos que determinaron la precipitación de los minerales metálicos, principalmente sulfuros, como en el caso de los depósitos de tipo Mississippi Valley. Los principales mecanismos que diferentes autores han sugerido para explicar como se produce la precipitación de fluorita son:

- a) Cambios de temperatura (Freas 1961; Benesova et al. 1969; Banaszak 1975; Richardson y Holland 1979), y/o cambios de presión (Holland 1967).
- b) Mezcla de fluidos y dilución (Hall y Friedman 1963; Heyl et al. 1974; Kesler 1977; Partida et al. 2003)
- c) Interacción de los fluidos con el encajante asociados a cambios de pH (Richardson y Holland 1979; Ruiz 1983).
- d) Procesos de dolomitización (Spirakis y Heyl 1995).
- e) Interacción con materia orgánica (Spirakis y Heyl 1995)

1.4.7. Utilización petrogenética del flúor

El flúor es un elemento que raramente se usa en estudios petrogenéticos ya que en la literatura aparecen pocos datos sobre el contenido en flúor de rocas ígneas y de los minerales formadores de dichas rocas. Esto se debe a que las cantidades medidas de este elemento no tienen porque representar los valores iniciales (posible pérdida en fases fluidas) y por otra parte a que es un elemento que debe medirse con otra técnica, adicional a las que se usan para determinar las concentraciones de mayores y trazas (FRX, ICP-MS). El contenido en flúor de los materiales graníticos es importante para:

a) Comprender el papel que juegan los volátiles en los procesos de petrogenésis: fusión, cristalización, composición, estructura y viscosidad de los fundidos, procesos de inmiscibilidad, etc.

b) Geotermometría mediante la relación F/OH en micas, apatitos y topacios

c) Prospecciones económicas en terrenos magmáticos, ya que el F se encuentra asociado a depósitos de Sn-W-Mo y REE-Zr-Ta-Be, pegmatitas de Li-Rb-Cs y gréisens y granitos albitizados.

A pesar de que en un mismo tipo de roca podemos encontrar valores dispersos se observan dos tendencias principales (Sallet et al. 2000):

a) Incremento del contenido en flúor asociado a los procesos de diferenciación por cristalización fraccionada de asociaciones anhidras ($D^F < 1$). En este caso los minerales con flúor se forman en los últimos estadios, ya que sus bajos contenidos en agua, Mg y Fe inhiben la formación de biotita y permite la cristalización tardía de fluorita o topacio.

b) El contenido en flúor decrece por cristalización fraccionada debido a la formación temprana de minerales hidratados ($D^F > 1$). De esta forma el contenido en flúor de minerales hidratados como la biotita puede usarse como indicador del contenido en flúor del magma a partir del cual se forman.

1.5. Los depósitos de fluorita en México

En la Figura 1.4 se han proyectado los diferentes depósitos de fluorita de México según los datos del Consejo de Recursos Minerales del año 1962. Se han utilizado estos datos por ser esta época la de mayor demanda de flúor y de exploración de yacimientos de este material. En la actualidad es difícil o imposible identificar en el campo algunos de estos depósitos que se dejaron de explotar desde hace muchos años ya que la demanda de fluorita fue decayendo de forma progresiva y en la actualidad son pocos los yacimientos en explotación.

Es importante destacar la amplia distribución de los yacimientos de fluorita en México. Los yacimientos más importantes se concentran principalmente al norte del Eje Neovolcánico. Se pretende determinar si los depósitos situados al sur de dicho eje presentan características

comparables a los del norte y por tanto si existe una continuidad por lo que respecta a los yacimientos de fluorita de la Sierra Madre Occidental con la Sierra Madre del Sur.

La distribución de los depósitos no puede asociarse a determinadas unidades geológicas o a un tipo concreto de basamento. Únicamente se puede establecer una relación entre la distribución de los yacimientos de fluorita y la presencia de rocas volcánicas terciarias y/o carbonato. En el sector norte del país (Figura 1.5) y considerando únicamente los yacimientos de mayor tamaño, podemos intuir que los depósitos de fluorita se distribuyen en dos cinturones (Ruiz et al. 1985; González-Partida et al. 2002), asociados a la Sierra Madre Occidental y a la Sierra Madre Oriental. Partida et al. (2003) en un estudio de los depósitos de fluorita del distrito minero La Encantada-Buenavista concluyen que la distribución de estos depósitos esta relacionada

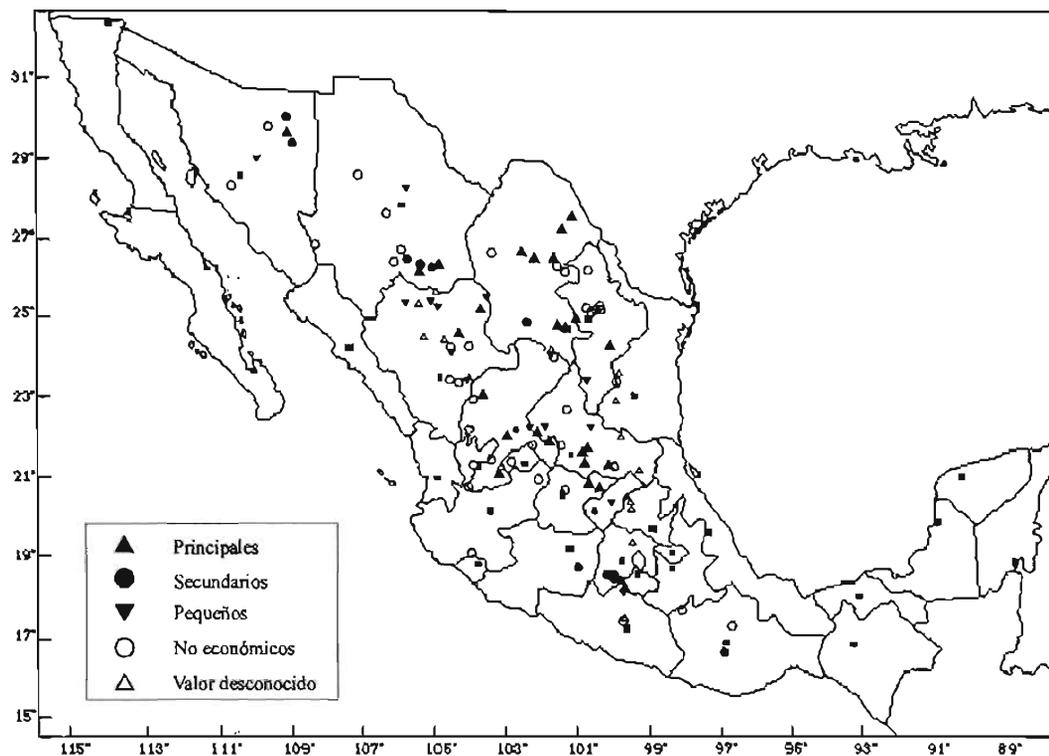


Figura 1.4. Situación geográfica de los principales yacimientos de fluorita de México modificado del mapa y del informe del Consejo de Recursos Minerales de México. Van Alstine et al. (1962). ■ capitales de estado.

con las cuencas petroleras de Sabinas y Chihuahua.

Un aspecto a destacar es la ausencia de yacimientos importantes de fluorita en las zonas próximas a la trinchera de subducción y su presencia en áreas interiores en las que el grosor de la corteza continental es mayor.

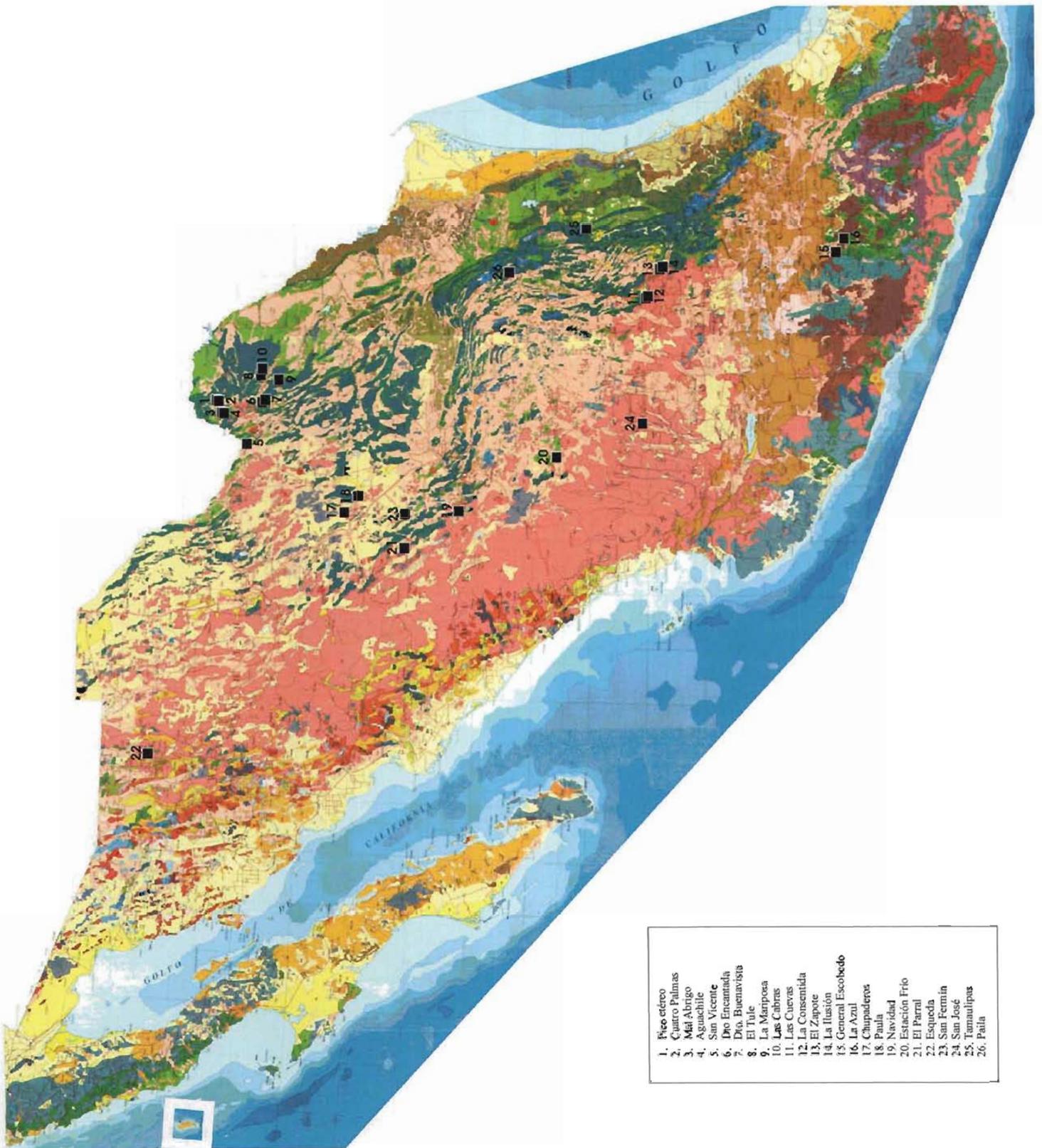
Por lo que respecta a su distribución temporal, muchos de los depósitos de fluorita de México son del Cenozoico.

Su edad solamente se ha podido establecer de forma indirecta y aproximada. Poder fechar estos depósitos de forma directa sería de vital

importancia para establecer la conexión genética entre ellos y las diferentes unidades geológicas.

--- Página siguiente ---

Figura 1.5. Distribución geológica de los yacimientos de fluorita más importantes de México. Cartografía geológica tomada de la "Carta Geológica de la República Mexicana", escala 1:2,000,000, 5ª edición, 1992. Editada por el Consejo de Recursos Minerales y el Instituto de Geología de la UNAM.



CAPÍTULO 2. Metodología

2.1. Introducción.....	21
2.2. Muestreo, selección y caracterización mineralógica de las muestras	21
2.3. Técnicas de separación.....	22
2.4. Determinación de la composición química de las fases minerales	22
2.5. Fluorescencia de rayos X.....	22
2.6. Difracción de rayos X.....	22
2.7. Digestión de la fluorita.....	23
2.8. Determinación del flúor.....	24
2.9. Análisis de lantánidos y elementos traza mediante ICP-MS.....	25
2.10. Inclusiones fluidas.....	27
2.11. Isótopos estables	28
2.12. Isótopos radiogénicos	28
2.12.1. Rb/Sr y Sm/Nd	28
2.12.2. K/Ar.....	29
2.13. Determinación de la distribución de uranio y torio en algunas muestras mediante la técnica de autoradiografía utilizando detectores de CR-39	29
2.14. Datación (U-Th)/He	29

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Condiciones de operación de la microsonda Jeol JXA 8900	22
Tabla 2.2. Límite de detección (LD), precisión y exactitud instrumental del ICP-MS del Instituto de Geofísica	25
Tabla 2.3. Reproducibilidad de duplicados de 4 muestras medidas con el ICP-MS del Instituto de Geofísica..	26
Tabla 2.4. Blanco instrumental y reproducibilidad de para el ICP-MS del laboratorio comercial ACTLABS.....	26

2.1. Introducción

Para llevar a término el presente estudio se han realizado las siguientes actividades: trabajo de campo, muestreo sistemático de las mineralizaciones; estudio mineralógico por microscopía óptica; difracción de rayos X y microscopía electrónica y microsonda electrónica; petrografía y microtermometría de inclusiones fluidas; análisis de elementos mayores y traza mediante fluorescencia de rayos X; análisis de lantánidos mediante ICP-MS; estudios de la distribución de uranio mediante autoradiografía alfa; análisis de isótopos estables (O, C, S), análisis de isótopos radiogénicos (Rb/Sr, Sm/Nd, K/Ar) y datación (U-Th)/He mediante espectrometría de masas.

2.2. Muestreo, selección y caracterización mineralógica de las muestras

En el campo se tomaron un total de 220 muestras de las cuales se seleccionaron 180 muestras representativas de las principales mineralizaciones de fluorita del distrito de Taxco (La Azul, El Gavilán, Los Tréboles, Don Baldomero) y del distrito de Zacualpan (General Escobedo, Perpetuo Socorro).

Para la determinación de la paragénesis mineral todas las muestras fueron estudiadas macroscópicamente y de un 50% de ellas se realizaron láminas pulidas para estudios de microscopía mediante luz transmitida y reflejada. Las microfotografías fueron tomadas mediante una lupa estereoscópica Leica y un microscopio petrográfico Leica. A su vez se seleccionaron 10 láminas para determinar de forma precisa la composición de algunas fases minoritarias mediante microsonda electrónica.

El mayor esfuerzo analítico (lantánidos, inclusiones fluidas, isótopos estables y radiogénicos) se ha centrado en la mineralización La Azul por: a) es la de mayor tonelaje (aproximadamente 1,000,000 toneladas), b) es la que presenta una mayor variedad textural y cromática (incluyendo en general las texturas que se han observado en los yacimientos de menor

tamaño del distrito Taxco) y c) es la única mina de la cual poseemos muestras representativas de toda la mineralización.

Se seleccionaron las diferentes variedades (cromáticas, texturales) y generaciones de fluorita para su caracterización geoquímica mediante ICP-MS. En algunos casos también se analizó el encajante asociado a las mineralizaciones.

En lo referente a la selección de muestras para microtermometría de inclusiones fluidas se tomaron muestras de todas las variedades texturales. En el distrito Taxco las texturas de La Azul incluyen a las de los otros depósitos por lo que básicamente se midieron las inclusiones de esta mineralización.

Para isótopos estables se tomaron carbonatos hidrotermales y sedimentarios y cuarzo de diferentes generaciones. Solo en el caso de La Azul se obtuvieron muestras representativas. Se intentó en la medida de lo posible seleccionar las mismas muestras en que se midieron las inclusiones fluidas. En el distrito de Zacualpan no existen carbonatos sedimentarios ni fue posible separar cuarzo hidrotermal para análisis de $\delta^{18}\text{O}$. Quedó pendiente realizar análisis del $\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos hidrotermales de este distrito.

De las 8 muestras tomadas para análisis de isótopos radiogénicos 7 son del distrito minero de Taxco y 1 del distrito minero de Zacualpan.

Dado que inicialmente uno de los objetivos era el fechamiento de las muestras mediante una isocrona Sm/Nd no era lógico tomar muestras de diferentes yacimientos por lo que todas las muestras de Taxco son de La Azul. Sólo se analizó una muestra de fluorita tardía (F2) ya que son menos abundantes que las fluoritas tempranas (F1), asociadas al reemplazo de carbonato. En Zacualpan solo se seleccionó una muestra con fines orientativos ya que se desconoce la naturaleza geoquímica del encajante metamórfico y no era posible en el marco de esta tesis intentar caracterizarlo isotópicamente.

Las muestras de los diferentes yacimientos se analizaron mediante autoradiografía alfa. Sin embargo, dado que solo los yacimientos del distrito de Taxco y en especial La Azul son ricos en uranio solo se obtuvieron buenos resultados en las muestras de este distrito.

Por lo que respecta al fechamiento (U- Th)/He en fluorita se seleccionaron muestras de todos los yacimientos pero sólo se pudo fechar el depósito de La Azul. Los resultados obtenidos para las muestras de fluorita del distrito de Zacualpan (pobres en uranio) podrán mejorarse en un futuro próximo mediante algunas innovaciones técnicas al método utilizado.

2.3. Técnicas de separación

Con el fin de poder realizar análisis precisos de lantánidos, isótopos radiogénicos y datación, las muestras se fragmentaron y con la ayuda de una lupa estereoscópica se seleccionaron cristales individuales o agregados puros del mineral, eliminando en todos los casos los fragmentos con restos de óxidos u otras impurezas. Los concentrados se lavaron en un baño de ultrasonidos primero con ácido nítrico y en una segunda fase con agua doblemente destilada para ser posteriormente triturados en un mortero de ágata. Para evitar contaminación y poder muestrear bandas finas de fluorita las muestras utilizadas para análisis de isótopos estables fueron extraídas en polvo mediante un taladro con brocas de carburo de tungsteno o diamante de diferentes diámetros.

2.4. Determinación de la composición química de las fases minerales

Para estas determinaciones las láminas fueron previamente pulidas y cubiertas con grafito. Los análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) y los de energía dispersiva de longitud de onda (WDS) se realizaron con el microscopio electrónico Jeol del Instituto de Geología de la UNAM y la microsonda electrónica Jeol JXA 8900 del Instituto de Geofísica de la UNAM utilizando las siguientes condiciones.

La microsonda se utilizó principalmente para caracterizar los minerales de uranio y torio de 10 muestras

Estos análisis se realizaron en colaboración con la Dra. Margarita Reyes del Instituto de Geología de la UNAM.

<i>PARÁMETROS</i>	
Voltaje (kV)	20
Corriente del haz (A)	$5.94 \cdot 10^{-9}$
Tamaño del Haz (μm)	20
Tiempo de medición (s)	40
<i>ESTÁNDARES</i>	
Kaersutita 29-53	Mg, Na, Al, Si y Fe
Plag 48Sc	Ca
Uranio 44-57	U
Torio 43-57	Th
Galena 41-7	Pb
Apatita 59-59	P
<i>CRISTALES</i>	
TAP	Mg, Na, Al, Si y P
PETJ	Ca, U, Th y Pb
LIF	Fe

Tabla 2.1. Condiciones de operación de la microsonda Jeol JXA 8900

2.5. Fluorescencia de rayos X

Dado que en las mineralizaciones algunas rocas presentan un grado importante de alteración hidrotermal y no pueden clasificarse fácilmente, se tomaron muestras para determinar en estos casos su composición química (mayores y trazas) mediante fluorescencia de rayos X (Capítulo 4). Para estas determinaciones (4 muestras) se utilizó un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X del Instituto de Geología de la UNAM, modelo Siemens SRS 3000 equipado con tubo de rodio y ventana de berilio. La precisión de estos análisis es de 1% para los elementos mayores y del 1 al 10% para los elementos traza.

Estos análisis se realizaron con la inestimable ayuda del Químico Rufino Lozano del Instituto de Geología de la UNAM.

2.6. Difracción de rayos X

Para caracterizar la composición mineralógica de muestras asociadas a las mineralizaciones se realizaron 46 análisis mediante difracción de

rayos X (Anexo B2). Para estas determinaciones las muestras fueron molidas en un mortero de ágata y colocadas en un portamuestras de aluminio. Los difractogramas fueron corridos en un difractómetro Philips modelo 1130/96 (generador) y PW 1050/25 (goniómetro) del Instituto de Geología de la UNAM utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$, en el intervalo angular 2θ de 2° a 80° , en las condiciones normales de operación: 30kV, 20mA y factor de escala variable (10^3 a $2 \cdot 10^4$).

2.7. Digestión de la fluorita

Para poder determinar la composición química (REE y elementos traza) e isotópica (Sr y Nd) de las muestras de fluoritas, éstas fueron puestas en disolución según los procedimientos que se describen a continuación. El proceso de ataque de este mineral puede realizarse mediante tres métodos:

1. Ataque ácido abierto y evaporación
2. Ataque en bombas cerradas en microondas
3. Fusión alcalina con un fundente

La fluorita es un mineral difícil de poner en solución y con temperatura de fusión alta. Se buscó en la bibliografía los distintos métodos y reactivos utilizados por diferentes autores para disolver fluorita (CaF_2). A continuación enunciamos en orden cronológico los más utilizados indicando aquellos que han sido probados en las muestras estudiadas de los yacimientos de fluorita del Sur de México con resultados regulares (*), o resultados satisfactorios (**):

1. Mezcla de $\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ (Dolezal et al. 1968, en Bellanca et al. 1981).
2. HCl destilado (Strong et al. 1984)*.
3. Mezcla de ácido nítrico y ácido bórico (Eppinger 1988).
4. 50 a 100 mg de fluorita + 1-2 ml de H_2SO_4

ultrex (18M) + 0.1 ml HNO_3 ultrex (16M) en un recipiente de teflón de boca amplia. Se calienta a 150°C durante varias horas (se forma una pasta), si es necesario se añade más H_2SO_4 . Calentamiento hasta 220°C (evaporación del ácido sulfúrico). Una vez se ha enfriado se añaden 2-7 ml de HCl destilado para disolver el precipitado (1-12 h). Finalmente se incrementa la temperatura a 220°C hasta conseguir la evaporación total (Richardson et al. 1990)*.

5. Vapores ultrapuros de ácido perclórico (HClO_4) (Canals y Cardellach, 1993)**.
6. 100-150 mg de fluorita con 2 ml HNO_3 (69%) + 10 ml HF (46%). A continuación se calientan en un recipiente de teflón a 500K hasta que empiezan a emitir vapor. Posteriormente se mantienen las muestras durante 2-3 días a 373K y finalmente se evapora todo el ácido (Boer et al. 1993)**.
7. 0.05 a 1.0 g de muestra en una mezcla de HClO_4 y HNO_3 . Las muestras se secan y se redisuelven en HNO_3 y se vuelven a secar para eliminar los restos de HClO_4 (Chesley et al. 1994)**.
8. Descomposición de 250 mg de fluorita pulverizada mediante una solución con 8% de AlCl_3 (Merck) durante 2h a 70°C en un baño de agua caliente (Bau y Dulsky 1995).
9. 10 mg de fluorita en $\text{HF} + \text{HClO}_4$ (Subías et al. 1998)*.
10. Oxidación de la muestra con 0.5 ml de ácido perclórico (70% HClO_4) + 3 ml de HF en un recipiente de teflón que se coloca en una parrilla caliente (500K) para su evaporación casi total. Finalmente se le añaden 3ml de HF y se evaporan a 373K hasta evaporación casi total. Al final se añaden 10 ml de HCl 6N y se calienta la

solución a 500K (Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica de la UNAM)**.

11. Fusión alcalina mediante un fundente (tetraborato de litio, hidróxido sódico, etc) (Activation Laboratories, Canadá) e Instituto de Geología de la UNAM para determinación de flúor**.
12. Mediante bombas a presión (5 ml HF + 6 ml HCl + 6 ml HNO₃) en microondas, (Laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica de la UNAM)*.

Después de diferentes ataques, la disolución más eficaz se ha conseguido mediante la adición y evaporación repetida de ácido fluorhídrico y ácido perclórico en bombas abiertas de teflón con 150 a 200 mg de muestra finamente molturada o mediante vapores ultrapuros de ácido perclórico según el siguiente proceso:

1. Secado de la muestra en una estufa a 80°C.
2. Pesar la muestra en el vaso PFA de 100 ml y agregar 10 ml de HF y 10 ml de HClO₄.
3. Tapar los vasos con parafilm y dejar reposar toda la noche en la campana de extracción de gases.
4. Evaporar en la parrilla de calentamiento a 125°C hasta que se forma una pasta cristalina (2-3h).
5. Repetir el paso 4 las veces necesarias hasta que la muestra quede totalmente digerida.
6. En cada adición de ácido la solución fue evaporada hasta sequedad.
7. Este proceso se ha utilizado en todas las muestras de la serie A en las que hemos determinado la concentración de lantánidos mediante ICP-MS y para las que se han procesado para mediciones isotópicas de Sr y Nd.

Las muestras en las que hemos medido U y Th por ICP-MS para datación (U-Th)/He se han procesado por fusión alcalina con un fundente de alta pureza.

Las muestras utilizadas para la medición de flúor mediante electrodos selectivos de iones se

han atacado por fusión alcalina normal ya que las posibles impurezas del fundente no afectan en este caso a las mediciones.

2.8. Determinación del flúor

La determinación de flúor se realizó mediante electrodos selectivos de iones. Este método consiste básicamente en un medidor de pH con aplicaciones analíticas específicas. Estos electrodos están diseñados para responder a cambios de actividad de un ión específico de la solución (F en nuestro caso). El electrodo consta de un tubo que contiene una solución electrolítica y en el que está inmerso el contacto metálico del electrodo. En la parte inferior tenemos una membrana selectiva de iones. Dicha membrana consiste en un cristal de fluoruro de lantano dopado con europio. Cuando el cristal está inmerso en la solución solo los iones de flúor (y en menor grado los OH⁻) pueden pasar por sus canales. El procedimiento seguido es el siguiente:

1. Se pesaron 200 mg de muestra y se introdujeron en un crisol de platino en el que previamente se habían fundido 250 mg de fundente (NaOH) mediante un mechero Bunsen.
2. Se colocó el crisol en una mufla a una temperatura mínima de 500°C durante unos 30 minutos.
3. Se dejó enfriar el crisol y mientras aún estaba ligeramente caliente añadimos agua destilada y esperamos que el material fundido se despegue del recipiente.
4. Se transfirió el contenido junto con el agua de limpieza a un recipiente de plástico.
5. Añadimos 5 ml de ácido nítrico concentrado.
6. Añadimos a la solución 6 gramos de citrato amónico con el fin de eliminar los complejos de Al y Fe que podrían interferir en la determinación del flúor.
7. Añadimos gota a gota una solución concentrada de NaOH hasta obtener un pH de 6.1

8. Transferimos la solución a un matraz y enrasamos a 50 ml.
9. Para la medición de flúor la calibración del aparato se realizó con patrones de 1 y 10 ppm que se preparan de la misma forma que la muestra.

2.9. Análisis de lantánidos y elementos traza mediante ICP-MS

Se analizaron un total de 84 muestras distribuidas de la siguiente forma: 66 análisis de fluorita, 2 de barita, 7 de carbonatos (sedimentarios e hidrotermales), 6 de rocas volcánicas del encajante y 3 de arcillas. Se han determinado dos series de muestras utilizando métodos y laboratorios diferentes para poder contrastar resultados. Los procedimientos y equipos empleados se describen para los dos conjuntos de muestras a continuación.

Serie A:

Unos 150-200 mg de muestra previamente digerida y secada hasta evaporación se han disuelto en 50 ml de solución con un 2% de HNO₃ y 10 µg/l de la solución usada como estándar interno (indio-renio). Inmediatamente se

transfirió el líquido a una botella limpia de polipropileno para su posterior análisis. La determinación de lantánidos se realizó mediante el ICP-MS VG-Elemental modelo PQ3 del Instituto de Geofísica de la UNAM. La calibración se realizó mediante soluciones de agua desionizada con 2% de ácido nítrico.

En todos los casos se han realizado tests de precisión y exactitud por comparación con materiales estándares de referencia, obtenidos del National Institute of Standards & Technology (NIST, USA). También se ha usado como estándar interno la roca basáltica del Cuaternario de Ciudad Universitaria (BCU3) (Tabla 2.2). Dado que el proceso de digestión es diferente del que utilizan otros autores muchas muestras (65%) se midieron por duplicado y se descartaron aquellas mediciones en que los duplicados diferían en más de un 5%, Tabla 2.3).

Cada serie de 6 muestras se midió conjuntamente con un blanco. Para los blancos siempre se reportan valores inferiores a 1 ppm en todos los elementos.

Estos análisis se realizaron con la ayuda de la Dra. Ofelia Morton y la M .en C. Elizabeth Hernández del Instituto de Geofísica de la UNAM.

Elementos	LD (ppb) (3σ del blanco)	BCU-3 (ppm) recomendado (\bar{x}_{rec})	BCU-3 (ppm) medido (\bar{x})	σ	Precisión: %DER = $(\sigma \cdot 100)/\bar{x}$	Exactitud: SST = $(\bar{x} - \bar{x}_{rec})/2\sigma$
La	0.006	23.6	26.06	1.291	4.95	0.793
Ce	0.006	51.61	53.39	1.855	3.48	0.825
Pr	0.006	6.62	7.35	0.295	4.01	0.054
Nd	0.022	28.42	30.66	1.816	5.92	1.017
Sm	0.028	6.34	6.54	0.330	5.05	0.016
Eu	0.010	2.17	2.17	0.158	7.30	0.000
Gd	0.018	5.48	6.38	0.358	5.61	0.080
Tb	0.005	0.88	0.89	0.070	7.95	0.000
Dy	0.012	5.36	5.79	0.530	9.16	0.056
Ho	0.003	1.16	1.05	0.100	9.46	0.003
Er	0.004	2.74	2.96	0.227	7.66	0.012
Tm	0.004	0.4	0.38	0.023	6.12	0.000
Yb	0.008	2.7	2.88	0.261	9.05	0.012
Lu	0.003	0.45	0.43	0.024	5.59	0.000

Tabla 2.2. Límite de detección (LD), desviación estándar relativa (DER), y exactitud instrumental del ICP-MS del Instituto de Geofísica respecto al valor de BCU-3 (Basalto Ciudad Universitaria-3). σ = desviación estándar, \bar{x} = promedio de los valores medidos, \bar{x}_{rec} = valor recomendado.

Elemento	1A	1B	CV	2A	2B	CV	3A	3B	CV	4A	4B	CV
La	0.67	0.78	15.3	2.89	2.74	5.2	1.34	1.06	23.4	0.84	0.82	2.4
Ce	0.86	0.87	0.4	5.88	5.73	2.7	1.57	1.51	3.7	1.02	1.02	0.0
Pr	0.20	0.21	6.4	0.92	0.84	8.9	0.37	0.25	39.7	-	-	-
Nd	0.47	0.46	2.0	3.32	3.14	5.7	0.66	0.61	8.5	0.67	0.78	15.2
Sm	0.19	0.21	10.1	0.82	0.73	11.6	0.37	0.19	61.2	0.40	0.41	2.5
Eu	0.03	0.03	9.1	0.20	0.19	5.4	0.04	0.04	8.2	0.05	0.05	0.0
Gd	0.12	0.11	9.3	0.70	0.65	6.8	0.12	0.11	6.4	0.28	0.23	19.6
Tb	0.02	0.02	10.6	0.12	0.11	8.1	0.02	0.02	5.2	0.06	0.07	15.4
Dy	0.12	0.12	7.1	0.66	0.61	7.6	0.11	0.11	2.5	0.37	0.43	15.0
Ho	0.03	0.03	0.2	0.12	0.11	5.5	0.03	0.02	6.5	0.08	0.08	0.0
Er	0.07	0.07	0.2	0.30	0.28	9.5	0.07	0.06	6.4	0.20	0.19	5.1
Tm	0.01	0.01	8.6	0.04	0.03	1.6	0.01	0.01	2.3	0.02	0.03	40.0
Yb	0.06	0.05	6.8	0.21	0.20	6.5	0.06	0.06	2.7	0.15	0.16	6.5
Lu	0.01	0.01	9.4	0.03	0.03	7.0	0.01	0.01	6.9	0.02	0.02	0.0

Tabla 2.3. Reproducibilidad de duplicados de 4 muestras medidas con el ICP-MS del Instituto de Geofísica. CV = Coeficiente de variación.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U
Blank	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.002	0.05	0.01
Control Material W2	11.3	23.5	2.98	13.4	3.14	1.17	3.65	0.62	3.97	0.82	2.31	0.347	2.07	0.303	2.27	0.52
Certified W2	11.4*	24*	(6.9)	14.0	3.25*	1.1*	3.6*	0.63	3.8*	0.76*	2.6	0.4	2.05*	0.33*	2.2*	0.53
Control Material WMG1	8.61	17.5	2.23	10.1	2.35	0.80	2.57	0.42	2.62	0.53	1.49	0.219	1.35	0.203	1.19	0.69
Certified WMG1	(8.2)	(16)		(9)	(2.3)	(0.8)		(0.4)	(2.8)	(0.5)		(0.2)	(1.3)	(0.21)	(1.1)	(0.65)
Calibration Standard MAG1	41.0	82.6	9.48	36.4	6.40	1.47	6.02	0.89	5.12	0.98	2.66	0.412	2.57	0.367	11.8	2.75
Certified MAG1	43*	88*	9.3	38*	7.5*	1.55*	5.8*	0.96*	6.2*	1.02*	3	0.43*	2.6*	0.40*	11.9*	2.7*
Calibration Standard BIR1	0.94	2.14	0.44	2.63	1.05	0.571	1.80	0.38	2.71	0.62	1.68	0.278	1.69	0.250	0.05	0.01
Certified BIR1	0.62*	1.96*	0.38*	2.5*	1.1*	0.64*	1.85*	0.36*	2.5*	0.57*	1.7*	0.26*	1.65	0.26*	0.03	0.01
Calibration Standard DNC1	4.30	9.05	1.21	5.48	1.40	0.653	2.02	0.41	2.98	0.68	1.94	0.334	2.01	0.304	0.26	0.06
Certified DNC1	3.8*	10.6	1.3	4.9*	1.38*	0.59*	2	0.41*	2.7	0.62	2*	(0.33)	2.01*	0.32*	(0.2)	(0.1)
Calibration Standard GXR2	27.9	55.6	5.93	21.9	3.65	0.866	3.37	0.52	3.18	0.65	1.83	0.294	1.89	0.285	9.03	3.04
Certified GXR2	26.6	51.4		(19)	3.5	0.81	(3.3)	0.48	3.3			(0.3)	2.04	(0.27)	8.8	2.9
Calibration Standard LKSD3	47.4	87.5	11.2	43.4	7.10	1.47	6.47	0.84	4.96	1.00	2.82	0.442	2.72	0.405	11.0	4.49
Certified LKSD3	52	90		44	8.0	1.50		1.0	4.9				2.7	0.4	11.4	4.6
Calibration Standard MICA Fe	197	465	49.0	183	30.9	0.632	20.7	2.49	10.9	1.49	3.82	0.565	3.50	0.480	177	89.9
Certified MICA Fe	200*	420*	49*	180*	33*	0.7*	21*	2.7*	11*	1.6*	3.8*	0.48*	3.5*	0.5*	150*	80*
Calibration Standard GXR1	9.0	14.8	2.09	9.1	2.75	0.67	4.05	0.8	5.18	1.04	2.76	0.43	2.41	0.331	2.6	34.9
Certified GXR1	7.5	17		(18)	2.7	0.69	4.2	0.83	4.3			(0.43)	1.9	0.28	2.44	34.9
Calibration Standard SY3	1,400	2,440	212	712	110	17.9	107	19.9	135	29.6	83.5	13.3	68.8	8.40	1,170	743
Certified SY3	1340*	2230*	223*	670	109	17*	105*	18	118	29.5*	68	11.6*	(82)	7.90	1003*	650*
Calibration Standard STM1	145	257	24.4	78.3	10.9	3.51	8.9	1.40	8.18	1.56	4.34	0.678	4.39	0.635	31.1	9.0
Certified STM1	150*	259*	19*	79*	12.6*	3.6*	9.5*	1.55*	8.1*	1.9	4.2*	0.69	4.4*	0.60	31*	9.06*
Calibration Standard IFG1	3.02	4.19	0.46	1.87	0.38	0.401	0.65	0.11	0.86	0.22	0.64	0.101	0.60	0.092	0.05	0.02
Certified IFG1	2.8*	4*	0.4*	0.2	0.4*	0.39*	0.74*	0.11*	0.8*	0.2*	0.63*	0.09*	0.6*	0.09*	0.1	0.02

Tabla 2.4. Blanco instrumental y reproducibilidad de diferentes estándares y materiales de control para el ICP-MS del laboratorio comercial ACTLABS.

Serie B:

Un total de 29 muestras de fluorita previamente puestas en disolución mediante fusión alcalina se analizaron en el laboratorio comercial Activation Laboratories (ACTLABS). En las mismas se midió la concentración de lantánidos y elementos traza mediante ICP-MS.

La precisión y exactitud de los resultados se ha determinado con los siguientes materiales de certificación: W2 y WMG-1 y los siguientes estándares de calibración: MAG1, BIR1, DNC1, GXR-2, LKSD-3, Mica-Fe, GXRI, SY3, STM1, IFG1 Tabla 2.4). Las concentraciones medidas de U y Th en las muestras de esta serie fueron utilizadas para calcular las edades (U-Th)/He de las mismas. Para los blancos siempre se reportan valores inferiores a 1 ppm en todos los elementos.

2.10. Inclusiones fluidas

Se prepararon en total 11 láminas doblemente pulidas utilizando las técnicas convencionales (Roedder 1984) en los talleres de laminación de La Comisión Federal de Electricidad (CFE) y del Instituto de Geología de la UNAM.

De estas 11 láminas, 9 son de la mineralización La Azul (Taxco) y 2 son de las mineralizaciones del distrito minero de Zacualpan (mina General Escobedo). Las mediciones microtermométricas se han realizado únicamente en fluorita y calcita.

De las 9 muestras de fluorita de La Azul, 3 son muestras de superficie (código Az: Az7, Az20, Az22) y 6 son muestras procedentes de núcleos de barrenación (código T: T1, T3, T6, T9, T33, T34).

Las mediciones microtermométricas se han realizado mediante una platina Linkam THMS en la Universitat de Barcelona (España). Las salinidades se han calculado según el método de Bodnar (1992). Algunos cálculos microtermométricos se han realizado mediante el programa FLINCOR (Brown 1989). Las muestras Az22 y T3 se han observado también con un microscopio de luz ultravioleta (UV). La microsonda RAMAN de los Serveis Científic Tècnics de la Universitat de Barcelona se utilizó para hacer mediciones cualitativas en cuatro muestras (T34, T3, Az22, Az20) del distrito minero de Taxco.

La preparación de láminas doblemente pulidas y el estudio microtermométrico se ha hecho cuidadosamente según las indicaciones de diferentes autores (Goldstein 2001) para los minerales con exfoliación (calcita, fluorita):

1. Las mediciones se han hecho a velocidades de calentamiento muy bajas para evitar que se produzcan fracturas.
2. Las láminas pulidas se rompieron en pequeños fragmentos y solo se midieron las inclusiones que se pueden observar de una vez, el resto se desecharon para evitar posibles problemas de decrepitación parcial de las muestras.
3. Siempre se ha medido la Th antes que las medidas de enfriamiento para evitar que se produzcan decrepitaciones (totales o parciales) por enfriamiento.
4. Cuando no se ha podido distinguir de forma clara el origen de las inclusiones se han medido las que son con toda seguridad secundarias y se han comparado los resultados con inclusiones que creemos pueden ser primarias para establecer diferencias microtermométricas entre ambos grupos.

En las inclusiones fluidas estudiadas se han intentado medir los siguientes datos microtermométricos:

1. **Th**: temperatura de homogenización a una sola fase. Es un valor indicativo de la temperatura mínima a la cual se atrapó el fluido y nos permite estimar la densidad de la solución mineralizante.
2. **Tm**: temperatura de fusión del hielo. Nos permite calcular la salinidad.
3. **Te**: temperatura eutéctica de formación de un líquido por calentamiento de una inclusión cristalina sólida. Se toma como tal el momento en que empieza la fusión. Es importante para definir de forma cuantitativa el sistema químico que más se parece al fluido encontrado en las inclusiones (NaCl-H₂O, NaCl-CaCl₂-H₂O, NaCl-H₂O-CO₂).
4. **Tf(c)**: temperatura de fusión del clatrato. Al enfriarse los volátiles no acuosos forman sólidos por combinación con agua. Estos

hidratos de gas se denominan clatratos. A veces es difícil estimar su presencia.

Las mediciones de la temperatura de homogenización se han podido determinar con una precisión del 2% y las temperaturas de fusión del hielo con un error máximo de un 0.2‰.

Estos análisis se realizaron con la inestimable ayuda de la Dra. Pura Alfonso de la Facultad de Geología de Barcelona (España).

2.11. Isótopos estables

Para evitar contaminación, las muestras se extrajeron puntualmente mediante una broca de carburo de tungsteno o diamante según el caso.

Para las determinaciones isotópicas se utilizaron dos espectrómetros de masas: el primero un Finnigan MAT-250 del Instituto de Geología de la UNAM (M. en C. Pedro Morales y Edith Cienfuegos) que se utilizó para medir O y C en carbonatos y el segundo un MI1201 en Moscú, Rusia (Dr. B. Pokrovsky) en que se midió O y C de carbonatos, O de silicatos y O y S de sulfato utilizando en ambos casos las técnicas convencionales (Hoefs 1997).

Para los análisis de C y O en carbonatos, se transformó el carbonato en CO₂ mediante ácido fosfórico y se purificó el gas mediante diferentes trampas en una línea de vacío.

El O en silicatos fue extraído mediante BrF₃ y posteriormente convertido a CO₂, purificado y analizado. El S del sulfato se convirtió a SO₂ por reacción con un agente oxidante. Los resultados de O y C se han expresado en la notación δ relativa al V-SMOW y PDB respectivamente. La reproducibilidad de los resultados es de 0.2‰ para los datos de C, 0.2‰ para los de O y 0.5‰ para los de S.

En total se realizaron 24 análisis de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en carbonatos, 15 de $\delta^{18}\text{O}$ en cuarzo, 1 de $\delta^{34}\text{S}$ en barita y dos de D y $\delta^{18}\text{O}$ en anfíboles de la roca volcánica de Taxco.

2.12. Isótopos radiogénicos

2.12.1. Rb/Sr y Sm/Nd

Las soluciones obtenidos de la digestión de fluorita (ver párrafo 2.7) se disolvieron de nuevo en ácido clorhídrico ultrapuro para ser separadas en dos alícuotas. A una se le añadió trazador ^{87}Rb y a la otra una combinación de los trazadores ^{84}Sr - ^{145}Nd - ^{149}Sm para realizar en ambos casos mediciones por dilución isotópica en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) de la UNAM.

El Rb y el Sr se separaron mediante columnas de cuarzo que contienen resinas DOWEX de intercambio catiónico calibradas previamente por espectroscopía de absorción atómica. Para separar el Sm-Nd se utilizaron unas columnas de menor tamaño con polvo de teflón y resinas de intercambio aniónico previamente calibradas por colorimetría.

El Rb fue medido mediante un espectrómetro modelo NBS (Teledyne SS-1290) de un solo colector instalado en el Instituto de Geología de la UNAM. Las relaciones isotópicas de Sr, Sm y Nd se midieron mediante un espectrómetro modelo Finnigan MAT 262 del Instituto de Geofísica de la UNAM, operando en modo estático. Para realizar correcciones por fraccionamiento se utilizaron las siguientes relaciones: $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$; $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ y $^{152}\text{Sm}/^{147}\text{Sm} = 1.78308$.

Las muestras fueron cargadas en un filamento de renio y medidas como iones metálicos. Los resultados y la desviación estándar obtenida en cada caso se pueden observar en las tablas del Capítulo 9. Para la relación isotópica de Sr se obtuvieron desviaciones estándares entre 0.00034 y 0.000046 y para la relación isotópica de Nd desviaciones estándares entre 0.000015 y 0.000091.

La relación de Sr se midió en 8 muestras de fluorita (7 de Taxco y 1 de Zacualpan) y 3 de carbonatos. En las fluoritas también determinamos las concentraciones de Rb y Sr por dilución isotópica. De las 7 muestras de Taxco, 6 son de fluorita temprana (A20, Az7, T1, T111, Az21 y Az 25) y 1 de fluorita tardía (Az48B). Las

relaciones isotópicas de Nd y la concentración de Sm y Nd por dilución isotópica se determinó en las mismas muestras de fluorita que se utilizaron para el Sr.

Las mediciones se realizaron con la inestimable ayuda del Dr. Julio Morales y las Maestras Gabriela Solís y Ma del Sol Hernández del Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS) de la UNAM.

2.12.2. K/Ar

Se seleccionaron 4 muestras (sericita, feldespato, vidrio y barita) para análisis K-Ar, que fueron medidas en el espectrómetro MM1200 del Instituto de Geología de la UNAM. El K se midió por fluorescencia de rayos X utilizando el método descrito por Solé y Enrique (2001). El Ar se extrajo por fusión de en un horno de doble vacío con un crisol de tantalio o mediante fusión láser, utilizando un láser de infrarrojo de CO₂ modelo MIR-10 en el Instituto de Geología de la UNAM. El gas extraído se mezcló con un trazador de ³⁸Ar para realizar mediciones por dilución isotópica. Los gases nobles se purificaron utilizando dos getters SAES operados uno a temperatura ambiente y el otro a 400°C. También se usó una trampa de nitrógeno líquido para atrapar el H₂O y el CO₂. Los errores en las edades K-Ar se calcularon considerando un 1% de error en las mediciones de K (Solé y Enrique 2001) y tomando en cuenta las correcciones de fraccionamiento, la precisión de las pesadas y la calibración del trazador.

Las mediciones se realizaron bajo supervisión del Dr. Jesús Solé responsable del laboratorio de gases nobles del Instituto de Geología de la UNAM.

2.13. Determinación de la distribución de uranio y torio en algunas muestras mediante la técnica de autoradiografía utilizando detectores de CR-39

Para la detección de partículas alfa eyectadas durante la desintegración radioactiva del uranio, el torio y sus isótopos hijos las muestras fueron

preparadas como secciones pulidas y puestas en contacto con el detector (CR-39). Posteriormente la muestra y el detector se situaron en un recipiente al vacío para evitar la interacción con el radón ambiental. El tiempo de exposición del detector fue de tres meses. Dicho periodo se calculó en base a los resultados que previamente habíamos obtenido mediante espectrometría gamma de las muestras. Finalmente los detectores fueron químicamente atacados (“etching”) mediante una solución 6M de KOH a una temperatura de 60°C ± 1°C. El tiempo de ataque se seleccionó en intervalos de cinco horas hasta un total de 20 horas. Las trazas formadas fueron observadas y su densidad calculada. En cada paso los detectores fueron lavados con agua destilada durante 15 minutos y secados cuidadosamente con papel absorbente, evitando en cualquier momento el deterioro físico de los mismos.

Esta metodología se aplicó a 10 muestras del distrito minero de Taxco (La Azul). El material se preparó conjuntamente con el Dr. Guillermo Espinosa y el M. en C. José Ignacio Golzarri del Instituto de Física de la UNAM.

2.14. Datación (U-Th)/He

Por primera vez aplicamos con éxito la datación (U-Th)/He a fluorita rica en uranio del distrito minero de Taxco (Pi et al. 2005). Dado que se trata de las primeras dataciones de fluorita a nivel mundial mediante este método y que es la primera vez que este procedimiento se lleva a cabo en México queremos concretar aquellos aspectos que nos han permitido su utilización y establecer algunos criterios que faciliten la datación de fluoritas de otros depósitos.

Con las posibilidades analíticas actuales del laboratorio de Gases Nobles del Instituto de Geología de la UNAM, se decidió medir el (U-Th) y el He en alícuotas separadas. Esto nos ha obligado a hacer una selección muy estricta ya que las dos alícuotas deben ser totalmente homogéneas, puras e iguales entre si. Las autoradiografías realizadas a las secciones pulidas nos permiten seleccionar las áreas más uniformes en contenido de U+Th.

La fusión de la muestra se ha realizado con láser para disminuir tanto el tamaño de la muestra como el blanco analítico pero también podría realizarse mediante un horno convencional siempre y cuando no sea de tantalio ya que este metal puede fundirse en presencia de flúor a alta temperatura (se forma un eutéctico). La extracción de gases se realizó mediante un sistema láser infrarrojo de CO₂ modelo MIR-10 del Instituto de Geología de la UNAM, que nos ha permitido trabajar con cristales individuales de pequeño tamaño, un blanco instrumental muy bajo y realizar análisis en menor tiempo fundiendo fácilmente la fluorita (temperatura de fusión 1423°C).

La determinación del He se realizó mediante el espectrómetro de masas del Instituto de Geología de la UNAM, modelo VG Isotopes Ltd. MM1200. Desafortunadamente el calentamiento por láser provoca la pérdida parcial del U y del Th (Reiners y Farley, 1999), por lo que para determinar la concentración de U y Th con precisión se utilizaron alícuotas separadas que se midieron mediante ICP-MS (muestras serie B).

Las muestras se han calibrado utilizando como estándar el apatito de Cerro de Mercado (Solé y Pi 2005) ya que la edad (U-Th)/He en este mineral es conocida y próxima a la de las fluoritas que estamos estudiando. Por el momento no existen estándares de helio.

Después de analizar por duplicado o triplicado 33 muestras consideramos que los criterios fundamentales a tomar en cuenta para la selección de muestras son los que siguen.

1. Selección de muestras con concentración y distribución de U conocidas. La concentración de uranio y torio se ha medido mediante ICP-MS. La distribución de los elementos radioactivos se ha determinado mediante la técnica de autoradiografía alfa.
2. Las muestras deben ser puras y no incluir inclusiones de otros minerales (barita, cuarzo, calcita).
3. El contenido en U mínimo es de 1 µg/g pero para muestras muy jóvenes se necesita que la concentración de U sea superior, ya que la señal de medición de He sería muy baja. Lógicamente los límites de detección y la precisión y exactitud dependerán de la metodología e instrumentación utilizada (Capítulo 11).
4. Se deben descartar las muestras con muchas inclusiones ya que no funden bien y además podrían acarrear He cristal o mantélico. Hemos comprobado que las muestras más ricas en inclusiones fluidas explotan en muchos fragmentos cuando son calentadas mediante el láser.
5. Es fundamental conocer la paragénesis del depósito y saber si la fluorita que se está datando es temprana o tardía, primaria o secundaria, dado que el método permite datar los diferentes episodios de mineralización. Si no se realiza de esta forma, los resultados serán frustrantes y difíciles de interpretar geológicamente.
6. En la mayoría de casos se obtienen mejores resultados fechando cristales grandes que pequeños para evitar problemas como la pérdida de He por difusión.
7. La datación de fluoritas de los MVT tiene que incluir un estudio de los gases (principalmente He) en las inclusiones fluidas. Dado que estos yacimientos se forman a partir de fluidos que circulan durante mucho tiempo en la corteza pueden acarrear gran cantidad de helio cristal. Los detalles analíticos y de calibración se describen de forma detallada en el Capítulo 11 ya que es la primera vez que se usa dicha metodología en México.

CAPÍTULO 3. Geología regional

3.1. Antecedentes	33
3.1.1. Antecedentes del distrito minero de Taxco	33
3.1.2. Antecedentes del distrito minero de Zacualpan	35
3.2. Marco geológico regional de las mineralizaciones de fluorita	35
3.2.1. Terreno Guerrero.....	36
3.2.2. Plataforma Guerrero-Morelos.....	37
3.3. Unidades litoestratigráficas del distrito minero de Taxco	38
3.3.1. Esquisto Taxco- Roca verde Taxco Viejo	38
3.3.2. Sedimentos marinos del Cretácico	39
3.3.3. Formación Balsas	39
3.3.4. Rocas volcánicas terciarias	40
3.4. Unidades litoestratigráficas del distrito minero de Zacualpan.....	41

Índice de Figuras

Figura 3.1. Mapa geodinámico de México con la situación de las provincias volcánicas terciarias y el área de estudio.....	33
Figura 3.2. Terrenos tectonoestratigráficos del sur de México y situación del área estudiada.	35
Figura 3.3. Secuencias tectonoestratigráficas del terreno Guerrero.	37
Figura 3.4. Columna de las principales unidades litoestratigráficas del distrito minero de Taxco	40
Figura 3.5. Columna de las principales unidades litoestratigráficas del subterreno Teloloapan.....	42

3.1. Antecedentes

En el sector Sur de México los depósitos de fluorita más importantes se localizan en los estados de Guerrero y México y se concentran principalmente en dos distritos mineros: Taxco y Zacualpan, situados al Sur del Cinturón Neovolcánico (Figura 3.1). Geológicamente estos distritos presentan características diferentes y a pesar de su proximidad geográfica es difícil, aún en la actualidad, establecer la conexión temporal, la continuidad litológica o la relación tectónica entre ambas zonas ya que no se ha establecido de forma detallada la geología de base del área de Zacualpan y no existen tampoco reconstrucciones paleogeográficas completas. A continuación se detallan por separado los antecedentes consultados para cada uno de estos distritos mineros.

3.1.1. Antecedentes del distrito minero de Taxco

Existen diversos estudios generales sobre los yacimientos minerales del distrito minero de Taxco, siendo los más importantes los de Campa (1923), Foshag et al. (1946), Fowler et al. (1948), Osborne (1956), Florenzani-Valderrama (1974), Campa et al. (1977), Cuevas-Parada et al. (1981), García-Medina y Ramos-Murillo (1981) y Clarke (1990). También encontramos estudios más concretos como son las tesis de Lejía-Vázquez (1973), quien realizó un estudio sobre los depósitos de reemplazo y la de Gómez-Fregoso (1974) que se ocupa del estudio del manto San Antonio. Estos estudios citados se enfocan principalmente a los famosos depósitos de Ag-Pb-Zn del distrito.

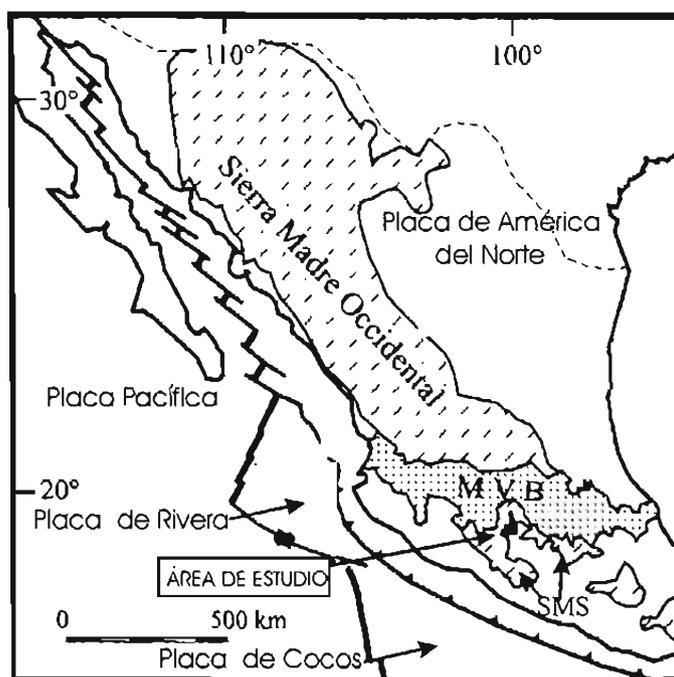


Figura 3.1. Mapa geodinámico de México con la situación de las provincias volcánicas terciarias y el área de estudio. Modificado de Ferrari et al. (1999). MVB = Cinturón Volcánico mexicano. SMS = Sierra Madre del Sur.

Por lo que respecta al estudio de los yacimientos de fluorita de Taxco el primer trabajo es el de Ordóñez (1941). Este autor indica que la mina de fluorita La Azul era la más importante de México en la década de los cuarenta y describe que afloraba como un crestón con abundantes fragmentos de fluorita incluidos en una matriz arcillosa blanca, siguiendo la dirección de una falla NNE-SSW. Atribuye la mineralización a un proceso epitermal.

Según Foshag et al. (1946) el material más explotable en la mina La Azul (la más importante de fluorita del distrito de Taxco) se encuentra asociado a la riolita. Consideran que el cuerpo mineralizado está intruido por material riolítico posterior a la formación del depósito ya que describen la presencia de material brechoso con clastos de fluorita y matriz de naturaleza ígnea.

Osborne (1956) relaciona las mineralizaciones de fluorita de Taxco con la falla Xochicalco-Gavilán y describe en La Azul la presencia de una brecha volcánica mineralizada con clastos de carbonato. Fernández-González (1956) presenta una descripción del mineral, la ley, reservas y rocas del encajante para esta misma mina. Es uno de los pocos trabajos que incluye un esquema geológico simple de la mina. Este autor describe de forma general todos los yacimientos del área y hace una cuantificación de reservas.

Debemos mencionar que estos primeros estudios se vieron en parte motivados por el aumento de demanda de materias primas como el flúor durante la Segunda Guerra Mundial y en ellos se proponían distintos mecanismos para explicar el origen de estos depósitos, como por ejemplo:

- a) reemplazo de la caliza y de las riolitas en las zonas de falla (Foshag et al. 1946)
- b) reemplazo en una chimenea volcánica (Osborne 1956)
- c) reemplazo de fragmentos de caliza en cenizas volcánicas en una zona de dolina (Gillson 1960)
- d) disolución de la caliza y colapsamiento del flujo ignimbrítico posterior a la mineralización (Fries 1960).

En 1962 el Consejo de Recursos Minerales presenta un estudio sobre los yacimientos de fluorita de México en que constan, entre otras, descripciones generales de las mineralizaciones de las zonas de Taxco y Zacualpan.

En relación al estudio más concreto de la mineralización de La Azul, debemos citar la tesis de licenciatura de Santamaría-Díaz (1992) en la que se describe la “estratigrafía” básica de la mina, basándose en la observación macroscópica de algunas muestras de núcleos de perforación, de la Compañía Minera “Las Cuevas” (San Luis Potosí), su actual propietaria. Con base en estos datos dicho autor describe las siguientes unidades: caliza, brecha mineralizada de calizas y brecha riolítica con o sin mineralización.

El Ing. Muñoz (1980) realizó un estudio titulado “Estudio Petrográfico y Minerográfico de Muestras de beneficio Mineral” para la Compañía “Las Cuevas”. También dentro del marco de los estudios de exploración llevados a término por esta empresa, tenemos noticia del informe “Estudio de la caracterización y asociación mineralógica de La Azul, Taxco, Guerrero” realizado por los Doctores Alejandro López Valdivieso y Roberto Zaragoza Mosqueda. Por ser de propiedad privada no ha sido posible tener acceso a estos dos informes.

Debemos señalar que los diferentes estudios de estos depósitos y en especial de la mina La Azul son principalmente de tipo descriptivo. Dado que se realizaron en momentos muy distantes en el tiempo (1941-1992) podemos imaginar que los elementos que más apreciaron los diferentes autores depende en gran medida del tipo de explotación y de los afloramientos. Así Ordóñez (1941), es el único autor que describe la parte alta de la mina La Azul. Posteriormente la parte más alta de la mina desapareció ya que fue explotada a cielo abierto con terrazas de 5 m cada una. Por otra parte las publicaciones más recientes (1989-1992) de La Azul se basan principalmente en la descripción de los núcleos de sondeo que se extrajeron de la parte más profunda de la mina en la última etapa de explotación (Anexo A-3).



Figura 3.2. Terrenos tectonoestratigráficos del sur de México y situación del área estudiada. Modificado de Morán et al. (1999). SMO=Sierra Madre Occidental, G=Guerrero, TMVB=Faja volcánica mexicana, SM=Sierra Madre Oriental, Mi=Mixteco, O=Oaxaqueño, J=Juárez, X=Solapa, Ma=Terreno Maya.

3.1.2. Antecedentes del distrito minero de Zacualpan

He podido consultar pocas referencias sobre este distrito minero ya que la mayoría de estudios han sido realizados por compañías mineras particulares y no son públicos.

La historia minera del distrito de Zacualpan puede encontrarse en Villaredo (1905-1906), Villafaña (1910), Ortega y Larsen (1933) y Robles-Ramos (1937). Estudios geológicos más recientes son los de Romero (1979) y Muñoz-Cabral (1981).

No hemos encontrado en ningún caso referencias a estudios geoquímicos (datos de lantánidos, isótopos, dataciones...) de las mineralizaciones de fluorita de estos distritos mineros. Tampoco disponemos de ningún estudio detallado de la paragénesis mineral de estos yacimientos de fluorita.

3.2. Marco geológico regional de las mineralizaciones de fluorita

Los depósitos estudiados se encuentran encajados (según el distrito) en rocas volcánicas del Terciario, carbonatos del Cretácico y rocas metamórficas de edad y origen muy controvertidos. Las rocas volcánicas son muy ricas en sílice, de afinidad calciocalina y se relacionan genéticamente con el arco magmático asociado a la subducción del margen Pacífico de México. Los carbonatos del Mesozoico constan básicamente de secuencias de plataforma y se relacionan con una transgresión al final del Jurásico. De forma genérica las rocas metamórficas son una secuencia compleja y altamente deformada de rocas volcano-sedimentarias metamorfozadas en facies de esquistos verde.

En el distrito de Taxco los yacimientos de fluorita más importantes se encuentran en el contacto entre las rocas volcánicas terciarias y los carbonatos Cretácicos de plataforma.

En el distrito Zacualpan las mineralizaciones de fluorita son vetas hidrotermales y se encuentran encajadas en las secuencias metamórficas de bajo grado (esquisto verde).

En la región estudiada se ha considerado que las rocas volcánicas terciarias cubren la zona de transición entre dos dominios tectónicos diferentes (Figura 3.2) del Mesozoico (Campa y Coney 1983): a) Terreno Guerrero y b) Plataforma Guerrero-Morelos.

3.2.1. Terreno Guerrero

Dicho terreno se considera como el mayor afloramiento de productos volcánico-sedimentarios del Mesozoico de México (Figura 3.3) y se relaciona con la convergencia de placas en el margen oeste de México. Anteriormente se había designado como Complejo Tierra Caliente (Ortega-Gutiérrez 1981) o terreno Nahuatl (Sedlock et al. 1993).

A pesar de los diversos estudios que se han venido realizando en la zona no se conoce totalmente el origen, la relación mutua y la evolución de estos materiales. En la actualidad algunos autores (Campa y Ramírez 1979; Ortiz et al. 1991; Centeno et al. 1993; Tardy et al. 1994) consideran que las rocas volcánicas del Terreno Guerrero deben relacionarse con arcos de islas intraoceánicas asociados a la subducción del margen Pacífico. Otros autores (Campa y Coney 1983; Ramírez et al. 1991; Talavera et al. 1993) las interpretan como arcos intraoceánicos separados por cuencas sedimentarias.

En base a su estratigrafía y estructura se subdividió inicialmente en tres subunidades denominadas subterreno Teloloapan, subterreno Huetamo y subterreno Zihuatanejo (Campa y Coney 1983). En la actualidad, considerando sus características geoquímicas e isotópicas y su heterogeneidad, se divide como mínimo en cuatro subterrenos (Centeno et al. 2003). Se describe las características geológicas y geoquímicas del subterreno Teloloapan por ser esta la zona donde se ubican los depósitos de fluorita del distrito minero de Zacualpan.

3.2.1.1 Subterreno Teloloapan

Está expuesto en la parte este del terreno Guerrero y está constituido por una secuencia volcanosedimentaria de arco de islas intraoceánico muy deformada y de bajo grado metamórfico que se empezó a formar a finales del Jurásico y continuó durante el Cretácico (Campa et al. 1974; de Cserna et al. 1978; Campa y Ramírez 1979; de Cserna y Fries 1981; Guerrero et al. 1990, 1991, 1993; Elías-Herrera y Sánchez-Zavala 1992). En este subterreno se ubican los yacimientos de fluorita y gran número de yacimientos metálicos del distrito minero de Zacualpan.

En la base existe una sucesión metamórfica (Tejupilco) que según algunos autores (Elías-Herrera y Sánchez-Zavala 1992) se formó antes que los materiales de arco y según otros autores (Campa y Ramírez 1979; Ramírez et al. 1991) formarían parte de este arco.

En conjunto está constituido por un grueso paquete de composición básica a intermedia de lavas almohadilladas o masivas, brechas almohadilladas y hialoclastitas intercaladas en la parte inferior con radiolaritas silíceas y en la parte alta con conglomerados volcánicos, depósitos de “debris flow” y estratos discontinuos de caliza arrecifal del Aptiano (Mendoza et al. 2000). También hay grauvacas, carbonatos bioclásticos, “flysch” arenosos y pizarras (Campa y Ramírez 1979; Guerrero et al. 1990, 1993; Mendoza et al. 2000).

Por lo que respecta a las rocas volcánicas se observa un predominio de rocas basálticas y una pequeña representación de andesitas, dacitas y riolitas. Estas lavas están empobrecidas en Fe, Mg, Cr y V y enriquecidas en LFSE (low-field strength elements) y LREE. Presentan anomalías negativas de Nb, Zr y Ti y se consideran características de series relacionadas a procesos de subducción. Los valores de ϵNd se sitúan siempre en el rango de +2 y +6. Se puede definir como un arco de islas intraoceánico evolucionado (Hauteriviano-Cenomaniano) que contiene materiales magmáticos calcialcalinos ricos en K (Centeno et al. 2003).

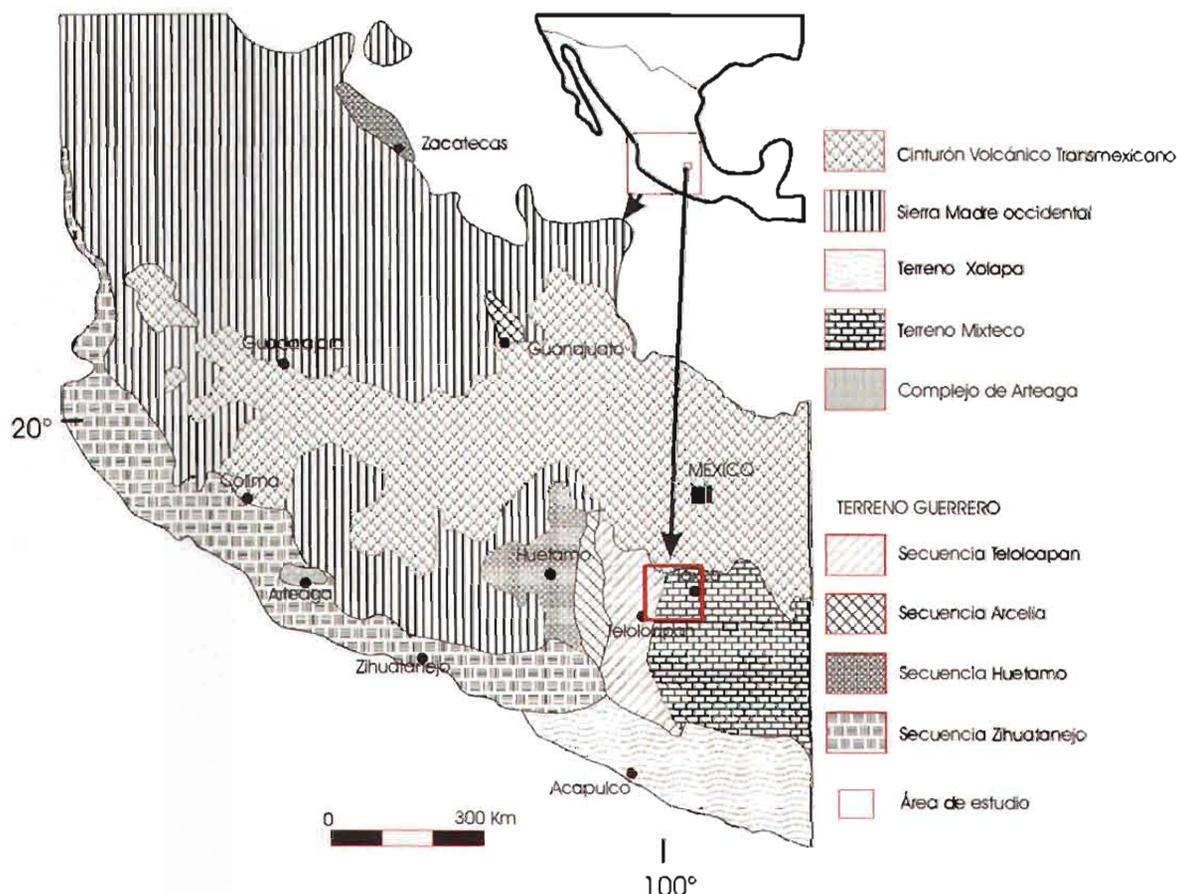


Figura 3.3. Secuencias tectonoestratigráficas del terreno Guerrero, modificado de Campa et al. (1981).

Estructuralmente se caracteriza por un sistema complejo de cabalgaduras con vergencia al este que afectan a los carbonatos cretácicos de la plataforma Guerrero-Morelos y/o a la Fm. Mexcala (Campa y Ramírez 1979; Guerrero-Sáustegui et al. 1991; Centeno et al. 1993).

Se ha considerado una tectonogénesis de varias fases (mínimo dos estadios de deformación: final del Cretácico - inicios del Terciario) que generó pliegues isoclinales vergentes al este e inversiones y repeticiones de la secuencia sedimentaria. Los principales elementos estructurales son foliación y crenulación, fallas y fracturas. En base a los datos mineralógicos el metamorfismo se ha caracterizado en las facies zeolita, prehnita-pumpellyita y esquistos verde (Talavera et al. 2001; Centeno et al. 2003) y se ha

observado una zonación del mismo en profundidad.

3.2.2. Plataforma Guerrero-Morelos

Aflora una secuencia marina carbonatada y clástica (Jurásico superior - Cretácico superior) que descansa sobre rocas metamórficas representadas por el esquistos Taxco y la Roca Verde de Taxco (Fries 1960; de Cserna et al. 1975; Campa e Iriondo 2003) y está cubierta por rocas clásticas continentales, rocas volcánicas de arco del Eoceno-Oligoceno y rocas sedimentarias del Neógeno formando parte del denominado terreno Mixteco. El distrito minero de Taxco queda ubicado dentro del terreno Mixteco pero casi en el contacto de este con el Terreno Guerrero.

3.3. Unidades litoestratigráficas del distrito minero de Taxco

Las diferentes unidades litoestratigráficas que se encuentran de base a techo en esta región son: secuencia volcánica sedimentaria metamorfozada, Fm. Morelos, Fm. Mexcala, Fm. Balsas, Fm. Acamixtla, Fm. San Gregorio, Fm. Teneria y Fm. Huizteco (Figura 3.4).

Las rocas más antiguas son las de la secuencia volcano-sedimentaria metamorfozada conocida como Esquisto Taxco-Roca verde Taxco Viejo (Fries 1960) del Jurásico Superior-Cretácico Inferior (Campa 1978). Encima encontramos las calizas de plataforma de la Fm. Morelos que se interpretan asociadas a la transgresión marina iniciada en el Jurásico (Córdoba 1980; Campa y Coney 1983). En tercer lugar encontramos las lutitas y areniscas del Cretácico Superior de la Fm. Mexcala, que se consideran características del inicio de la Orogenia Laramídica y finalmente los depósitos de la Fm. Balsas, que constituyen una clásica molasa continental postectónica. Todo ello cubierto por rocas volcánicas calcialcalinas del Terciario. A continuación se describe cada una de estas unidades.

3.3.1. Esquisto Taxco- Roca verde Taxco Viejo

Esta unidad descrita por Fries (1960) es una secuencia volcano-sedimentaria metamorfozada con coloraciones verde-gris (clorita + epidota) que aflora en las inmediaciones de Taxco-Tehuilotepic a tan solo 13 km de la mina y en la parte SE del poblado de Taxco Viejo. Inicialmente (Fries 1960) se dividió en dos subunidades:

Esquisto verde de Taxco

Se definió como una secuencia de rocas pelíticas y volcánicas, formada principalmente por esquistos de sericita y cuarzo (grano fino y medio), esquistos de clorita, esquistos grafiticos, pizarras negras, metalavas y metatobas. Estas rocas presentan un grado metamórfico en facies esquisto verde y una foliación secundaria con orientación variable.

Roca verde Taxco-Viejo

Definida como derrames de lavas, tobas y lahares con graucavas y pizarras dispuestas sobre el Esquisto Taxco. Predominan las rocas de naturaleza andesítica. En las lavas se han observado también vetas de calcita.

En base a datos petrográficos, mineralógicos y geoquímicos de las lavas Talavera et al. (1993) asignan a estas secuencias metamorfismo en facies de zeolita-esquisto verde (100-350°C) y concluyen que ambas unidades pueden agruparse en una sola.

Geoquímicamente las lavas de estas secuencias constituyen una serie diferenciada de andesitas, dacitas y riolitas (sin basaltos). En la parte más baja de la secuencia predominan las andesitas y las dacitas que pasan a composición riolítica en las zonas más superficiales. Las andesitas y dacitas son porfídicas (fenocristales de plagioclasa, óxidos de hierro-titanio y cuarzo) y no tienen minerales ferromagnesianos. En la matriz, que era originalmente vítrea, encontramos cristales milimétricos de plagioclasa y de clorita orientados según una foliación (Talavera et al. 1993). Los materiales riolíticos son piroclastos y más raramente ignimbritas foliadas (con fenocristales de cuarzo, feldespatos potásico y plagioclasa) en una matriz foliada con mica blanca. La mineralogía primaria de las andesitas ha sido borrada por las recrystalizaciones sincinemáticas. Como fases secundarias se encuentran albita, clorita, mica blanca, óxidos de hierro y cuarzo.

Los términos básicos de las rocas metavolcánicas se caracterizan por un enriquecimiento importante en elementos litófilos y una anomalía negativa de Eu que se considera característico de series calcialcalinas de ambiente de arco de isla y de margen continental activo (Talavera et al. 1993).

Su edad y su continuidad ha sido muy debatida desde su definición. Así Fries (1960) consideraba la presencia de dos unidades del Paleozoico y del Triásico, pero los fechamientos U-Pb en circón (Campa e Iriando 2003) nos indican que ambas subunidades deben asignarse a la base del Cretácico.

3.3.2. Sedimentos marinos del Cretácico

En conjunto se trata de una gruesa secuencia (>800 m) que pasa de carbonatos marinos poco profundos (Fm. Morelos) a carbonatos pelágicos y siliciclastos (Fm. Mexcala).

Formación Morelos

Está formada por estratos masivos de calizas y dolomías. En general las primeras son de color gris mientras que las dolomías son predominantemente pardas, pudiendo ser de color muy claro o negras. Presenta localmente nódulos o lentes de pedernal y la parte alta se presenta frecuentemente silicificada.

La Fm. Morelos consta de estratos de espesor mediano a grueso. La potencia global es muy variable (0 a 1000 m). Esta formación se acuña de forma importante en las cercanías de Taxco y se interpreta como depósitos típicos de plataforma. Esta formación se atribuye al Aptiano Superior-Albiano-Cenomaniano (Tarango, 1973).

Formación Mexcala

Es una formación de rocas clásticas marinas. Consta de una secuencia interestratificada de areniscas, limolitas y lutitas calcáreas con algunos lentes de caliza. En la parte más basal predominan las calcarenitas y calcilitas de color gris oscuro interestratificadas con lutitas de color negro. En la parte superior predomina una secuencia rítmica de color gris-verde-oliva de lutitas y areniscas. Los clastos que predominan en la parte inferior son de carbonato mientras que en la parte alta predominan los de cuarzo y de rocas ígneas. Se considera una secuencia turbidítica y se caracteriza por la presencia de sinclinales y sinclinorios formando las zonas de valle. La potencia de esta formación es altamente variable pero podría llegar a unos 600 m en la zona de Taxco. El contacto con la formación Balsas es discordante.

La estratigrafía, bioestratigrafía y litoestratigrafía de los sedimentos marinos del Cretácico localizados en la Plataforma Guerrero-Morelos han sido estudiadas por diferentes autores (Fries 1960; Bolívar 1963; de Cserna 1965; Olea-Gómezcaña 1965; Ontiveros-Tarango 1973; Dávila-Alcocer 1974; Hernández Roman 1995; Aguilera-Franco 2003). Fries (1960) describe en detalle las asociaciones fosilíferas de las formaciones Morelos, Cuautla y Mexcala y les asigna edades del Albiano-Cenomaniano, Turoniano y Coniaciano-Campaniano respectivamente. Más tarde, Ontiveros-Tarango (1973)

estudia las asociaciones fosilíferas de las formaciones Morelos y Mexcala en la parte oeste de la cuenca sedimentaria y las asigna al Aptiano-Cenomaniano y Turoniano-Campaniano respectivamente.

Algunos autores (Alencáster 1980; Alencáster et al. 1987; Aguilera-Franco et al. 1992; Perrillat et al. 1994), han realizado reconstrucciones bioestratigráficas de algunas zonas, sin embargo, la ausencia de fósiles guía en varios niveles ha dificultado la correlación entre diferentes áreas. Aguilera-Franco (2003) ha realizado una reconstrucción bioestratigráfica del Cenomaniano-Coniaciano basándose en datos de algas calcáreas y foraminíferos planctónicos y bentónicos. Dicha zonación abarca desde la parte superior de la Fm. Morelos a la base de la Fm. Mexcala.

3.3.3. Formación Balsas

La formación Balsas (Edwards 1955; Fries 1960; de Cserna 1965) consta de conglomerados rojos, arcosas, limolitas y en menor proporción de derrames de andesita y basalto y de carbonatos de agua dulce (muy locales). Predominan los conglomerados con clastos de caliza cretácica y matriz calcárea, las arenas, los limos y las arcillas. Los óxidos de Fe son los causantes del color rojo característico ("lechos rojos") de esta unidad; sin embargo también se encuentran niveles con otras coloraciones. En las proximidades de la población de Acamixtla se han identificado derrames intercalados de lava andesítica y basáltica.

Las capas individuales pueden presentar potencia muy variable (20 cm a 1 m). Se encuentra en la porción NW y NE de la hoja Taxco (14Q-h(7)) y algunas zonas cercanas a la ciudad de Taxco (Acamixtla).

Se ha interpretado esta formación como de origen aluvial y formada en áreas de poco relieve topográfico que han experimentado diversos procesos diastróficos (rumbo altamente variable). Se observa afectada por fallas pero no por plegamientos.

La base de la formación se ha asignado al Maestrichtiano y dado que la base de la Riolita Tilzapotla se considera del Eoceno medio (Edwards 1955; Morán et al. 2003) se ha

interpretado que la formación Balsas es del Eoceno inferior. Sin duda debería acotarse la edad de esta formación de una forma más precisa.

3.3.4. Rocas volcánicas terciarias

La secuencia terciaria de rocas volcánicas de Taxco está constituida por un grueso paquete (>800 m) ignimbrítico y riolítico muy rico en sílice (67-75%) de naturaleza calcialcalina. Se trata en general de rocas de textura porfídica, con matriz vítrea o microcristalina y fenocristales de cuarzo, sanidino, plagioclasa y biotita.

Según los estudios más recientes (Morán-Zenteno et al. 2003) esta secuencia consta de una unidad de flujos de lava riolíticos (Fm. Tenería) y tres unidades diferenciadas de ignimbritas (Acamixtla, San Gregorio y Huizteco) de composición riolítica.

I. Fm. Acamixtla (>100 m): ignimbritas rica en cristales (sanidino y cuarzo), brechas ignimbríticas soldadas y vitrificados (36.5 a 38 Ma). En las brechas ignimbríticas se encuentran fragmentos líticos de riolita alterados a zeolitas (Alba-Aldave et al. 1996).

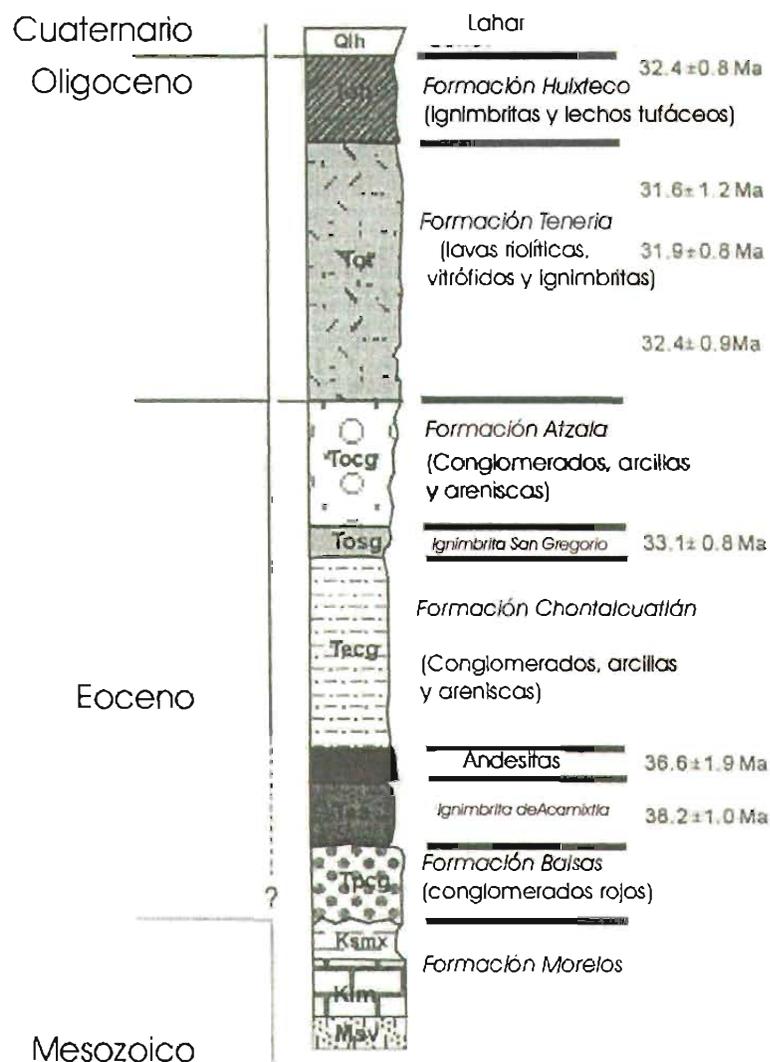


Figura 3.4. Columna de las principales unidades litoestratigráficas del distrito minero de Taxco (Alaníz et al. 2002)

2. Fm. San Gregorio: ignimbritas con fenocristales de plagioclasa, sanidino, cuarzo y biotita en una matriz vítrea (37.5 Ma) (Alaníz et al. 2002)

3. Fm. Tenería (600 m): flujos foliados de lavas riolíticas, ignimbritas poco consolidados, depósitos de ceniza y vitrófidos (31 a 32 Ma). Los flujos de lava incluyen niveles vítreos y niveles cristalinos con fenocristales de sanidino, cuarzo y hornblenda (Alba-Aldave et al. 1996).

4. Fm. Huizteco (300 m): Ignimbritas moderadamente consolidadas con sanidino, cuarzo, plagioclasa y biotita cubiertas por una capa de vitrófido (31 a 32 Ma). En menor proporción niveles de brechas y cenizas (Alba-Aldave et al. 1996).

Se trata de rocas calcialcalinas enriquecidas en elementos HFSE y LREE con una anomalía negativa de Eu muy pronunciada (Morán-Zenteno et al. 1998). Estos datos sugieren la presencia de un componente de subducción típico de zonas de arco y su formación se relaciona con un proceso de cristalización fraccionada.

El principal problema de este campo volcánico es que no podemos caracterizar bien la fuente magmática ya que solo tenemos los términos más diferenciados y no se han encontrado xenolitos.

Morán-Zenteno et al. (1998) consideran que las secuencias volcánicas de Taxco están relacionadas con la subducción del margen Pacífico y se trata de rocas muy diferenciadas que están afectadas por procesos de contaminación por asimilación de una corteza continental subyacente no muy antigua.

El campo volcánico de Taxco se localiza en una zona de "pull-apart" (Alaníz et al. 2002). En este campo volcánico primero se produjo una sedimentación asociada a la subsidencia de la cuenca y posteriormente un levantamiento asociado al volcanismo. El origen de estas secuencias volcánicas no puede desligarse de las interacciones entre la placa Pacífica y la de América del Norte (Morán-Zenteno et al. 1998).

3.4. Unidades litoestratigráficas del distrito minero de Zacualpan

Contrariamente a lo descrito para la zona de Taxco no existe una definición actualizada de las unidades litoestratigráficas del distrito minero de Zacualpan. El único estudio que he podido consultar es el de Díaz-García (1980). Según este autor en la zona se diferencian tres unidades litológicas: a) Esquisto Taxco, b) Formación Atoyusco (pizarras carbonosas, cuarcitas, calizas foliadas y metapsamitas con foliación bien desarrollada) y c) Rocaverde Taxco Viejo, con relaciones mutuas siempre discordantes. Sin embargo, las unidades litoestratigráficas deberían ser redefinidas en esta zona dado que no se correlacionan litológicamente con las observadas en Taxco. En el mapa del Consejo de Recursos Minerales escala 1:250.000 hoja Cuernavaca E-14-5, solo se considera una unidad metasedimentaria y una unidad metavolcánica sin que estas se asignen a unidades litológicas definidas. Los dos distritos mineros comparten sus unidades litoestratigráficas únicamente a partir de la Fm. Balsas. Tampoco se incluye el área de Zacualpan en los mapas del Terreno Guerrero realizados por diferentes autores (Centeno et al. 1993; Talavera et al. 1995).

Según Talavera et al. (1995) las secuencias tectonoestratigráficas (Figura 3.5) que caracterizaron al sur de Zacualpan constan de una unidad basal volcánica del Hauteriviano-Aptiano compuesta mayoritariamente por basaltos y localmente por andesitas y riolitas (Fm. Villa Ayala) intercalada en su parte inferior con sedimentos silíceos de radiolarios del principios del Cretácico y en la parte superior con conglomerados con restos de fauna del Aptiano; una unidad volcanoclástica del Aptiano Superior (Fm. Acapetlahuaya); una unidad de calizas arrecifales (Fm. Teloloapan) y calizas detríticas (Amatepec) del Albiano-Cenomaniano Inferior y finalmente una unidad de lutitas y areniscas (Fm. Pachivia/Miahuatepec) del post-Cenomaniano Inferior. Estas unidades presentan entre si contactos gradacionales y frecuentes cambios laterales de facies. Según estos autores las rocas

volcánicas son de naturaleza calciocalina y presentan características petrológicas, geoquímicas e isotópicas propias de arcos de islas intraoceánicos maduros relacionados con el denominado arco Pacífico. En la zona también se han descrito intrusivos ácidos e intermedios que se han relacionado con la orogenia Laramide. Sin embargo no sabemos si todas las unidades siguen siendo válidas más al Norte donde se encuentran las mineralizaciones estudiadas.

Diferentes autores (de Cserna et al. 1978; de Cserna y Fries 1981; Elías-Herrera y Sánchez-Zabala 1992) han correlacionado la parte basal de esta área con los materiales del Esquisto y Roca Verde de Taxco (aprox. 100 km al Este), las formaciones Amatepec y Teloloapan con los carbonatos de la formación Morelos y finalmente los depósitos de la formación Pachivia/Miuhuatepec con la formación Mexcala.

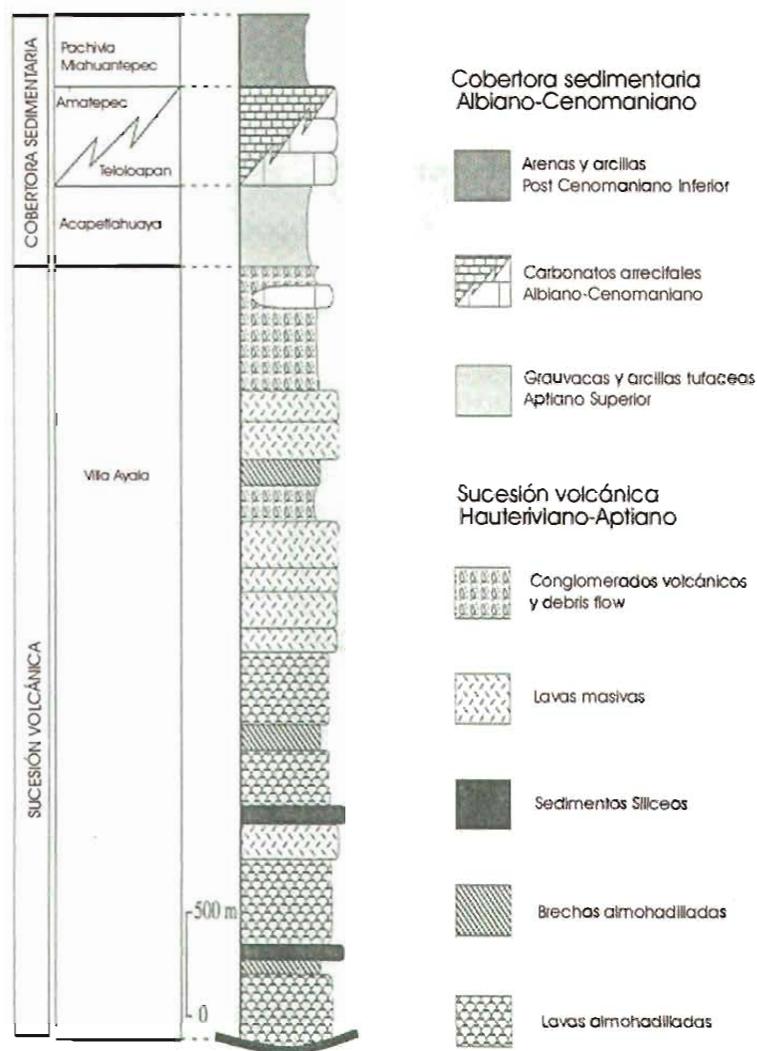


Figura 3.5. Columna de las principales unidades litoestratigráficas del subsuelo Teloloapan, al sur de la zona de estudio (distrito minero de Zacualpan). Tomado de Guerrero et al. (2000).

CAPÍTULO 4. Estudio geológico de las mineralizaciones de fluorita. Geoquímica del encajante y de las alteraciones

4.1. Geología del distrito minero de Taxco	45
4.2. Geología del distrito minero de Zacualpan.....	47
4.3. Principales mineralizaciones de fluorita.....	47
4.3.1 Distrito Taxco	47
4.3.2 Distrito Zacualpan.....	54
4.4. Geoquímica y mineralogía del encajante y de las alteraciones	56
4.4.1 Encajante de las mineralizaciones.....	56
4.4.2 Alteración del encajante	56
4.5. Concentración de flúor en la roca encajante de Taxco determinada mediante electrodos selectivos de iones.....	62
4.6. Conclusiones	64

Índice de Figuras

Figura 4.1. Mapa geológico simplificado con la situación de los principales yacimientos de fluorita estudiados	45
Figura 4.2. Principales rasgos geológicos de la zona de Taxco.....	46
Figura 4.3. Columna litológica simplificada de las mineralizaciones de fluorita del área de Taxco.....	48
Figura 4.4. Fotografías de la mina La Azul.....	50
Figura 4.5. Mapa geológico de la mina La Azul basado en datos de la Compañía Minera Las Cuevas.....	51
Figura 4.6. Cortes geológicos de la mina La Azul basados en datos de la Compañía Minera Las Cuevas.	52
Figura 4.7. Fotografías de algunas mineralizaciones de fluorita (Taxco y Zacualpan).....	54
Figura 4.8. Columna litológica simplificada de las mineralizaciones de fluorita del área de Zacualpan.	55
Figura 4.9. Fotografías del encajante asociado a las mineralizaciones de fluorita de los distritos de Taxco y Zacualpan.	57
Figura 4.10. Clasificación geoquímica de las rocas volcánicas encajantes de la mineralización La Azul.....	58
Figura 4.11. Diagrama en que se muestran los minerales característicos de una alteración argílica.....	59
Figura 4.12. Dominio de estabilidad de la caolinita según la temperatura, el pH y la composición del fluido.....	59
Figura 4.13. Diagramas de estabilidad de la caolinita, esmectita, pirofilita e illita.....	60
Figura 4.14. Patrón de difracción de rayos X característico de muchas muestras del distrito minero de Taxco.....	60
Figura 4.15. Proyección de las rocas volcánicas de Taxco en el diagrama Rb-F.	62

Índice de Tablas

Tabla 4.1. Análisis de elementos mayores por fluorescencia de rayos X en porcentaje en peso.....	61
Tabla 4.2. Análisis de elementos traza por fluorescencia de rayos X (en ppm).....	61
Tabla 4.3. Concentración de flúor en diferentes tipos litológicos.	63

4.1. Geología del distrito minero de Taxco

La zona de Taxco se ubica en la denominada Provincia Volcánica Terciaria del Sur de México, situada al sur de la Faja Volcánica Transmexicana y caracterizada por magmatismo de arco (plutonismo y volcanismo) de edades comprendidas entre el Paleoceno y el Mioceno. Los afloramientos de los materiales que constituyen esta provincia fisiográfica son discontinuos. En la parte superior de la sucesión predominan los materiales volcánicos del Eoceno y Oligoceno de naturaleza piroclástica y las lavas riolíticas de edades comprendidas entre 38 Ma y 32 Ma (Alba-Aldave et al. 1995, 1996; Morán-Zenteno et al. 1998).

Taxco es conocido desde la antigüedad como distrito minero. Las primeras actividades mineras

se remontan a periodos previos a la conquista (Bargalló 1955).

Las mineralizaciones de Ag-Pb-Zn más ricas presentan una orientación NW (50% N20°W a N30°W; 25% NS a N10°W y en menor proporción N40°W a N60°W; De Cserna y Fries, 1974) y se emplazaron en relación a fallas con una historia cinemática múltiple y compleja. Por otra parte, los depósitos minerales también parecen estar relacionados con la intrusión de diques de distinta composición. Más recientemente se ha observado que las fallas de orientación NE-SW también pueden presentar mineralización (comunicación personal de los geólogos de Minera México).

En general predominan las vetas de reemplazo y fisura. Algunas vetas tienen una longitud próxima a 2 km pero la mayoría presentan entre

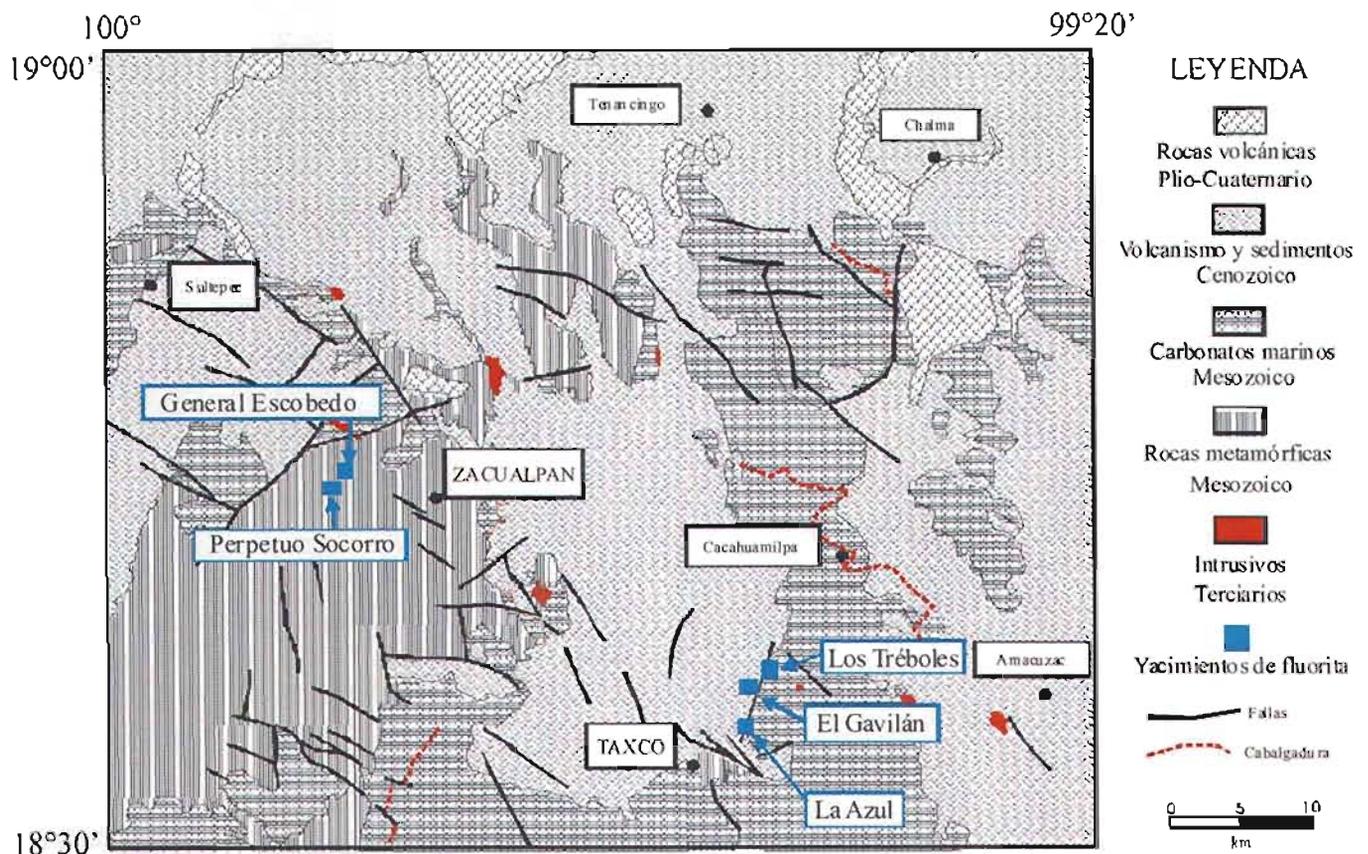


Figura 4.1. Mapa geológico simplificado con la situación de los principales yacimientos de fluorita estudiados. Modificado de la hoja Taxco, escala 1:100,000 (de Cserna et al. 1978).

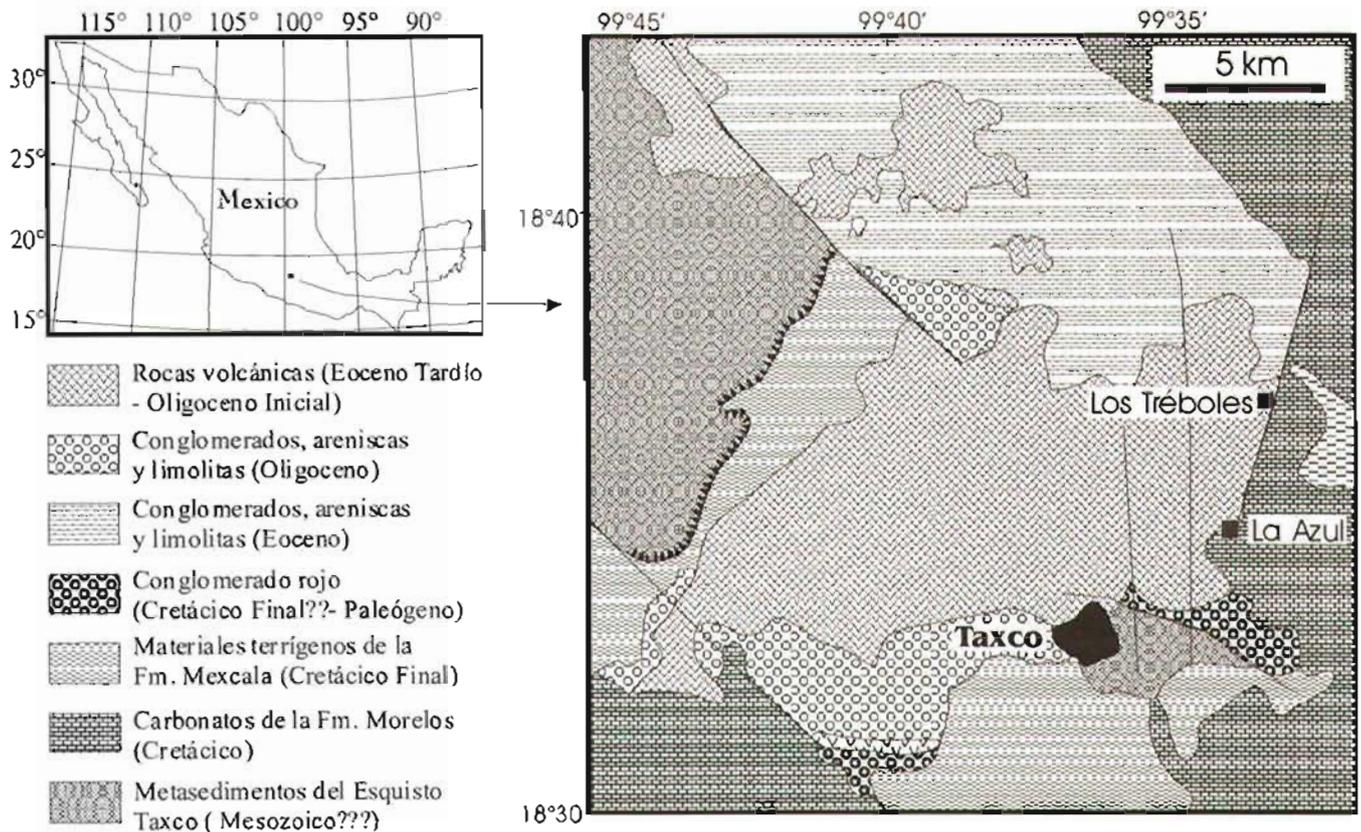


Figura 4.2. Principales rasgos geológicos de la zona de Taxco. Modificado de Morán-Zenteno et al. (1998), Rivera et al. (1998) y Alaníz et al. (2002).

500 y 700 m de longitud y amplitudes de 1 a 3 m. Las mineralizaciones se concentran en unidades diversas: Esquisto Taxco, Fm. Morelos y Fm. Mexcala. Los minerales más importantes son la galena, esfalerita, pirita, calcopirita y los minerales de plata (polibasita, proustita, pirargirita y plata nativa). También es importante destacar la presencia de magnetita y hematita. Se ha observado la presencia de filones de baritina tardios atravesando las masas de sulfuros y más raramente fluorita (asociada a hematita especular).

Desde el punto de vista tectónico se encuentran estructuras muy importantes, como la falla de Tloloapan-Taxco cuya edad y origen han sido muy debatidos. Al final del Cretácico la zona estuvo expuesta a la deformación Laramide.

El campo volcánico de Taxco se sitúa al sur de la denominada falla Taxco-San Miguel de Allende que puede considerarse un complejo de

fallas de más de 500 km de longitud y orientación NNE-SSW.

Las mineralizaciones de fluorita más importantes de este distrito (Figura 4.2) se ubican en la falla de Acamixtla (Alaníz et al. 2002) de unos 15 km de longitud y orientación N10E. Se está considerando actualmente (Alaníz et al. 1999) que en esta zona predominan las fallas de desplazamiento lateral derecho y que el vulcanismo está íntimamente relacionado con el proceso de fallamiento, como puede deducirse de la alineación del sistema de fallas y de los centros volcánicos monogenéticos. Se han diferenciado (Alaníz et al. 2002) dos fases de deformación recientes:

- Extensión NW al final del Eoceno.
- Extensión NE durante el Oligoceno

La transición entre las dos fases se situaría aproximadamente a los 33 Ma. El régimen extensivo favoreció la salida del material

volcánico, al mismo tiempo que este proceso pudo inhibir posteriormente el fallamiento. Se ha definido como una zona de régimen regional transpresivo (Alaníz et al. 1999).

4.2. Geología del distrito minero de Zacualpan

El distrito minero de Zacualpan se encuentra en el municipio del mismo nombre, en la parte suroccidental del Estado de México, cerca del límite norte del estado de Guerrero (latitud: 18° 44' 00 al norte y longitud: 99° 48' 30 al oeste de Greenwich), con una altitud media de 2060 m sobre el nivel del mar. Los yacimientos minerales (metálicos y de fluorita) de este distrito, se encuentran dentro del denominado terreno Guerrero (Figura 4.1).

En la zona de Zacualpan se han localizado más de 40 vetas de yacimientos metálicos. Los yacimientos más importantes que se ubican en este distrito minero son los de Noxtepec, Zacualpan, Coronas, Aquilapan y Tlanilpa. Los cuerpos mineralizados se relacionan principalmente con fallas (NW-SE; N-S y NE-SW) son en general tabulares y con una inclinación de unos 70°.

En este distrito las mineralizaciones de minerales metálicos se encajan principalmente en rocas bastante deformadas y de bajo grado metamórfico (esquistos). Los principales minerales de los yacimientos metálicos son la pirita, esfalerita, galena, calcopirita, tetraedrita, argentita y minerales de plata. Es un distrito minero productor de plata-plomo y cantidades accesorias de oro y zinc.

Mayoritariamente estos depósitos se consideran epigenéticos pero también se han identificado depósitos de sulfuros masivos vulcanogenéticos (Nieto et al. 1977).

Las vetas de fluorita estudiadas están a unos 10 km al oeste de la población de Zacualpan, encajadas en rocas metamórficas en fácies de esquistos verde.

4.3. Principales mineralizaciones de fluorita

En el sector sur de México los depósitos más importantes de fluorita se ubican en los estados de Guerrero y México y se concentran principalmente en dos áreas (Figura 4.1):

- 1) Al NE de Taxco cerca de los poblados de Acamixtla y Acuitlapán. Estos depósitos están encajados en rocas carbonatadas de la Fm. Morelos y en las rocas volcánicas riolíticas del terciario. Como minas principales destacan: La Azul y El Gavilán y como mineralizaciones secundarias podemos mencionar Los Tréboles y Don Baldomero.
- 2) Al poniente de Zacualpan situadas al SW del poblado de Aquilapan. Estos depósitos se encuentran encajados en rocas metamórficas de edad muy controvertida. La mina principal se denomina General Escobedo. Otras mineralizaciones son El Perpetuo Socorro y La Natalia.

4.3.1 Distrito Taxco

Los depósitos más importantes de fluorita del estado de Guerrero se concentran en un área montañosa localizada sobre la divisoria entre la Cuenca Balsas-Mezcala de la Sierra Madre Occidental y la Faja Neovolcánica.

Se localizan (Figuras 4.1 y 4.2) en zonas próximas a los contactos entre la Fm. Morelos (calizas y dolomías) del Cretácico Inferior, las riolitas (lavas, tobas y brechas) del Terciario y muy puntualmente afectando a los materiales sedimentarios del grupo Balsas (conglomerados rojos con fragmentos de caliza y lutita interestratificados con areniscas; Edwards 1955) del Eoceno-Oligoceno. En la Figura 4.3 se presenta una columna simplificada de los materiales asociados a las mineralizaciones.

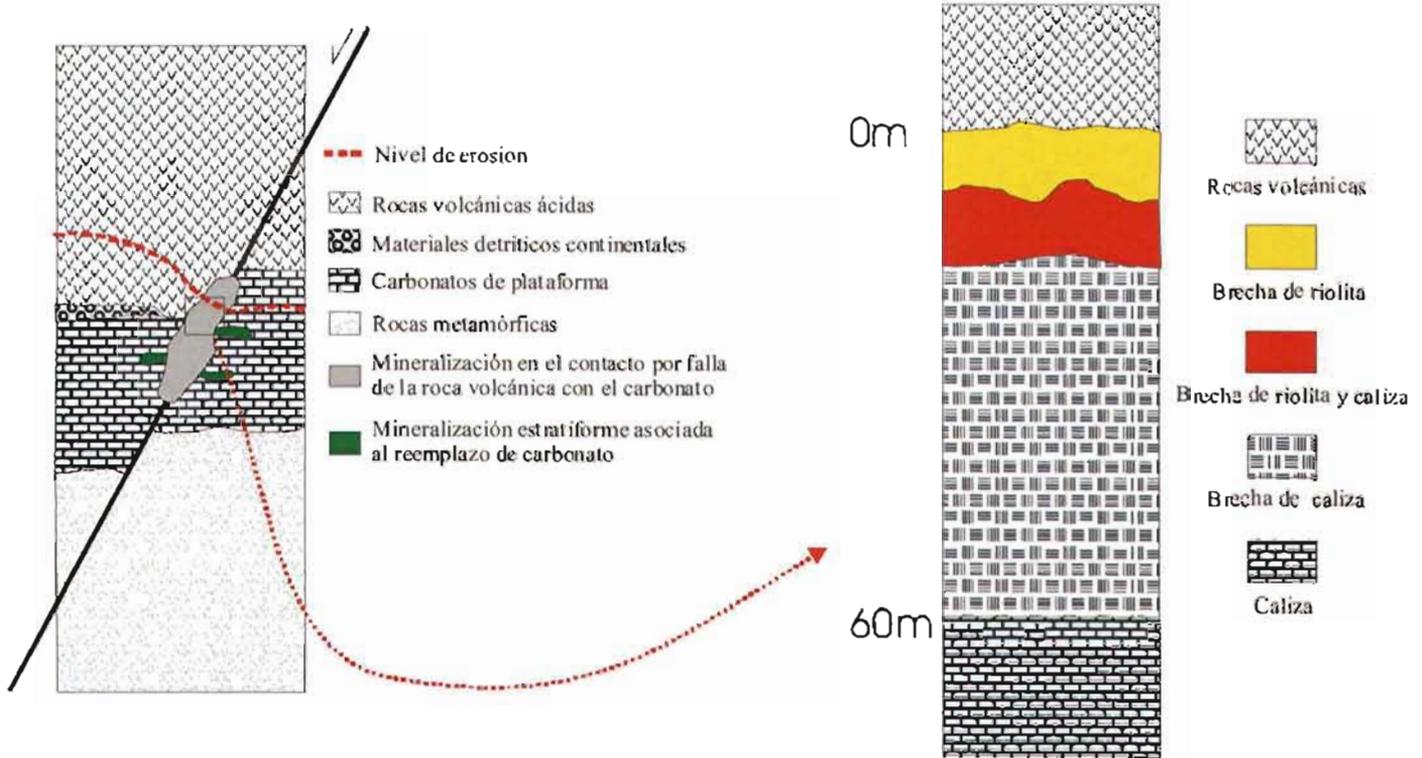


Figura 4.3. Columna litológica simplificada de las mineralizaciones de fluorita del área de Taxco.

Las mayores concentraciones de fluorita se observan en las zonas del contacto por falla de las rocas volcánicas terciarias con las calizas del Cretácico o en el interior de la caliza (reemplazo). En toda el área hay dos generaciones de fallas (NNE–SSW y NW–SE). Los depósitos cubren una distancia horizontal de unos 10 km.

En estos yacimientos predomina la fluorita de color gris a gris oscuro y violácea, microcristalina. Las leyes son variables: entre 80–85% de fluorita y un 2.6–11% de sílice. Sin embargo, hay zonas de distribución altamente irregular con leyes cercanas al 98% de CaF_2 . Para explotar la fluorita se separaba de la sílice por el proceso de flotación.

A continuación se indican las características más importantes de los diferentes depósitos estudiados.

4.3.1.1 La Azul

Localización

El yacimiento de La Azul está a unos 13 km de la ciudad de Taxco [N 18° 34' 61"; W 99° 33' 571; altitud 1655 msnm], al oriente de la carretera México-Acapulco (poblado de Huajojutla). Durante la primera mitad del siglo fue la mina de fluorita más importante de México (Ordoñez 1941).

El cuerpo mineralizado tiene unas dimensiones aproximadas de 200 m de longitud, 150 de anchura y unos 30–40 de profundidad y está afectando de forma predominante a los carbonatos cretácicos de la formación Morelos y en menor grado a las rocas volcánicas terciarias.

El yacimiento limita al sur con el carbonato de la Fm. Morelos, al oeste con los materiales

detríticos de la Fm. Balsas y al norte y este por las rocas volcánicas del Terciario y los aluviones del Cuaternario, respectivamente.

Tipo de explotación

La mineralización se explotó principalmente a cielo abierto utilizando el sistema de terrazas, de 5 m cada una (Figura 4.4a) También había un tiro principal, actualmente inaccesible.

Mineralogía

Los minerales principales son: fluorita, cuarzo, calcita y barita. Como minerales accesorios destacan: uraninita, realgar, pirita, hematita, dolomita, pirolusita, clorargirita, calcedonia. Como minerales de alteración encontramos principalmente: sericita y caolinita.

Muy frecuentemente la fluorita se encuentra íntimamente asociada a sílice (cuarzo + calcedonia, Figura 4.4b).

Texturas y estructura del depósito

La fluorita suele ser masiva y cuando es de grano fino se diferencia del carbonato por su mayor densidad.

El color oscila de gris claro a gris oscuro, gris morado a violáceo y de marrón a púrpura. Las capas de fluorita más tardía pueden ser también incoloras, amarillas, verdes, rojizas o café. Esta amplia variedad cromática se relaciona a su vez con una importante variación textural (brechas, ritmitas, bandeados, relleno de cavidades, masivas, botroidales, nodulares) que se describe de forma detallada en el Capítulo 5. Los nódulos se encuentran en una matriz arcillosa rica en óxidos de hierro y constituyen masas ricas en CaF_2 y más pobres en sílice que las texturas masivas de grano fino.

En las partes más externas de la mineralización predominan las texturas rítmicas y bandeadas que se relacionan al reemplazo del carbonato (Figura 4.4c).

En la zona más próxima al tiro principal son frecuentes las texturas brechoides (con bloques de fluorita dentro de una roca totalmente alterada) (Figuras 4.4d,e,f), que se relacionan con procesos hidráulicos y de colapso (cársticos). Dentro del

material más brechado se encuentran frecuentemente masas de carbonato y riolita sin reemplazar.

Paragénesis

Mediante microscopía se han identificado como mínimo tres generaciones de fluorita, sin embargo, no podemos establecer de forma unívoca la correlación entre estas generaciones y todas las variedades cromáticas y texturales de fluorita.

Las fluoritas más tempranas ("early") están relacionadas con el reemplazo del carbonato y las más tardías ("late") están relacionadas con procesos de nueva circulación de fluidos y remobilización. A las fluoritas tempranas se las denomina F1 y a las más tardías F2. Dentro de cada tipo (F1 y F2) existen diferentes generaciones y una gran variedad textural y cromática que se describe más detalladamente en el Capítulo 5.

Para esta mineralización se presenta una cartografía escala 1/500 (Figura 4.5) y unas secciones geológicas (Figura 4.6). Debido al estado de brechificación y de alteración de las muestras solo podemos diferenciar bien las texturas en las zonas menos afectadas por estos procesos. Se han diferenciado 5 unidades las cuales se describen en la leyenda de la Figura 4.5.

Control de la mineralización

Los dos factores más importantes son sin duda el tipo de roca encajante (control litológico) y la estructura.

La asociación del depósito a rocas volcánicas ácidas es evidente y nos sugiere que algunos de los elementos químicos que forman parte de la mineralización pueden proceder de esta fuente. Por otra parte la influencia del tipo de roca encajante es clara ya que el depósito se concentra en el carbonato y afecta en menor grado a otros tipos litológicos.

El control estructural viene dado por la denominada falla de Acamixtla. Dicha falla pone en contacto las rocas volcánicas y el carbonato. Se trata de una fractura preexistente que se reactivó durante el Terciario (Alaníz et al. 2002).

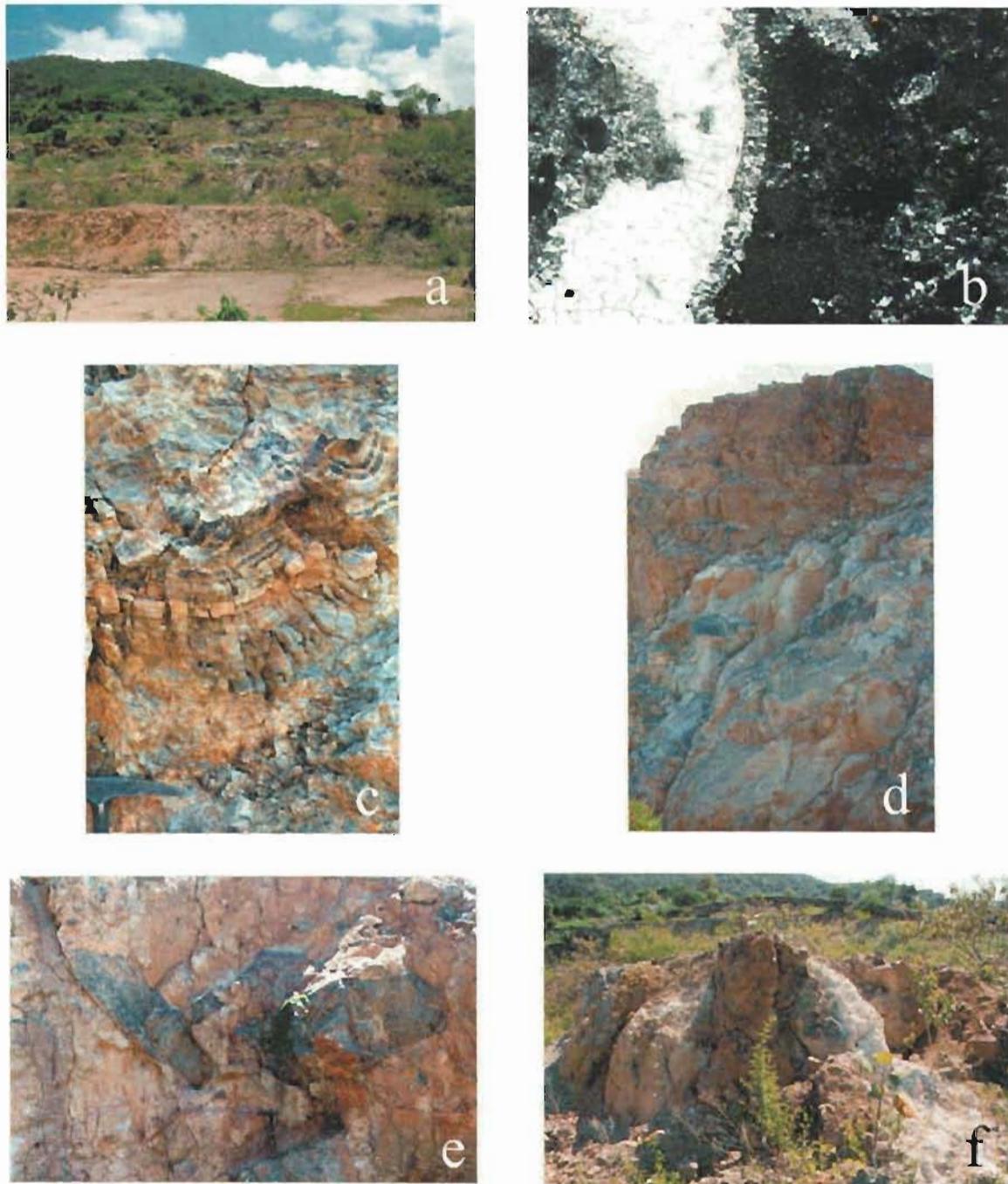
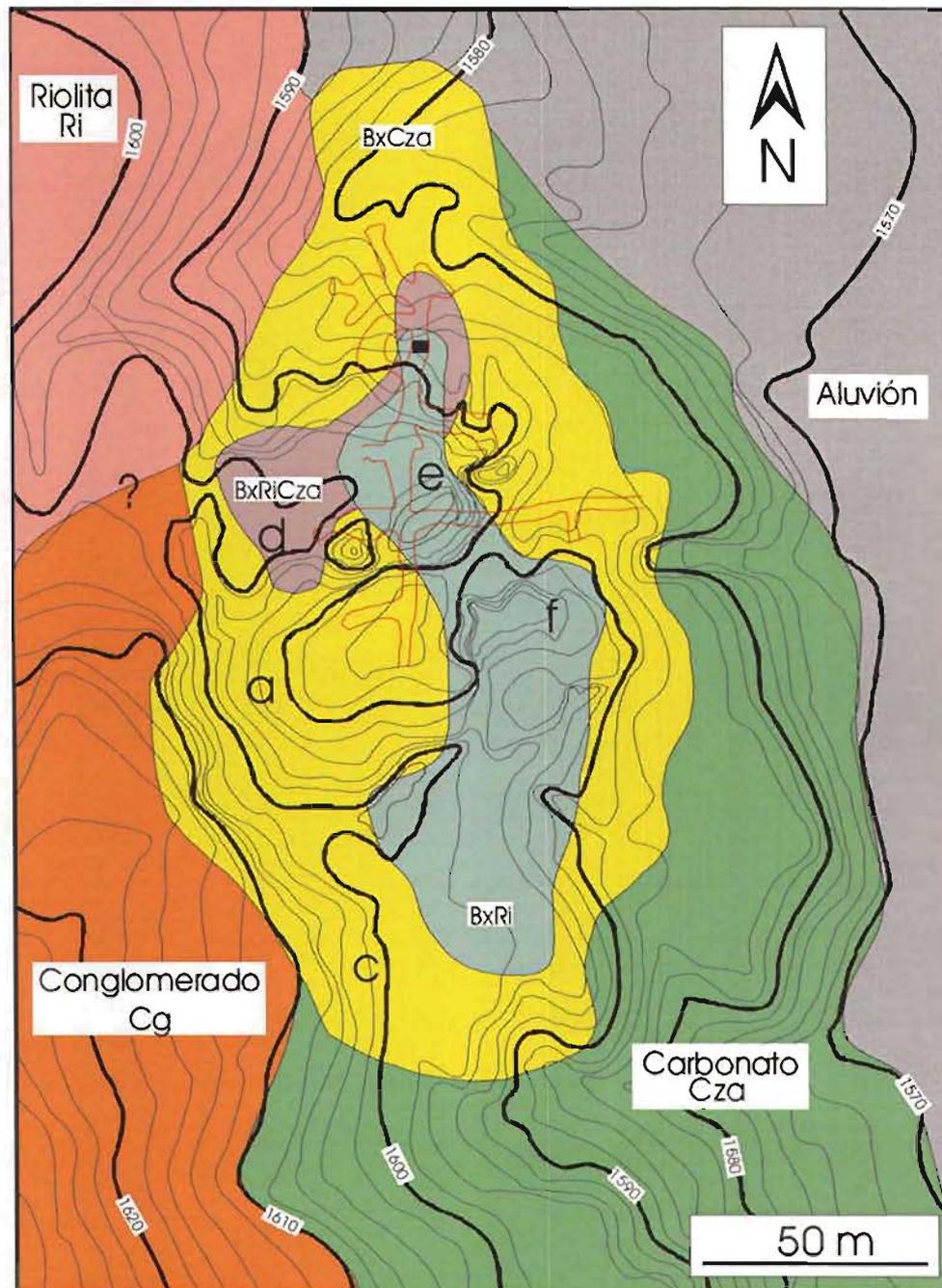


Figura 4.4. Fotografías de la mina La Azul. a) Aspecto general de los bancos de explotación, viendo hacia poniente, b) Asociación de fluorita y sílice (cuarzo+ calcedonia) vista al microscopio, c) Texturas bandeadas asociadas al reemplazo de carbonato por fluorita, d) Roca volcánica mineralizada con texturas brechoides, e) Brecha con grandes clastos de fluorita gris-violácea en una matriz ígnea totalmente alterada, f) Zona de caolinización.



BxCza	Carbonatos mineralizados de la formación Morelos que han sido afectados en diferente grado por el proceso de reemplazo por fluorita. Localmente esta unidad está silicificada y microbrechada.
BxRiCza	Brecha mineralizada con clastos de caliza, riolita, fluorita en una matriz de aspecto y composición variable rica en cuarzo y caolinita.
BxRi	Material riolítico brechado, pobremente mineralizado o sin mineralización.
Ri	Roca volcánica de composición riolítica.
Cza	Caliza cretácica de la Fm. Morelos.
Cg	Conglomerado de la Fm. Balsas.

Figura 4.5. Mapa geológico de la mina La Azul basado en datos de la Compañía Minera Las Cuevas y observaciones propias. En trazo discontinuo proyección superficial de la galería subterránea (actualmente inaccesible). Las letras a, c, d, e, f corresponden a la localización de las fotografías de la Figura 4.4.

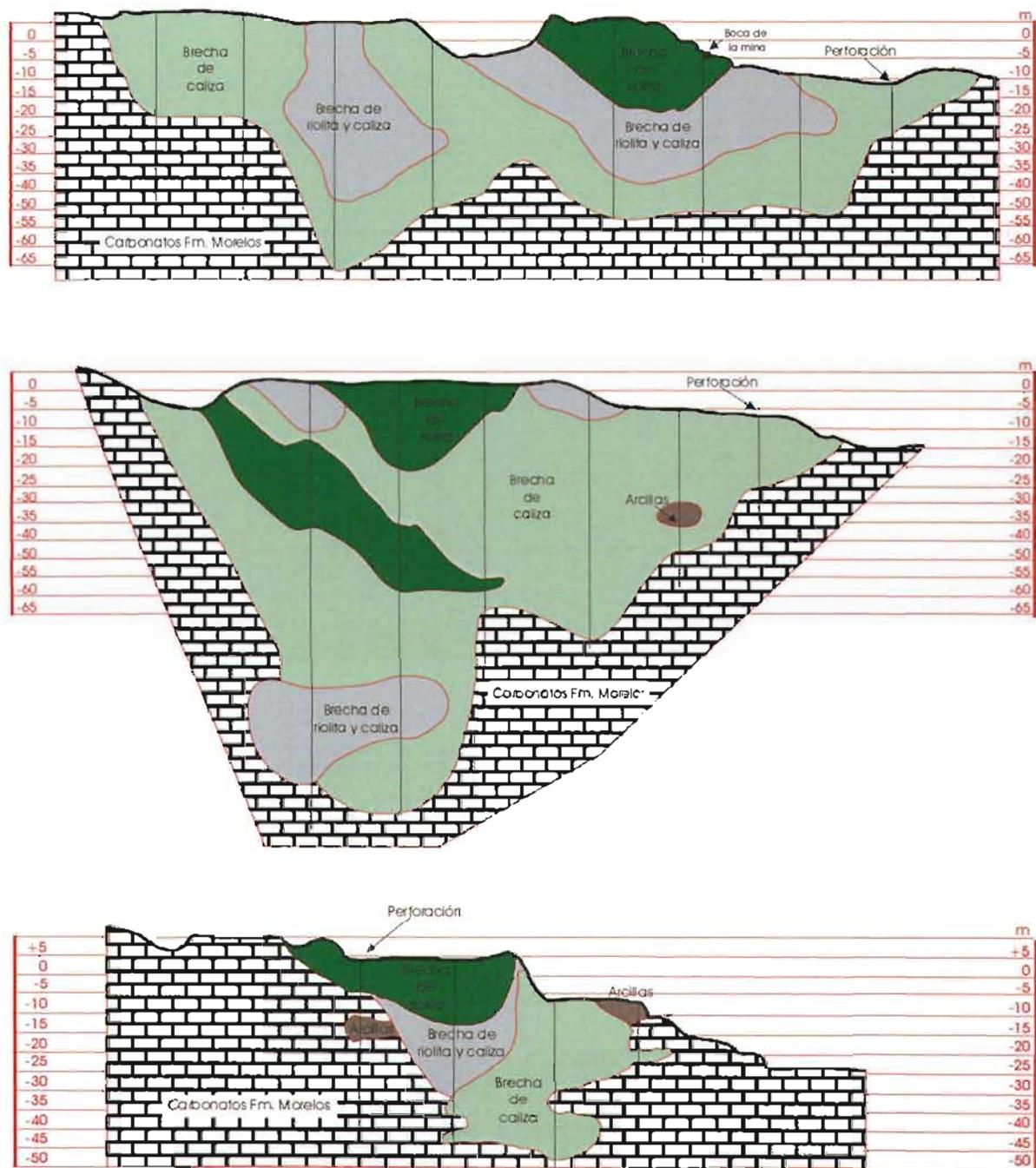


Figura 4.7. Cortes geológicos de la mina La Azul basados en datos de la Compañía Minera Las Cuevas, a escala 1:500. a) Dirección N-S; b) Dirección N-S viendo al poniente; c) Dirección E-W viendo al norte.

Alteración

La alteración del encajante es considerable y como resultado de la misma encontramos masas de caolín (caolinización) y sílice (silicificación). Frecuentemente se ha identificado fluorita en una matriz de sílice jaseroide. Las alteraciones se describen de forma más detallada en el apartado 4.4.

4.3.1.2 El GavilánLocalización

Esta situada a unos 4 km [N 18° 36' 1009"; W 99° 33' 66'] al Norte de la Azul.

Geológicamente la mineralización se encaja en el contacto entre la caliza de la Fm. Morelos y las riolitas del Terciario.

Tipo de explotación

Era una explotación de tipo subterráneo, sin embargo, el acceso al interior no fue posible ya que en la actualidad se encuentra derrumbada. Las muestras se tomaron en la zona de falla que aflora en la superficie.

Mineralogía y texturas

La mineralogía es similar pero más pobre que la de La Azul. Debemos mencionar que en El Gavilán no se ha identificado la presencia de minerales ricos en uranio pero sí de barita y algunos sulfuros.

La fluorita es en general de grano fino o muy fino y está frecuentemente asociada a cuarzo de grano fino. En general el mineral es similar a las variedades nodulares de la mina La Azul que se localizan dentro de masas arcillosas de distribución y riqueza altamente irregular (Figura 4.7a).

También se encontraron texturas de tipo brechoide, bandeados irregulares, reemplazo incompleto del carbonato y relleno de cavidades. En la mineralización también se encuentran cavidades rellenas de calcita tardía.

Estructura

La mineralización consiste en una veta N-S con unos 100 m de longitud y 5 m de espesor y se

encaja en el contacto por falla normal entre la caliza de la Fm. Morelos y las riolitas del Terciario. La fluorita se localiza principalmente en la roca volcánica alterada.

Alteración

Son principalmente procesos de disolución, recristalización y silicificación.

4.3.1.3 Los Tréboles o El IzoteLocalización

[N 18° 36' 895"; W 99° 33' 387"]. Se localiza a unos cinco kilómetros al W de Acuitlapan.

Tipo de explotación

Se trata de una explotación pequeña inactiva desde hace decenas de años. El mineral se extrajo de forma rudimentaria seguramente por gambusinos.

Mineralogía y texturas

Como minerales principales tiene fluorita, calcita y cuarzo. Como minerales accesorios encontramos algunos sulfuros (principalmente pirita) y sericita. La fluorita se encuentra asociada a calcita. Las coloraciones de ambos minerales son altamente variables (amarilla, rosada, blanca, etc).

La mineralización se presenta principalmente como masas con texturas brechoides, localmente botroidales bastante alteradas y claramente asociadas a la roca volcánica. En esta mineralización encontramos sericita (Figura 4.7b) tardía que pudo ser fechada mediante el método de K-Ar.

Estructura

Se encuentra ubicada en una falla normal NE-SW que pertenece al mismo sistema de fracturas que las minas de la Azul y el Gavilán.

Alteración

Muchas muestras están silicificadas.

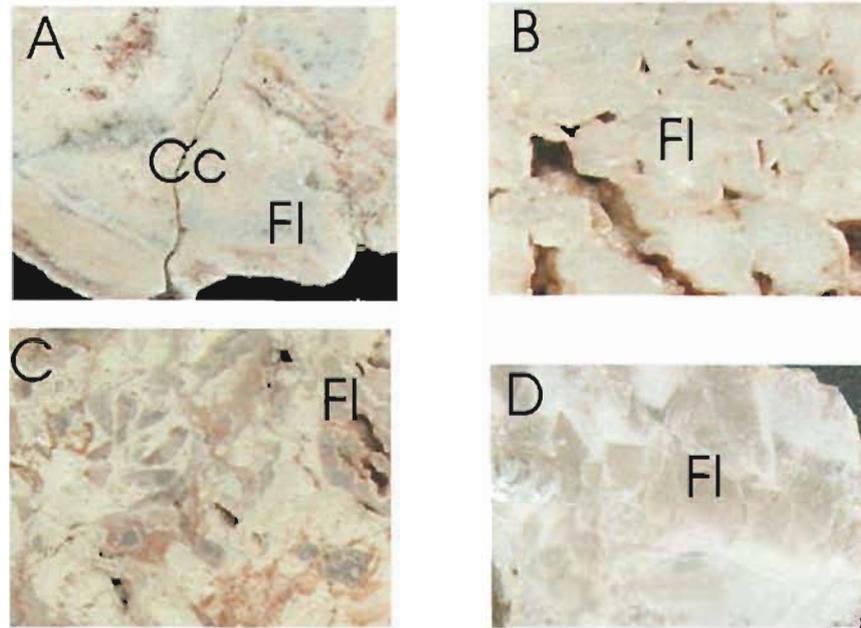


Figura 4.8. Fotografías de algunas mineralizaciones de fluorita (Taxco y Zacualpan): a) Variedad nodular de fluorita de la mina El Gavilán (Taxco), b) Fluorita de aspecto sacaroides característica de la mina Don Baldomero (Taxco), c) Fluorita de grano fino relleno de cavidades de la mina Los Tréboles (Taxco), d) Fluorita idiomórfica de la mina General Escobedo (Zacualpan).

4.3.1.4 Don Baldomero

Localización

[N 18° 34' 685"; W 99°33' 685"]. Se localiza en el poblado Rancho Viejo situado a poco más de un kilómetro al norte de la mina La Azul.

Tipo de explotación

Se trata de una explotación subterránea (galería) muy pequeña. Se explotó únicamente de forma artesanal. El acceso al interior de la mina no es posible.

Mineralogía

Predominan la fluorita y la calcita y en menor proporción cuarzo. No se han identificado sulfuros ni barita. La fluorita se presenta como masas irregulares de grano fino, color diverso (predominantemente grisáceo) y aspecto sacaroides (Figura 4.7c). También se han encontrado cavidades de pequeño tamaño con minerales tardíos (cuarzo y fluorita) y porosidad secundaria relacionada con procesos de disolución.

Control estructural y litológico

Genéticamente la fluorita de este depósito se relaciona principalmente con el reemplazo del carbonato cretácico de la Fm. Morelos en contacto con las rocas volcánicas. No se evidencia que el contacto entre estas dos unidades sea por falla.

Alteración

Principalmente procesos de disolución de calcita y fluorita

4.3.2 Distrito Zacualpan

Está situado a unos 10 km al oeste del poblado de Zacualpan y a unos 30 km al NW de Taxco. Antiguamente se explotaron vetas hasta una profundidad de 200 m. Las dos minas más importantes se localizan a lo largo de una zona de falla muy vertical que afecta a esquistos con sericita y cuarcitas impuras y en la que abundan los cuerpos intrusivos del Mesozoico. En el

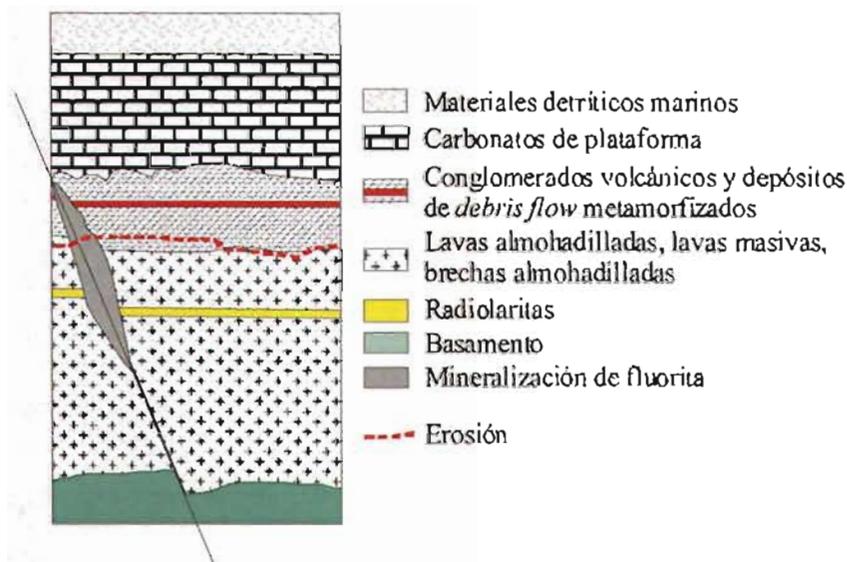


Figura 4.9. Columna litológica simplificada de las mineralizaciones de fluorita del área de Zacualpan.

encajante de las mineralizaciones se ha identificado la presencia de cuarzo, sericita, clorita, biotita, pirita y barita. En la Figura 4.8 se presenta una columna litológica simplificada de los materiales afectados por las mineralizaciones de fluorita de este distrito.

4.3.2.1 Mina General Escobedo

Tipo de explotación

Subterránea. Actualmente no es posible el acceso al interior ya que está inundada.

Mineralogía y textura

Como minerales principales hay fluorita, calcita, cuarzo y barita. Como minerales accesorios se han encontrado óxidos de hierro, galena, esfalerita y calcopirita en mayor proporción que en los depósitos del distrito de Taxco. Las arcillas son menos abundantes que en el distrito de Taxco.

En general la fluorita es verde, incolora o blanca y a diferencia de lo que se observa en el distrito de Taxco en general se presenta como cristales idiomórficos de hasta 1 cm (Figura 4.7d). Con frecuencia la fluorita se encuentra relleno de cavidades.

En las cavidades también se encuentran grandes cristales de barita (3 a 6%), cuarzo (10 a

15%), calcita (2 a 3%) y pirita (cubos dentro de la fluorita o en pequeñas vetas).

Estructura

Se trata de vetas lenticulares casi paralelas, en una zona de falla rumbo NE. Dichas vetas abarcan más de 300 m de longitud y llegan a más de 200 m de profundidad.

Alteración

Procesos de silicificación y de forma puntual formación de clorita y sericita.

4.3.2.2 Depósito del Perpetuo Socorro

Tipo de explotación

Subterránea. Actualmente no es posible el acceso a la galería.

Mineralogía y textura

La mineralogía y las texturas son similares a las descritas para la mina General Escobedo pero con más sílice y barita.

Estructura

La mineralización se encuentra en una falla normal muy vertical dentro de la secuencia metamórfica.

4.4. Geoquímica y mineralogía del encajante y de las alteraciones

A pesar de que este trabajo se centra en el estudio de la mineralogía y paragénesis de los yacimientos de fluorita, no podemos modelar estos depósitos sin conocer el tipo de encajante y las alteraciones que se produjeron en el mismo durante los procesos de mineralización.

4.4.1 Encajante de las mineralizaciones

Distrito minero de Taxco

Carbonato

En la zona de Taxco los carbonatos de la Fm Morelos están representados por capas grisáceas masivas de carbonato poco fosilíferas con nódulos y bandas de sílex. La cantidad de sílice aumenta en la parte alta. En un estudio petrográfico se observa el predominio de calcita; sólo muy puntualmente se han identificado cristales de dolomita. Frecuentemente la calcita está recristalizada (puntos triples, Figura 4.9a). En muchas muestras se observó también una silicificación importante del carbonato.

Rocas detríticas

En la zona de Taxco se ha identificado la presencia de rocas conglomeráticas de color rojizo con clastos de caliza y matriz calcárea.

Las capas individuales pueden presentar potencia muy variable (20 cm a 1 m). En las proximidades de la mina La Azul estos materiales están alterados y silicificados y es difícil diferenciarlos a simple vista del material volcánico que también suele presentar color rojo. Las muestras tomadas en las áreas de mineralización presentan aspecto brechoso, color rojizo y contienen clastos de carbonato y cuarzo (Figura 4.9b). No se han identificado en las proximidades de las otras mineralizaciones de fluorita del distrito.

Rocas volcánicas

Se trata de un grueso paquete de ignimbritas y riolitas con textura porfídica (cuarzo, sanidino,

biotita) y matriz vítrea o microcristalina (Figura 4.9c). Localmente están brechadas. Existen también niveles de vitrófido. En la mina La Azul estas rocas están alteradas a un material blanco de aspecto caolinítico y su identificación no puede realizarse únicamente mediante lámina delgada. Son rocas muy ricas en cuarzo \pm caolín, que contienen también restos de biotitas o en algunos casos óxidos y opacos resultantes de la alteración de este mineral. La brecha de riolita contiene bloques muy grandes e irregulares de fluorita de color gris muy oscuro y una matriz riolítica muy alterada.

Distrito minero de Zacualpan

El encajante de las mineralizaciones de fluorita son rocas de bajo grado metamórfico con coloraciones verde-gris (clorita) y foliación muy pronunciada (Figura 4.9d). Predominan las rocas de tipo esquisto y las metalavas. Estas metalavas contienen fenocristales de plagioclasa, cuarzo y óxidos y una matriz con cristales milimétricos de plagioclasa y de clorita orientados según una foliación. En algunas muestras se observa la presencia de sericita y mica blanca en la matriz. Son frecuentes las vetas tardías de calcita y los procesos de recristalización.

4.4.2 Alteración del encajante

Distrito minero de Taxco

En el distrito minero de Taxco los procesos de alteración asociados a las mineralizaciones de fluorita, impiden la identificación macro y microscópica de las rocas del encajante alterado. Estas rocas alteradas se han caracterizado mediante análisis de fluorescencia de rayos X de elementos mayores y traza (Tablas 4.1 y 4.2) y análisis de difracción de rayos X (Anexo B2). Esto nos permite determinar en que medida y de que forma los procesos asociados a las mineralizaciones de fluorita afectan al quimismo de las rocas del encajante y aproximarnos a la naturaleza de las soluciones mineralizantes utilizando muestras que por estar alteradas serían difíciles de identificar mediante otros métodos.

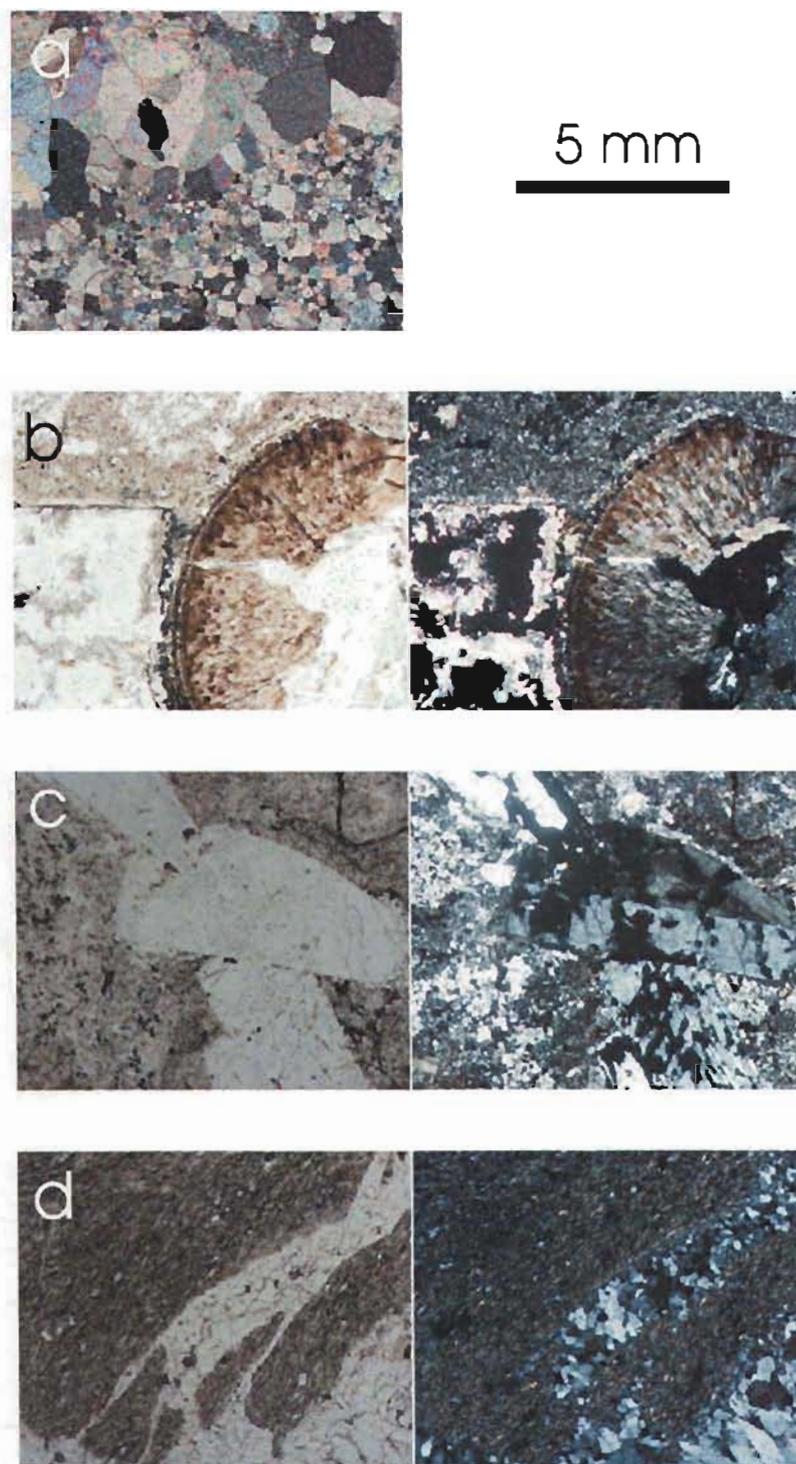


Figura 4.10. Fotografías del encajante asociado a las mineralizaciones de fluorita de los distritos de Taxco y Zacualpan. a) Carbonato recristalizado de la mina La Azul, b) Rocas sedimentarias (Fm. Balsas) del encajante de la mina La Azul, c) Roca volcánica de composición riolítica del encajante de la mineralización La Azul, d) rocas metamórficas del encajante de la mina General Escobedo.

Alteración de las rocas volcánicas

Si comparamos los datos de la roca volcánica no alterada (Tabla 4.1) con los de las rocas volcánicas (Az50 y Az12) afectadas por los fluidos mineralizantes podemos sugerir los siguientes procesos de alteración:

- Pérdida de alcalis : Na_2O , K_2O , (MgO) y en menor grado y de forma menos evidente de Fe_2O_3 y MnO .
- Enriquecimiento poco acentuado en Al.
- En relación a los contenidos de elementos traza se observa un empobrecimiento muy acusado en Sr, Rb y Ba y un enriquecimiento también importante en V, Pb y Ni.

Para clasificar estas rocas volcánicas alteradas debemos tomar elementos altamente inmóviles y por tanto utilizamos los diagramas (Figura 4.10) de Winchester y Floyd (1977).

Puede observarse que las muestras analizadas se proyectan en el campo de las riolitas y riodacitas, dato concordante con Morán et al. (1998) para las rocas volcánicas de esta área.

Alteración de las rocas sedimentarias

Las rocas sedimentarias de tipo conglomerático de la mina La Azul contienen aproximadamente un 17% de CaO y una gran cantidad de SiO_2 (>60%). Al comprobar que los análisis no estaban totalmente ajustados (~95%) se determinó de forma semicuantitativa la cantidad de F que resultó ser aproximadamente de un 4%-5%. Esto confirma que las rocas sedimentarias han sido alteradas por los fluidos ricos en F asociados a la mineralización de fluorita y por procesos de silicificación que se dieron con posterioridad a la sedimentación de dicha formación (Fm. Balsas), que se considera del Eoceno (Edwards 1955).

En las proximidades de las mineralizaciones de fluorita de Taxco los carbonatos están recrystalizados, silicificados y presentan contenidos anómalos en flúor (>1%).

Procesos de alteración

Mediante microscopía y difracción de rayos X se han identificado caolinita, halloysita, sericita, calcedonia, clorita y hematita como minerales secundarios asociados a la alteración producida por las mineralizaciones de fluorita.

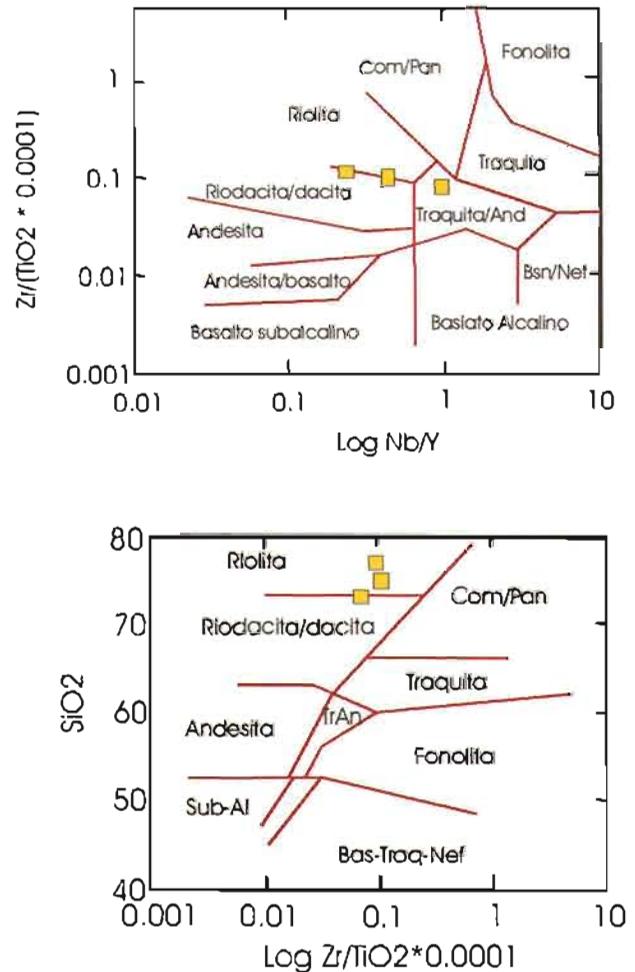


Figura 4.11. Clasificación geoquímica de las rocas volcánicas encajantes de la mineralización La Azul utilizando elementos inmóviles. a) SiO_2 respecto $\log \text{Zr}/\text{TiO}_2$ (Winchester y Floyd 1977) b) $\log \text{Zr}/\text{TiO}_2$ respecto $\log \text{Nb}/\text{Y}$ (Winchester y Floyd 1977)

La caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_4$) es un filosilicato triclinico de color blanco que se forma en medios ácidos pobres en cationes, generalmente por la alteración de rocas ácidas ricas en feldespatos. Este mineral se forma cuando existen aproximadamente las mismas concentraciones de Si y Al.

La halloysita ($\text{Al}_4([\text{OH}]_8\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) puede presentar diferentes coloraciones pero se forma en las mismas condiciones que la caolinita, en general como resultado de una alteración rápida del feldespato.

La sericita es un mineral formado por un conjunto de filosilicatos generalmente del grupo

de la moscovita. Se produce por alteración (Taxco) o por recristalización de rocas de bajo grado metamórfico (Zacualpan). La sericita es de grano fino y se presenta en masas compactas verde o blancas fibrosas. En diferentes casos se encuentra asociada a la caolinita.

Interpretación

Las alteraciones de las rocas volcánicas y en menor grado sedimentarias del distrito minero de Taxco son: argilitización, sericitización, silicificación, fluoritización y oxidación. Puntualmente se han detectado minerales del grupo de las cloritas pero no se ha podido observar ninguna zona de alteración clorítica.

La argilitización puede definirse como la alteración y reemplazo de los silicatos de aluminio de las rocas ácidas por arcillas del grupo de la caolinita a causa de procesos hidrotermales post-volcánicos.

Tal y como puede observarse en los diagramas de las Figuras 4.11, 4.12, 4.13 este tipo de alteración se produce en ambientes ácidos y de baja temperatura.

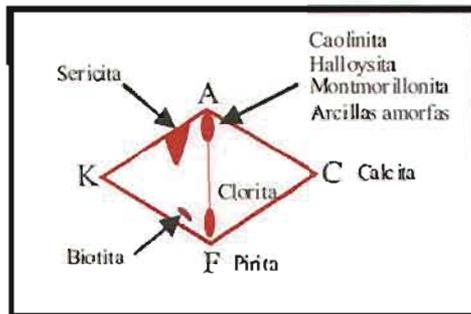


Figura 4.12. Diagrama en que se muestran los minerales característicos de una alteración argílica en rocas aluminosilicatadas. Se basa en la utilización conjunta de un diagrama ACF y un diagrama AKF en que A = Al₂O₃; K = Na + K; Fe = Fe + Mg y C = Ca (Meyer y Hemley 1967).

Mucha de la sílice debe relacionarse con un proceso de silicificación tardío. Este proceso consiste en la introducción o reemplazo total o parcial de las rocas por sílice (cuarzo, ágata) de origen hidrotermal. La silicificación se da de forma universal afectando a minerales y texturas

preexistentes y refleja la combinación de flúor y sílice en las soluciones mineralizantes para formar SiF₆²⁻ que migra fácilmente. Cuando existe algún cambio en la solución esta puede desintegrar y absorber Ca del encajante carbonatado para formar CaF₂ y SiO₂.

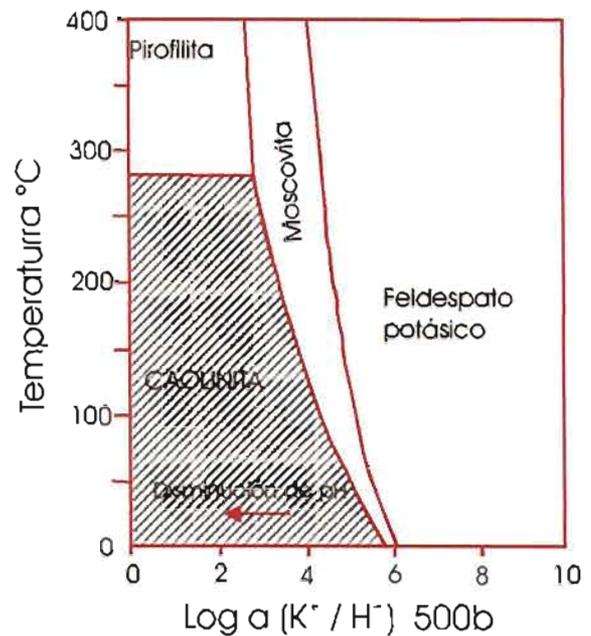
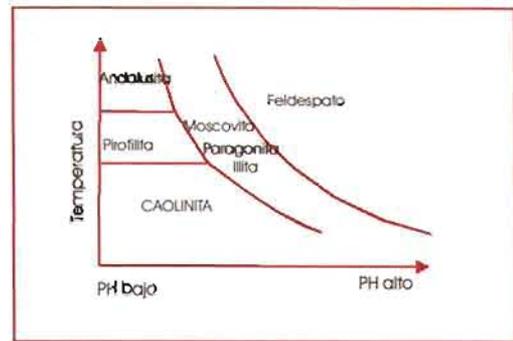


Figura 4.13. Dominio de estabilidad de la caolinita según la temperatura, el pH y la composición del fluido (Manning 1995).

La sericitización es un proceso de introducción (enriquecimiento) o reemplazo del feldespato por sericita, por causas hidrotermales, deutéricas o metamórficas.

La presencia de flúor en la roca volcánica y sedimentaria del encajante nos permite hablar de un proceso de fluoritización de la misma.

Como resultado de los procesos mencionados (argilitización y silicificación principalmente) encontramos muchas rocas alteradas formadas fundamentalmente por cuarzo y caolinita y con patrones de difracción similares a los que se muestran en la Figura 4.14.

También se observa un proceso de oxidación ya que se detecta un incremento de este grupo de minerales en el tiempo y una sustitución de los minerales máficos como las micas a óxidos principalmente de hierro (hematita). No puede discriminarse claramente la zona de oxidación.

Zonación de la alteración

La silicificación se restringe al cuerpo mineral llegando a tener varios metros de extensión. En la parte más externa encontramos de forma sucesiva la sericitización (puntual) y la caolinitización (aprox. 1 m). Dada la naturaleza de los afloramientos no puede determinarse si existe una zonación vertical de la alteración. Sin embargo la alteración parece concentrarse en la parte más alta o techo de la mineralización.

4.4.2.1 Distrito minero de Zacualpan

El estudio del encajante se ha realizado mediante microscopía y difracción de rayos X (Anexo B2). Debe destacarse que en varios casos se ha detectado por microscopía la presencia de otras fases accesorias (moscovita, biotita, hematita, etc) que por presentarse en una proporción inferior al 1% no pueden confirmarse con seguridad en el difractograma.

Básicamente se observa un proceso extensivo de silicificación. Más puntualmente y en función de la litología se han observado rocas sericitizadas. No se descarta que en algunos casos la formación de sericita sea anterior al procesos de mineralización y deba relacionarse con procesos metamórficos.

Zonación de la alteración

No se ha podido establecer ningún tipo de zonación (horizontal o vertical) en la alteración de estos depósitos.

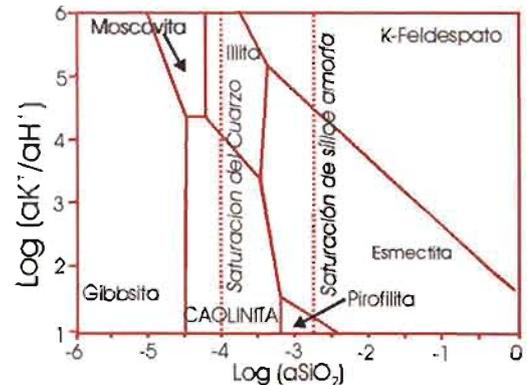


Figura 4.14. a) Estabilidades relativas de la caolinita, esmeclita, pirofillita e illita en función de la composición del fluido. Se muestran los contenidos de sílice que corresponden a la saturación del cuarzo y de la sílice amorfa (Garrels 1984). b) Estabilidad relativa de la illita, caolinita y esmeclitas en función de la temperatura y la composición del fluido (Manning 1995).

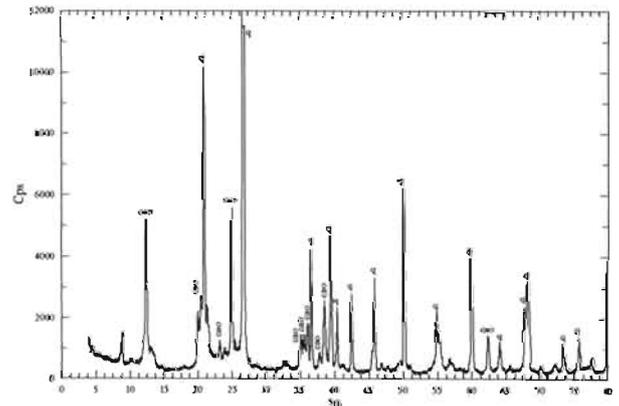


Figura 4.15. Patrón de difracción de rayos X (Az85) característico de muchas muestras del distrito minero de Taxco: q=cuarzo y cao=caolinita.

	Az44	Az12	Az50	Riolita Taxco	200 riolitas	Az46
	Roca volcánica sin alteración	Roca volcánica de La Azul muy alterada	Roca volcánica de La Azul muy alterada	Riolita de la Fm. Tenería	Promedio de 200 riolitas de U.S	Roca de la Fm. Balsas
SiO ₂	75.02	72.50	76.87	72.11	74.8	66.25
TiO ₂	0.22	0.33	0.26	0.25	0.3	0.26
Al ₂ O ₃	12.43	17.69	16.02	13.51	13.3	6.09
Fe ₂ O ₃	3.35	2.87	0.85	3.27	1.8	0.67
MnO	0.05	0.01	0.01	0.04	-	0.01
MgO	0.18	0.20	0.23	0.17	0.3	0.60
CaO	1.11	0.16	0.16	1.38	1.5	16.59
Na ₂ O	3.02	0.11	0.10	3.69	4.2	0.12
K ₂ O	3.96	0.09	0.11	3.98	3.3	1.36
P ₂ O ₅	0.04	0.07	0.07	0.08	-	0.10
PXC	1.10	6.45	5.93	1.32	-	3.91
Total	100.5	100.4	100.6	99.8	99.5	96.0

Tabla 4.1. Análisis de elementos mayores por fluorescencia de rayos X en porcentaje en peso.

	Az44	Az12	Az50	Riolita Taxco	Az46
Rb	153	11	12	155	88
Sr	106	>1	7	108	31
Ba	667	106	93	658	236
Y	43	21	41	34.2	34
Zr	225	247	239	190	77
Nb	10	20	18	9.3	3
V	13	132	102	11.8	85
Cr	7	<2	<2	1.3	28
Co	36	54	43	1.3	5
Ni	27	56	50	2.5	6
Cu	19	56	49	-	12
Zn	95	95	50	64	52
Th	12	<3	15	10.5	4
Pb	17	207	69	15.4	11

Tabla 4.2. Análisis de elementos traza por fluorescencia de rayos X (en ppm).

4.5. Concentración de flúor en la roca encajante de Taxco determinada mediante electrodos selectivos de iones

Los yacimientos de fluorita se relacionan en general con magmas altamente diferenciados, ricos en flúor, zonas de corteza cortical engrosada (Kesler, 1997) y posiblemente con procesos de contaminación cortical (Ruiz 1983).

Hemos medido mediante electrodos selectivos de iones el contenido en F de las rocas volcánicas, metamórficas y de las calizas asociadas a las mineralizaciones de fluorita del distrito minero de Taxco (Tabla 4.3) con el fin de investigar la fuente/s del flúor de los depósitos de fluorita.

Para las rocas volcánicas de la serie inferior se han obtenido valores entre 100 y 300 ppm de flúor mientras que las rocas volcánicas más jóvenes presentan concentraciones en flúor (200-500 ppm) superiores. La formación Morelos, muy cerca de la zona mineralizada, presenta una concentración anómalamente alta de flúor (1200 ppm) dato que correlacionamos con la introducción de fluidos ricos en flúor que no llegaron a mineralizar la roca. El esquisto Taxco presenta concentraciones de flúor entre 100 y 500 ppm (según fracción utilizada) muy similares a las de los materiales volcánicos de la zona. Las mayores concentraciones de flúor de esta formación se registran en los componentes volcánicos.

Los magmas que generaron las rocas volcánicas de Taxco son altamente diferenciados pero dado que su concentración de flúor es demasiado baja pensamos que es probable que este elemento pueda proceder de un cuerpo ígneo más profundo.

Diversos autores (Sallet et al. 2000) proponen que el contenido en flúor de rocas totales y de biotitas de una misma asociación magmática, es útil para discriminar dichas asociaciones, determinar aspectos importantes de los protolitos y de los procesos petrogenéticos.

Conjuntamente con el Rb, el F se usa para discriminar fundidos corticales y mantélicos, (Figura 4.15). La relación (f_{H_2O} / f_{HF}) decrece de los magmas alcalinos ricos en sílice a los magmas

calcicalcinos ricos en potasio y se observan los valores más bajos para magmas calcicalcinos. Para los magmas peraluminicos el valor de dicho parámetro es muy variables.

El diagrama F-Rb se considera una importante herramienta de discriminación de las asociaciones magmáticas y corticales. Los magmas calcicalcinos hidratados típicos de zonas de subducción presentan contenidos pobres en flúor. Los magmas calcicalcinos ricos en potasio se relacionan con procesos orogénicos muy tardíos y presentan contenidos intermedios de flúor. Los magmas alcalinos son típicos de procesos postorogénicos y están muy enriquecidos en elementos litófilos y por tanto en flúor. Finalmente los magmas peraluminicos formados por colisión continental y fusión de rocas metaluminicas presentan contenidos muy variables en dicho elemento. La correlación positiva entre el flúor y el rubidio puede verse modificada por la exsolución de fluidos.

Si proyectamos en el diagrama Rb-F (Figura 4.15) los valores medidos en las rocas volcánicas de Taxco nos ubicamos en la zona limítrofe entre las asociaciones típicamente crustales y las mantélicas.

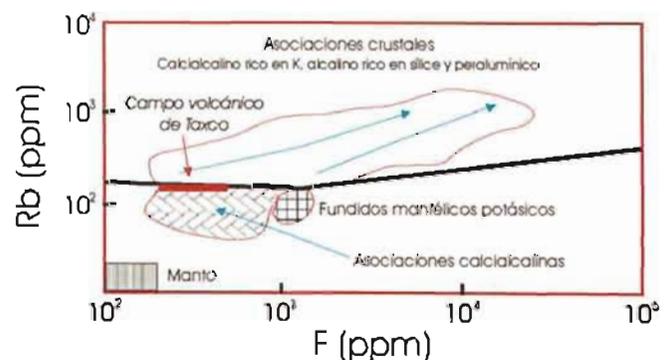


Figura 4.16. Proyección de las rocas volcánicas de Taxco en el diagrama Rb-F. Modificado de Sallet et al. (2000).

MUESTRA	DESCRIPCIÓN	F (ppm)
LT2	Muestra de roca volcánica alterada por los fluidos a asociados a la mineralización de fluorita	97600
Az88	Muestra de carbonato mineralizado.	2320
V1	Vitrófido de la zona de mineralización de la mina La Azul.	208
Me1	Roca volcánica con textura fluidal y clastos angulares de feldespato y cuarzo. Matriz vítrea.	232
Me2	Similar a Me1 pero con más fenocristales de cuarzo.	136
Me3	Roca volcánica con textura fluidal con clastos de tamaño variable de feldespato, cuarzo y minerales máficos alterados.	336
Me4	Roca volcánica fluidal con clastos de tamaño muy variable de cuarzo, feldespato y máficos alterados a opacos.	96
Me5	Ignimbrita con matriz predominantemente vítrea. Los cristales de plagioclasa están alterados y los de cuarzo presentan evidencias de corrosión.	120
Az12	Roca volcánica alterada (proceso de argilitización) asociada a la mineralización <i>La Azul</i> .	104
Az16	Roca volcánica alterada (proceso de argilitización) y mineralizada asociada a la mineralización <i>La Azul</i> .	6480
T1-7b2	Roca volcánica alterada (argilitización + silicificación) perteneciente a los núcleos de barrenación de la mineralización <i>La Azul</i> .	168
Tx4	Vitrófido de composición riolítica de la Formación Acamixtla (Dante-Moran et al. 1998).	500
Tx10	Riolita de la Fm Tenería (Dante-Morán et al. 1998).	200
Tx25	Muestra de vitrófido de la Formación Tenería (Dante-Morán et al. 1998)	500
Tx16	Muestra de vitrófido de la Formación Huizteco (Dante-Morán et al. 1998).	400
TaxSS	Parte arenosa de la Fm. Esquisto Taxco	300
934Tx	Tuff de la Fm. Esquisto Taxco	400
933aTx	Componente con esquisto de la Fm Esquisto Taxco	100
G-5-89Tx	Tuff de la Fm. Esquisto Taxco	500
Cmo1	Carbonato de la Formación Morelos. La muestra se tomó a pocos metros de la mineralización <i>La Azul</i> .	1200

Tabla 4.3. Concentración de flúor en diferentes tipos litológicos. Mediciones efectuadas mediante electrodos selectivos de flúor.

4.6. Conclusiones

➤ Los depósitos de fluorita de Taxco se encuentran en el contacto entre las rocas volcánicas terciarias de naturaleza ácida o intermedia con rocas sedimentarias carbonatadas del Cretácico (Fm. Morelos).

➤ Los depósitos de fluorita de Zacualpan se encajan en rocas clásticas de bajo grado metamórfico (fácies esquisto verde).

➤ Estos depósitos de fluorita se localizan en un área con actividad magmática Cenozoica (Sierra Madre del Sur) situada al Sur del eje Neovolcánico.

➤ Los dos factores o elementos de control de los depósitos de fluorita son el tipo de roca y la estructura.

➤ En el distrito minero de Taxco la asociación de los depósitos a rocas volcánicas ácidas es evidente y nos sugiere que algunos de los elementos que forman los minerales pueden proceder de esta fuente. La influencia de la roca encajonante es clara ya que los depósitos se confinan al carbonato y afectan en menor grado a otros tipos litológicos.

➤ En Zacualpan el control litológico es menos evidente ya que estos yacimientos se encajan en diferentes tipos de rocas de bajo grado metamórfico.

➤ En Taxco el control estructural son las fracturas y fallas normales del Terciario. A menudo se trata de fracturas preexistentes que han sido reactivadas durante el Terciario.

➤ En Zacualpan el control estructural son fracturas y fallas normales muy verticales de edad desconocida.

➤ Las alteraciones observadas en la roca de caja de los yacimientos de fluorita del distrito de Taxco son: argilitización, silicificación, sericitización, fluorización y oxidación.

➤ La argilitización se relaciona con fluidos ácidos de temperatura moderada y se asocia a procesos hidrotermales.

➤ En el distrito de Zacualpan predomina la silicificación y en menor grado la cloritización y sericitización del encajante.

➤ La alteración asociada a las minealizaciones de fluorita depende claramente del encajante y por tanto es selectiva y puede presentar zonación.

➤ La concentración de flúor es similar en diferentes tipos litológicos de encajante. La serie volcánica superior esta más enriquecida que la serie volcánica inferior.

➤ No se ha encontrado ningún tipo de roca mucho más enriquecida en flúor que las otras. Es probable que la fuente principal de flúor sea un cuerpo ígneo más profundo.

CAPÍTULO 5. Paragénesis mineral

5.1. Introducción.....	67
5.2. Mineralogía.....	67
5.2.1. Cuarzo	67
5.2.2. Carbonatos.....	68
5.2.3. Fluorita	68
5.2.4. Micas	69
5.2.5. Barita	69
5.2.6. Minerales de las arcillas	69
5.2.7. Minerales accesorios	70
5.3. Texturas y relaciones texturales.....	71
5.3.1. Reemplazo	72
5.3.2. Relleno de fracturas y cavidades.....	73
5.3.3. Brechas	74
5.3.4. Bandeadas y rítmicas.....	76
5.3.5. Otras texturas	78
5.4. Comparación de los depósitos de fluorita del distrito de Taxco y los del distrito de Zacualpan ..	79
5.5. Conclusiones.....	80

Índice de Figuras

Figura 5.1. Ejemplos esquemáticos de texturas asociadas al reemplazo de carbonato (Cc) por fluorita (Fl).	73
Figura 5.2. Representación esquemática del proceso de silicificación del carbonato.	73
Figura 5.3. Ejemplo esquemático de textura asociada al relleno de cavidades y fracturas.	74
Figura 5.4. Ejemplo de brecha de tipo hidráulico.	75
Figura 5.5. Ejemplo esquemático de brecha hidráulica asociada al proceso de mineralización temprana.	76
Figura 5.6. Texturas rítmicas.	77
Figura 5.7. Ejemplo esquemático de textura bandeada.	77
Figura 5.8. Textura botroidal en fluorita temprana asociada al reemplazo del carbonato.	78
Figura 5.9. Agujeros en forma cúbica asociados a la disolución de fluorita.	79
Figura 5.10. Paragénesis mineral temprana (F1a y F1b) del depósito La Azul.	80

5.1. Introducción

En los depósitos de fluorita del distrito minero de Zacualpan (General Escobedo y Perpetuo Socorro) la fluorita presenta escasa variación textural y cromática. En general, este mineral se encuentra como cristales de color blanco o verdoso idiomórficos de hasta 1 cm de tamaño.

En el distrito minero de Taxco, la fluorita presenta variaciones texturales y cromáticas muy importantes. Para la caracterización de esta variabilidad en la fluorita es necesario un estudio geoquímico (Capítulo 6).

Este estudio mineralógico hace referencia principalmente a la mina La Azul del distrito minero de Taxco por ser la que presenta mayor variedad textural, la de mayor tonelaje y la única de la que se dispone de muestras procedentes de las partes más profundas de la mineralización (núcleos de barrenación). Se ha comprobado que las observaciones realizadas para La Azul son válidas para los otros depósitos del distrito minero de Taxco en los cuales, por ser de menor tamaño e inaccesibles, solo se observan algunas de las texturas y variedades de fluorita descritas para La Azul.

Para evitar repeticiones; la mineralogía y las texturas del distrito minero de Taxco se describen de forma conjunta y se utilizan en un apartado final para compararlas con las de los depósitos de Zacualpan, que como hemos dicho al inicio de esta introducción, son texturalmente más simples.

Este capítulo es básicamente de carácter descriptivo y solo se introducen elementos de interpretación en el apartado de conclusiones.

5.2. Mineralogía

La paragénesis mineral de todos los depósitos estudiados es simple y en términos generales comparable con la que se ha encontrado en otros yacimientos de fluorita de México (Ruiz 1983) y del mundo (Hein et al. 1990, Hill et al. 2000). Se describe de forma general ya que solo en algunos casos se han encontrado diferencias importantes entre los depósitos.

Como minerales principales encontramos: fluorita, sílice (cuarzo y calcedonia), calcita y barita. Como minerales accesorios: uraninita (UO_2), realgar (AsS), pirita (FeS_2), marcasita (FeS_2), hematita (Fe_2O_3), esfalerita (ZnS), celestita ($SrSO_4$), caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), óxidos de hierro, óxidos de Mn, óxidos de Cu, dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), clorargirita ($AgCl$) y silvita (KCl). A continuación se describe como se encuentra cada una de las fases principales y algunas de las fases accesorias más importantes. Todas las fotografías a las que se hace referencia en este capítulo se encuentran en el Anexo D.

Los depósitos estudiados presentan una mineralogía muy similar por lo que la descripción se presenta en forma conjunta y se indica en caso necesario cuando una descripción hace referencia únicamente a un depósito concreto.

5.2.1. Cuarzo

El cuarzo se presenta en muchas de las muestras estudiadas del distrito Taxco dado que los yacimientos de la zona y los carbonatos de la Fm. Morelos están afectados por un proceso de silicificación tardía. En general se observan un mínimo de dos episodios de silicificación y una gradación de tamaños (mm a micras) de los cristales, de forma que los más tardíos son los de menor tamaño. De forma genérica se pueden diferenciar claramente dos variedades de cuarzo:

- a) Cuarzo (cristales de diferentes tamaños <1mm a 1cm), asociados a la fluorita o a los carbonatos y también como cristales euhedrales rellenando cavidades (Fotos 1 y 2).
- b) Calcedonia (sílice criptocristalina de baja temperatura) formando agregados informes, estructuras nodulares, rellenando pequeñas cavidades o formando sobrecrecimientos en cristales de cuarzo (Fotos 3 y 4). Se forma en un estadio tardío del proceso de mineralización y se considera de menor temperatura y cristalización más superficial.

En algunos casos se observan bandas (milimétricas a centimétricas) de sílice que pueden proceder de la recristalización del cuarzo

detrítico que formaba parte de los niveles menos puros del carbonato.

El proceso de silicificación afecta de forma extensiva a minerales y estructuras (oolitos, micropliegues) preexistentes y en algunos casos puede considerarse como un proceso de reemplazo (ver apartado 5.2 de texturas).

5.2.2. Carbonatos

Los carbonatos estudiados pertenecen a dos grupos. El primero corresponde al de los carbonatos de origen sedimentario que pueden haber sufrido o no la interacción con el proceso de mineralización (brechificación, recristalización, reemplazo por fluorita, silicificación). El segundo grupo es el de los carbonatos hidrotermales (básicamente calcita) relacionados con el proceso de mineralización. Es muy frecuente encontrar la asociación de los siguientes minerales: carbonato (sedimentario o hidrotermal), fluorita y sílice (Foto 5).

De una forma esquemática se han podido discriminar los siguiente tipos de carbonato:

- a) Carbonato de grano fino con restos de estructuras fósiles de la Fm. Morelos (Foto 6).
- b) Carbonato recristalizado por acción de algún proceso térmico. Presenta cristales limpios, grano grueso (varios mm), y gran cantidad de puntos triples (textura indicativa de equilibrio) (Foto 7).
- c) Bandas alternas centimétricas de calcita blanca y calcita marrón en que se observan las estructuras de crecimiento (Foto 8). Las bandas más oscuras toman su color por la presencia de inclusiones de minerales opacos que mediante SEM-EDS se han identificado como óxidos de Mn (Foto 9).
- d) Muy localmente se ha identificado cristales milimétricos de dolomita asociados a un reemplazo parcial por fluorita (Foto 10). Dicha dolomita puede ser primaria (Fm. Morelos) o secundaria.
- e) Calcita hidrotermal de color blanco leche y de grano grueso, que se presenta en general rellenando cavidades y formando pequeñas vetas (Foto 11).

- f) Clastos irregulares de calcita en brechas de diferentes tipos (Foto 12).
- g) Cemento carbonatado en diferentes tipos de brechas (Foto 13).
- h) Cristales de calcita afectados por un proceso de reemplazo por fluorita (Foto 14).
- i) Puntualmente se han encontrado también nódulos tardíos de calcita fibrosa de color verde (Foto 15).

Es frecuente encontrar en una misma muestra dos tipos de carbonato de diferente tamaño (Foto 16); la primera de grano fino (<0.5mm) y origen sedimentario y la segunda de grano grueso (>1mm) y formada a partir de los fluidos mineralizantes o por recristalización del carbonato sedimentario. Los límites entre las dos facies son zonas preferenciales de reemplazo del carbonato por fluorita. En algunos casos las diferentes facies que observamos en el carbonato se pueden relacionar con inhomogeneidades originales de los niveles de carbonato de la Fm. Morelos.

5.2.3. Fluorita

La fluorita se presenta principalmente en forma masiva y con un grano muy fino (Foto 17) o como grandes cristales en los que pueden observarse sus estructuras de crecimiento (Fotos 18 y 19). A menudo la fluorita masiva esta asociada a sílice microcristalina (Foto 20) y como resultado de la mezcla (aprox. 1:1) la muestra adquiere un color gris. Si tenemos en cuenta el tamaño, se identifican diferentes generaciones de dos tipos principales de fluorita: el primero con grandes cristales idiomórficos (milimétricos a centimétricos) y el segundo generalmente más tardío con cristales de fluorita de pequeño tamaño (<0.5mm) en intercrecimiento con sílice de grano fino (<0.5mm) (Fotos 21-23). Localmente observamos la presencia de fluorita brechificada en una matriz microcristalina de cuarzo (blastonita) cementando y reemplazando parcialmente a la fluorita (Foto 24). La fluorita también se encuentra frecuentemente como cristales idiomórficos de tamaño muy variable (pocas micras hasta 1 cm), reemplazando al carbonato (Foto 25), rellenando cavidades y

vetillas (Fotos 26 y 27) o como clastos y cementos de las brechas (Foto 28).

En el distrito minero de Taxco las coloraciones que presenta son muy variables: marrón, violácea, blanca, gris, transparente, amarilla y casi negra; sin embargo predomina la de color gris a gris oscuro y de gris oscuro a morado violáceo. La fluorita de color más violáceo se presenta a menudo como cristales pequeños reemplazando carbonato (Foto 29) y por fractura desprende un olor muy acusado a H_2S . A nivel microscópico se observa que en esta fluorita el color se distribuye de forma irregular y se relaciona con una fase opaca rica en uranio (uraninita, UO_2) que altera metamórficamente la estructura de la fluorita (Fotos 30-32).

En La Azul mediante microscopía se han identificado como mínimo tres generaciones de fluorita, sin embargo, no podemos establecer de forma unívoca la correlación entre estas generaciones observadas por petrografía en varias muestras y todas las variedades cromáticas y texturales de fluorita del yacimiento.

Se comprobó que las fluoritas más tempranas (*early*) están siempre relacionadas con el reemplazo del carbonato y las más tardías (*late*) están relacionadas con otros procesos como son la disolución y reprecipitación. A las fluoritas tempranas las denomino F1 y a las más tardías F2. Dentro de cada tipo (F1 y F2) existen diferentes generaciones y una gran variedad textural. Las fluoritas tempranas (F1) son predominantes (80%) y se identifican texturalmente como masivas, bandeadas, brechas singenéticas o botroidales. Como texturas tardías (F2) se han identificado algunos tipos de brechas, nódulos y sobrecrecimientos de pequeños cristales incoloros o amarillos.

Se cumple que muchas veces las fluoritas tempranas son de origen primario y que las tardías son secundarias, pero estos términos pueden crear confusión, por lo que se va a utilizar los términos de fluorita temprana (*early*) y fluorita tardía (*late*) de forma preferente.

5.2.4. Micas

Las micas se presentan principalmente como restos bastante alterados de biotita que en general están asociados a las zonas de brechificación y a las rocas volcánicas alteradas (Fotos 33 y 34). Localmente en el distrito Taxco (Los Tréboles) se ha identificado la presencia de sericita asociada a las últimas etapas de mineralización (Foto 35) que se han utilizado para la datación K/Ar (ver Capítulo 9).

En algunos casos puede observarse de forma muy clara la alteración de las micas a minerales opacos (Foto 36), principalmente óxidos del grupo de la hematita.

5.2.5. Barita

La barita se presenta a nivel macroscópico en forma de cristales tabulares de color blanco y costras. A nivel microscópico he podido identificar pequeños cristales tabulares (Fotos 37-39), agregados radiales (Fotos 40, 41), esqueléticos o plumosos (Fotos 42, 43) de este mineral. Es un mineral de las etapas intermedias y tardías de mineralización primaria que presenta frecuentemente una asociación con fluorita violácea tardía y cuarzo (Fotos 44-46) y podemos encontrarla rellenando cavidades (Foto 47). Al precipitar la barita disminuye la precipitación de fluorita y calcita. En algunos casos se observa que la barita puede ser reemplazada parcialmente por una última etapa de fluorita.

5.2.6. Minerales de las arcillas

Los minerales arcillosos se encuentran asociados a las zonas de brechificación donde abunda un material terrígeno de color blanco deleznable y con aspecto de caolín. Se han identificado mediante análisis de difracción de rayos X como una mezcla de caolinita \pm halloysita \pm cuarzo.

5.2.7. *Minerales accesorios*

Por su tamaño se han tenido que caracterizar mediante SEM-EDS, sin embargo son importantes dado que nos permiten delimitar las características químicas de los fluidos y las condiciones de formación de los depósitos estudiados. Se han identificado algunos sulfuros (pirita, marcasita y realgar); óxidos (uraninita, hematita) y ocasionalmente algunos cloruros (clorargirita).

Los minerales accesorios se encuentran principalmente asociados a cavidades (Fotos 48-51) y a los bordes entre bandas con diferente textura y/o litología o zonas de crecimiento de cristales (Fotos 52-57). En general se forman tardíamente dentro de la secuencia paragenética primaria y se asocian principalmente a la fluorita violácea (Fotos 58, 59) y en menor grado a carbonato. En varias muestras afectadas por procesos de disolución se observan nódulos muy ricos en minerales opacos (Fotos 60, 61). En general en estos minerales predominan los hábitos botroidales (Fotos 62, 63) y anulares (Foto 64).

La uraninita y el realgar se encuentran como pequeñas inclusiones sólidas dentro de la fluorita y justifican respectivamente los altos contenidos de uranio y arsénico de algunas muestras.

5.2.7.1 Óxidos

Uraninita

Solo se ha identificado en Taxco. El U (radio iónico 0.9 Å) y el Th (1.02 Å) entran en sustitución isomórfica del Ca (0.99 Å) dentro de la estructura de la fluorita. La presencia de inclusiones en la fluorita de color violáceo nos indica que el U no sólo está como sustitución isomorfa dentro de la estructura de la fluorita sino también como inclusiones de minerales ricos en U (uraninita, UO_2) que se localizan principalmente en zonas de crecimiento y pequeñas fracturas (Fotos 65, 66). En muchos casos no llega a observarse la morfología cúbica de los cristales dado que estos se presentan en agregados globulares. Al igual que se ha descrito en otros depósitos (Fayziyev y Koplus 1987) el contenido

en U de las fluoritas y por tanto la concentración de uraninita decrece desde las primeras generaciones a las últimas. Los cristales de uraninita analizados mediante microsonda son ricos en Ca. Este dato concuerda con un origen hidrotermal de las mismos (Finch y Ewing 1992). En algún caso se observa un enriquecimiento en P y Si que nos está informando de posibles procesos de alteración a coffinita ($U[SiO_4(OH)_4]$) y de la presencia de algunos fosfatos de uranio.

Otros Óxidos

Mediante SEM-EDS se han identificado diferentes tipos de óxidos. Los óxidos más abundantes son los de hierro. Es muy frecuente encontrarlos rellenando cavidades y fracturas tardías pero también como inclusiones en las bandas de crecimiento de la fluorita y como mineral de alteración de sulfuros de hierro (pirita y marcasita). Predominan los hábitos botroidales y globulares especialmente si estos óxidos son de alteración de marcasita (Foto 67, 68). En general son bastante tardíos y engloban a los otros minerales dando un aspecto de mosaico (Fotos 69-71) al conjunto. Mediante difracción de rayos X se ha podido identificar la presencia de hematita (Fe_2O_3). El color rojizo que presentan en muchas ocasiones estos óxidos nos induce a pensar que es el óxido de hierro predominante (Foto 72).

Los óxidos de Mn son muy comunes como inclusiones dentro de los carbonatos hidrotermales, en fluorita y en barita (Foto 73). También en fracturas y rellenando pequeñas cavidades tardías (Foto 74). Frecuentemente presenta hábito fibroso o dendrítico (Foto 75). Consideramos que su origen es diagenético residual y que el Mn procede básicamente del carbonato.

Los óxidos de Cu son escasos (cristales de pocas micras, Foto 76) y se presentan únicamente en estadios medios y tardíos asociados a los óxidos de hierro. Microscópicamente se han identificado por el color azul celeste de su alteración (Foto 77).

5.2.7.2 Sulfuros

En una misma muestra se han encontrado simultáneamente dos sulfuros de hierro: pirita y marcasita. La pirita se presenta como cristales cúbicos aislados a menudo alterados a óxidos de hierro (Foto 78, 79). La marcasita presenta forma radiada, globular y reniforme (Foto 80-82). La marcasita es menos estable que la pirita y se forma a partir de soluciones de naturaleza ácida. La paragénesis es propia de los depósitos que estamos estudiando ya que es un mineral común en los depósitos de reemplazo de carbonato y en condiciones superficiales como mineral supergénico. La coexistencia de sulfuro (pirita y marcasita) y sulfato (barita, celestita) en equilibrio en una misma muestra nos ayuda a determinar las características fisicoquímicas de los fluidos mineralizantes.

5.2.7.3 Otras fases

Clorargirita

Se han identificado varios cristales de clorargirita (AgCl) en cavidades tardías (Foto 83). Este mineral se considera típico de enriquecimiento supergénico y a veces se encuentra asociado a Ag nativa. Se ha encontrado en muy poca cantidad, puede indicar que en profundidad es posible que existan niveles ricos en plata.

Celestina

La celestina (SrSO_4) es un mineral que se encuentra frecuentemente en calizas junto con calcita, dolomita y barita. En los yacimientos estudiados se encuentra básicamente asociado a fluorita y barita.

Silvita

La silvita (KCl) solo se ha identificado en una muestra como inclusiones dentro de la fluorita.

5.3. Texturas y relaciones texturales

Las texturas (relaciones espaciales) entre y dentro de los minerales permiten deducir procesos. Este planteamiento es válido a cualquier escala de observación. El equilibrio implica un estado de energía mínima de Gibbs ya que las tasas de reacción cerca del equilibrio son aproximadamente cero. Las texturas de desequilibrio químico entre las fases son las más frecuentes en los yacimientos estudiados y nos permiten determinar la secuencia de los procesos de mineralización.

En los últimos años se han incrementado los estudios isotópicos, químicos, estudio de fluidos y modelización de depósitos y se ha tendido a negligir el estudio de las texturas. Sin embargo, dado que considero útil la información que estas nos proporcionan paso a describir las más importantes.

Las texturas deposicionales dependen de las características del encajante (rocas volcánicas, metamórficas y carbonatos), de los fluidos y de la forma de emplazamiento y nos permiten determinar las relaciones entre los diferentes minerales y el modo de deposición. El principal problema que presentan las texturas en depósitos hidrotermales es que suelen ser muy diversas y no siempre fácilmente interpretables.

Los depósitos asociados al reemplazo de carbonatos y en particular el depósito monomineral de La Azul se caracteriza por una gran variedad textural. A grandes rasgos se han podido identificar dos grupos texturales de fluorita: tempranas y tardías. Las texturas tempranas comprenden principalmente diferentes tipos de bandeados y ritmitas, cuerpos masivos de cristales de gran tamaño, brechas hidráulicas y texturas irregulares. Como texturas tardías encontramos diferentes tipos de brechas, nódulos, relleno de cavidades y sobrecrecimientos de finas capas de fluorita incolora o amarilla en las partes más externas. Las texturas que hemos observado más frecuentemente son:

1. Reemplazo de carbonato por fluorita
2. Ritmitas de fluorita y cuarzo
3. Bandeados de diferentes tipos
4. Relleno de cavidades con cuarzo, calcita, fluorita, arcillas, opacos y óxidos.
5. Estructuras de crecimiento en fluorita y calcita.
6. Brechas de diferentes tipos
7. Texturas botroidales
8. Texturas masivas e irregulares
9. Intercrecimiento de cuarzo y fluorita de grano fino
10. Disolución de fluorita
11. Silicificación de los carbonatos y de la fluorita
12. Texturas nodulares

De estas texturas las 9 primeras son en general tempranas. Las texturas 7, 9, 10, 11 y 12 pueden ser más tardías que las anteriores.

5.3.1. Reemplazo

Lindgren (1933) define el proceso de reemplazo como un proceso de solución y deposición capilar casi simultánea por el cual un mineral nuevo puede crecer en el cuerpo de un mineral antiguo o en un agregado preexistente. Se relaciona con un cambio de volumen mínimo en la roca reemplazada. El reemplazo se hace evidente en fósiles, estructuras sedimentarias y estructuras plegadas y se relaciona con una sustitución molécula a molécula.

Un factor básico es la diferencia química entre el mineral o roca a reemplazar y el medio (líquido, gas o iones en difusión) de reemplazo.

Garrels y Dreyer (1952) indican que el mayor control del proceso de reemplazo es el pH del fluido que controla la solubilidad. Arnes (1961) propone que el factor fundamental es la solubilidad del producto respecto a la del encajante. Es muy frecuente un proceso simultáneo de disolución y precipitación. Es importante diferenciar las texturas de relleno de cavidades de las de reemplazo. En los

yacimientos de fluorita estudiados se observan ambos tipos.

Se indican a continuación algunos de los criterios que nos han permitido identificar las texturas de reemplazo de carbonatos por fluorita y en menor grado de fluorita y carbonato por sílice.

1. Pseudomorfo: se mantiene la forma y textura del mineral preexistente (Foto 84).
2. Engrosamiento de una fractura rellena que pasa a ser irregular al atravesar un mineral más reactivo (carbonatos).
3. Intercrecimientos irregulares o vermiculares en fracturas o límites de granos, sin relación con las direcciones cristalográficas (Foto 85).
4. Restos de roca o mineral no reemplazados. En algunos puntos se observan restos no reemplazados del material carbonatado original que se ha transformado o no a calcita recristalizada (Fotos 86, 87).
5. Texturas de “cusp and caries”, con las superficies cóncavas orientadas hacia el cristal huésped (Foto 88, 89).
6. Cubiertas de un mineral que penetra en otro en direcciones cristalográficas (exfoliación, etc) o en microfisuras, exfoliaciones, planos, límites entre granos (Fotos 90, 91)
7. Fragmentos orientados no soportados, ya que un mineral es envuelto por otro a pesar de que se mantiene la orientación del cristal original (Foto 92).
8. Asociación selectiva de fluorita y calcita en todos los depósitos (Fotos 93, 94).
9. Minerales que cortan estructuras más viejas. Pequeñas fracturas a través de toda la mineralización fueron rellenadas por vetillas ricas en fluorita.
10. Disparidad de tamaño entre un mineral y otro. Así la existencia de pequeños cristales sobrepuestos a una masa de cristales grandes sugiere la existencia de dos procesos distintos (Foto 95).
11. Límites gradacionales (Foto 96).

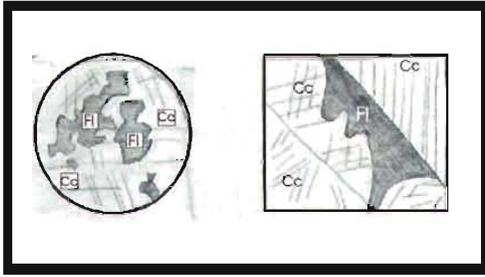


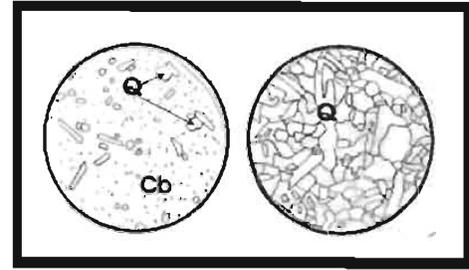
Figura 5.1. Ejemplos esquemáticos de texturas asociadas al reemplazo de carbonato (Cc) por fluorita (Fl).

El reemplazo del carbonato por fluorita (Figura 5.1), se produjo de forma selectiva según las diferencias de composición química, textura y grado de brechificación de la roca original. Como resultado se forman depósitos con diferentes contenidos en fluorita y textura altamente variable. El reemplazo de carbonato por fluorita determina una reducción de volumen (1/3 aprox.) que permite el desarrollo de muchas cavidades que son rellenas por fluorita tardía, cuarzo o minerales opacos y óxidos.

También se cree que el fallamiento produjo inhomogeneidad en el proceso de reemplazo y que los procesos tectónicos generaron estructuras brechadas que fueron preservadas durante el reemplazo propiamente dicho. El proceso de sustitución de carbonato por fluorita es evidente en las fluoritas primarias y más difícil de identificar o inexistente en las fluoritas secundarias.

El proceso de silicificación es posterior al proceso principal de mineralización. Se observan diferentes episodios de silicificación que afectan de forma extensiva a toda la paragénesis mineral (principalmente: fluorita, carbonato y barita) y a las estructuras preexistentes.

Podemos considerar la silicificación como un proceso tardío de reemplazo que afecta a todos los minerales (principalmente fluorita, carbonato, barita) y a las estructuras preexistentes (Fotos 97-107 y Figura 5.2).



→
Tiempo

Figura 5.2. Representación esquemática del proceso de silicificación del carbonato.

5.3.2. Relleno de fracturas y cavidades

Se observan principalmente en las zonas superficiales donde los fluidos pueden circular fácilmente y el material se comporta de forma frágil. Las cavidades y pequeñas fracturas se han relleno con sílice (calcedonia y cuarzo), calcita, fluorita tardía idiomórfica, minerales opacos y óxidos y arcillas de alteración (Fotos108-114 y Figura 5.3).

Se indican a continuación algunos de los criterios que nos han permitido identificar las texturas de relleno.

1. Cavidades con crecimiento de cristales hacia el interior. Si no se rellenan totalmente en inglés se denominan “vug”.
2. Estructuras con cristales que nacen en direcciones contrarias y se interdigitan en la zona central de la cavidad. Encontramos minerales de grano fino en los bordes de las cavidades y más gruesos en el centro (soluciones más frías, diluidas y tardías)
3. Bandeado simétrico de un mismo mineral que presenta varios colores formando texturas asociadas a los cambios de composición del fluido
4. Texturas coliformes.

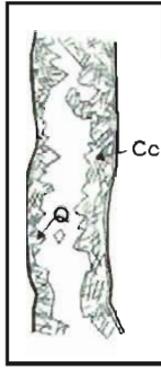


Figura 5.3. Ejemplo esquemático de textura asociada al relleno de cavidades y fracturas.

5.3.3. Brechas

Una de las texturas más características de los yacimientos de fluorita estudiados es la presencia de diferentes tipos de brechas. Estos depósitos, al igual que otros que se reportan en la literatura (Sillitoe 1985; Jebrack 1997), se relacionan a menudo con la presencia de brechas, brechas cementadas y autobrechas. En el distrito minero de Taxco hay varios tipos de brechas. Un primer tipo son las brechas que ya existían antes de la mineralización y se pueden relacionar con procesos frágiles que afectaron al carbonato o a las rocas volcánicas. Localmente estas brechas fueron mineralizadas en un momento posterior. La existencia de brechas previas al procesos de mineralización dificulta aun más la clasificación unívoca de las mismas.

También hay brechas hidrotermales asociadas a la mineralización de fluorita y finalmente brechas de composición y textura muy diversa relacionadas con procesos de colapso que pueden producirse en cualquier momento posterior al episodio de mineralización temprana y en relación a procesos mecánicos como fallas o a procesos químicos de disolución y/o hundimiento cárstico del carbonato.

A continuación se establece de forma general la caracterización y clasificación de las mismas en base a diferentes criterios establecidos por varios autores.

Taylor y Pollard (1993) proponen una clasificación descriptiva de las brechas basada en

las características de sus tres componentes: matriz, clastos y porosidad.

En La Azul según la naturaleza litológica de los clastos y la matriz diferenciamos los siguientes tipos de brechas:

1. Brechas no mineralizadas con proporción variable de clastos carbonatados irregulares, en general angulosos y de tamaño heterogéneo y una matriz de grano fino de carbonato (Foto 115). No podemos determinar si este tipo de brechificación se relaciona siempre con el proceso de la mineralización ya que los carbonatos de la Fm. Morelos se describen como brechados en otras zonas. En algunos casos encontramos cavidades con cristales de calcita hidrotermal más tardía y generalmente de color blanco.
2. Brechas mineralizadas con proporción variable de clastos de fluorita \pm carbonato. Podemos diferenciar varios subgrupos en función de la matriz: carbonato, fluorita, restos de roca volcánica alterada, sílice y arcillas. Estas brechas pueden estar más o menos afectadas por los procesos de silificación y de argilitización tardíos de forma que no siempre se observan las texturas originales.
 - 2.1 Brecha con clastos de fluorita muy irregulares y angulosos, parcialmente orientados en algunas muestras. Matriz blanca con aspecto de caolín, que procede seguramente de la alteración de rocas volcánicas (riolitas del Terciario) o detríticas (Fm. Balsas). Mediante difracción de rayos X identificamos en esta matriz cuarzo y caolinita (Foto 116).
 - 2.2 Brecha de matriz rojiza (roca volcánica alterada), con grandes clastos (varios cm) de fluorita masiva de origen primario de color casi negro y morfología totalmente irregular. También clastos de cuarzo (máximo 0.5 cm) subidiomórficos. Localmente clastos polimícticos que podrían proceder de los clastos líticos que se han encontrado en las ignimbritas del Terciario (Foto 117).
 - 2.3 Brecha con clastos muy angulares de fluorita primaria de color oscuro y tamaño variable cementados por vetas blancas de

calcita. Se puede considerar una brecha típica de las denominadas “fluid assisted” en la clasificación de Jebrack (1997) y se consideran totalmente relacionadas con el proceso de mineralización (Fotos 118, 119).

- 2.4 Brechas porosas con clastos angulosos de fluorita, cavidades con calcita y una matriz de color verde que se ha identificado por difracción de rayos X como una mezcla de cuarzo y caolinita (\pm sericita). Se relacionan con la mineralización de rocas volcánicas (Foto 120). Se ha observado básicamente en la mina Los Tréboles.
- 2.5 Brecha con clastos de fluorita violácea, clastos polimícticos, clastos de cuarzo y clastos alterados a material arcilloso de diferentes tamaños. La matriz es arcillosa y de color marrón oscuro y contiene micas alteradas y abundantes óxidos y opacos (Fotos 121).
- 2.6 Brecha con clastos de carbonato reemplazado por fluorita y matriz de calcita hidrotermal de grano grueso (Foto 123).
- 2.7 Brecha muy alterada con pequeños clastos (pocos mm) de fluorita y carbonato y otras fases no identificables en una matriz arcillosa (Foto 122).
- 2.8 Es frecuente la presencia de blastonita o brecha de fluorita cementada por una mezcla de fluorita más joven y cuarzo.

Sillitoe (1985) establece una clasificación para brechas de sistemas plutónicos e hidrotermales de ambientes de arco, basándose en la abundancia y composición petrográfica de la matriz y del cemento y en la forma de los elementos.

En base a la clasificación de Sillitoe (1985) las brechas estudiadas son freáticas o hidromagmáticas y se diferencian de las magmáticas-hidrotermales en base a la amplia distribución de la sílice (cuarzo y calcedonia) como cemento y reemplazando a los clastos.

Jebrak (1997) establece una clasificación de las brechas hidrotermales según los mecanismos que las producen basándose en el análisis de la morfología y distribución de tamaños de los fragmentos.

En base a la clasificación de Jebrack (1997) algunas de las brechas encontradas en los depósitos de fluorita del distrito de Taxco pueden considerarse de colapso (fragmentos ligeramente redondeados y de cualquier tamaño) y brechas asociadas a fluidos. El autor clasifica a este segundo tipo en dos subgrupos:

a) Hidráulicas: asociadas en general a contextos de extensión tectónica. Las brechas se forman por un proceso de disminución momentánea de la permeabilidad de la roca.

b) Crítica: se destruye el equilibrio entre la presión de fluidos y el esfuerzo regional con lo cual se genera una rápida abertura y un aumento de permeabilidad por descompresión. Son brechas formadas en el lugar donde se encuentran, en forma de mosaico y sin rotación de los fragmentos, que suelen ser angulosos pero en general de tamaño bastante homogéneo.

En el caso de los depósitos estudiados algunas brechas son de tipo hidráulico (Figuras 5.4 y 5.5) dado que el tamaño de los clastos es bastante heterogéneo y existe una cierta rotación de los clastos.



Figura 5.4. Ejemplo de brecha de tipo hidráulico. Clastos de fluorita (Fl) y cemento de fluorita + calcita (Cc).

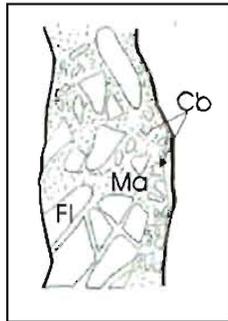


Figura 5.5. Ejemplo esquemático de brecha hidráulica asociada al proceso de mineralización temprana. Fl = fluorita, Cb = carbonato y Ma = Matriz.

5.3.3.1 Formación de las brechas

Para interpretar como se formaron estas brechas utilizamos la clasificación genética de Laznicka (1988), basada en interpretar los diferentes procesos (gravedad, procesos dinámicos, procesos hidráulicos, deformación, cambio de volumen y procesos químicos), que determinaron la formación de las brechas.

En el caso de los yacimientos estudiados es difícil determinar de forma definitiva que procesos actuaron en cada caso, dado que es frecuente que observemos diferentes procesos sobreimpuestos. El tamaño y forma de los fragmentos así como las dimensiones del cuerpo brechado sugieren la actuación paralela de diferentes mecanismos. En la mayoría de casos las brechas se relacionan con los siguientes fenómenos:

- Procesos de gravedad (hundimientos cársticos del carbonato de la Fm. Morelos).
- Dinámicos (volcanismo).
- Deformativos (falla de Acamixtla). La fluorita y la barita son minerales que precipitan frecuentemente en la zona de fracturas frágiles (más superficiales) y cementan las brechas formadas por fragmentos del encajante y de estadios primarios de mineralización (Laznicka 1988).
- Cambio de volumen: el reemplazo de carbonato por fluorita determina una disminución de volumen de 1/3 aprox.
- Procesos químicos: la disolución del carbonato de la Fm. Morelos por ascenso de los fluidos

mineralizantes determina procesos de colapso y brechificación de los niveles superiores.

Debemos tener en cuenta que en el proceso de reemplazo de calcita por fluorita existe una disminución de aproximadamente un tercio del volumen original y por otra parte que la disolución de niveles de carbonato para ser reemplazados por fluorita permite el colapso y fragmentación de los niveles situados en la parte alta del sistema. Es muy posible que mientras circulaban los fluidos mineralizantes la subsidencia del sistema estuviera activa.

Es probable que a parte de la gravedad otros factores como la distensión tectónica y la brechificación en conjunción con la disolución del encajante contribuyan al proceso de fragmentación. Este tipo de procesos han sido descritos por diversos autores en los depósitos de tipo Mississippi Valley y son muy probables en los yacimientos de fluorita del distrito minero de Taxco (Heyl et al. 1959; Ohle 1985).

Por otro lado la recrystalización o el reemplazo pueden generar inhomogeneidades que no se observaban en la roca inicial. Las muestras afectadas por este proceso presentan un aspecto de brecha (especialmente si se observan a nivel microscópico), pero no son resultado de una fragmentación física y los fragmentos originales no han sufrido rotación ni desplazamiento por lo que se denominan pseudobrechas. La recrystalización produce un cambio textural sin modificar la mineralogía o el quimismo original de la roca. Dado que la recrystalización se da preferencialmente en fracturas y planos, la roca presenta un aspecto de brecha.

5.3.4. Bandeadas y rítmicas

Nos referimos a texturas rítmicas si se observan bandas alternas de diferentes fases (fluorita-cuarzo-fluorita ...) o de una misma fase que presenta de forma alterna dos colores distintos (fluorita negra – fluorita blanca – fluorita negra, etc). En el caso que las bandas sean de tamaño milimétrico se denominan ritmitas. Si no se observa la alternancia cíclica de las fases nos referimos a texturas bandeadas. Los principales tipos diferenciados de texturas bandeadas y

rítmicas que se han identificado (Figuras 5.6 y 5.7) son:

1. Ritmita de cuarzo y fluorita. Bandas alternas milimétricas muy regulares de color violáceo-azul (Fl) y color blanco (Q), localmente en contacto con carbonato masivo. Pueden presentar un gran número de cavidades tardías orientadas según el bandeo (Fotos 124, 125).
2. Textura rítmica formada por capas de grosor heterogeneo de fluorita color violáceo-azul (unos pocos mm) y bandas de cuarzo de color grisáceo (aprox. 0.5 cm). Existen numerosas cavidades orientadas (porosidad secundaria), que contienen fluorita cristalizada de grano fino y minerales blancos de alteración. Son similares a la textura 1 pero con bandas de mayor espesor y menos homogéneas (Foto 126,127).
3. Textura rítmica constituida de capas alternas de grosor centimétrico de fluorita gris-oscuro y fluorita blanca-gris. A nivel microscópico se observan estructuras radiales de crecimiento de la fluorita. Las diferencias de color se relacionan con la presencia de gran cantidad de inclusiones sólidas en las bandas oscuras (Foto 128).
4. Bandeado poco visible formado por capas delgadas de espesor homogéneo de fluorita de grano fino y color violáceo. Localmente se observan cavidades pequeñas con fluorita recristalizada de color violáceo y cuarzo (Foto 129).
5. Bandas con cristales milimétricos de fluorita oscura con estructuras de crecimiento en el contacto con carbonato (Foto 130).
6. Bandeado de carbonato y fluorita violácea. Es frecuente que la fluorita violácea se encuentre asociada a barita (Foto 131,132).
7. Bandas de fluorita relacionadas con el bandeado original que presentaba el carbonato antes de ser reemplazado por fluorita (Foto 133).

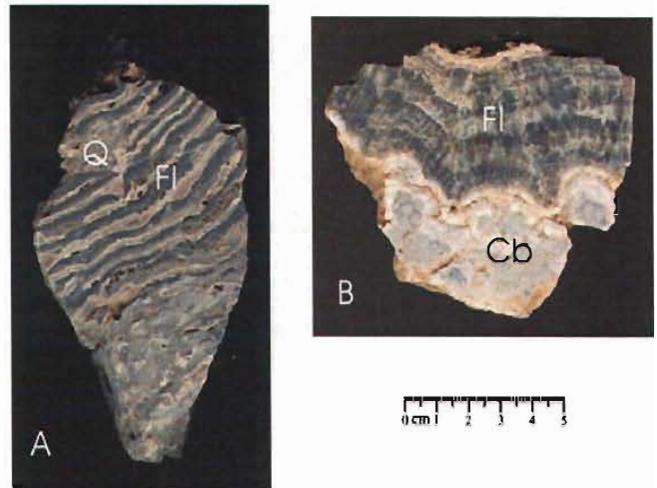


Figura 5.6. Texturas rítmicas: A) Ritmita de fluorita (Fl) y cuarzo (Q); B) Bandas de fluorita (Fl) en contacto con carbonato (Cb) recristalizado.

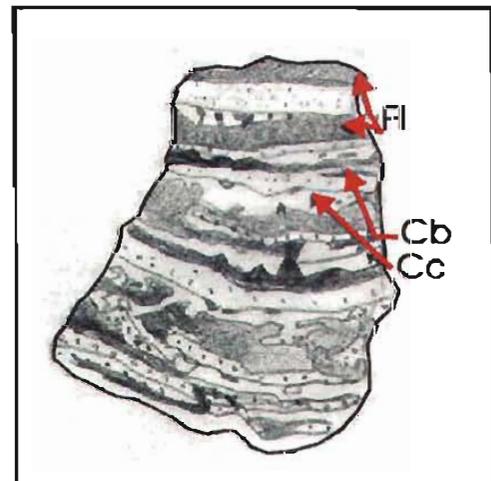


Figura 5.7. Ejemplo esquemático de textura bandeada. Cc = Calcita, Fl = Fluorita, Cb = Carbonato.

Por lo que respecta la asociación de la fluorita con el carbonato, en general no se observan texturas de tipo rítmico.

5.3.4.1 Origen del bandeado.

Según algunos autores (por ejemplo, Fontboté y Amstutz 1986) el bandeado se relaciona básicamente al proceso de reemplazo y reproduce texturas originales. Nos informa de condiciones alternas de saturación y subsaturación del fluido.

También pueden relacionarse en algunos casos con el relleno de cavidades.

Frecuentemente encontramos varias capas o fracturas con calcita sin que estas llegen a formar texturas rítmicas con la fluorita. Esta calcita puede proceder de la recristalización de los carbonatos no reemplazados por fluorita o relacionarse con fluidos tardíos asociados a la mineralización. En alguna ocasiones encontramos bandas de sílice que pueden proceder de la recristalización del cuarzo detrítico que formaba parte de los niveles menos puros del carbonato.

5.3.5. Otras texturas

5.3.5.1 Masivas

Es frecuente encontrar texturas primarias de aspecto masivo en muestra de mano formadas exclusivamente por cristales de fluorita de diferentes tamaños (mm a cm). Solo en algunos casos se pueden observar mediante microscopía óptica las bandas de crecimiento en la fluorita (Foto 134).

5.3.5.2 Costras

Costras de fluorita formadas por diferentes capas centimétricas de color azul claro-violáceo pálido o violácea. En las partes más superficiales se observa que estas costras a pesar de ser tardías están afectadas por procesos de disolución y se caracterizan también por la presencia de óxidos en pequeñas grietas y cavidades (Fotos 135,136).

5.3.5.3 Nódulos

En superficie son frecuentes los nódulos de varios centímetros formados por capas concéntricas de fluorita de diferentes colores. Se cree que se formaron por cristalización de fluorita entorno a un núcleo preexistente de pequeño tamaño. Algunos nódulos constan de niveles de fluorita con diferente color o textura entorno a fragmentos de brecha (Foto 137). También se han diferenciado nódulos de calcita verde y naranja con estructura radial.

5.3.5.4 Texturas botroidales

Son texturas con bandas semiconcéntricas muy irregulares de diferentes tonos gris-marrón (Figura 5.8). Estas bandas pueden estar formadas básicamente por fluorita (T-47) o contener cantidades variables de carbonato (Az-5, A-10, A-11, Az-12, Az-15, A-15). Se interpretan como texturas de reemplazo del carbonato preexistente por fluorita. Es frecuente encontrar masas de fluorita violácea con formas contorsionadas que pueden presentar cierta orientación y localmente con algunas zonas más claras de distribución irregular. En estas muestras se observan frecuentemente cavidades orientadas con fluorita de color violáceo muy intenso y perfectamente cristalizada (Fotos 138-140).



Figura 5.8. Textura botroidal en fluorita temprana asociada al reemplazo del carbonato. F11a = fluorita violácea; F11b = fluorita marrón.

5.3.5.5 Disolución de fluorita

Este proceso se observa principalmente en las muestras de superficie tanto a nivel macroscópico como microscópico. Como consecuencia de este proceso se genera porosidad secundaria que puede o no rellenarse con otros minerales tardíos (sílice, fluorita, arcillas rojas-pardas, minerales opacos y óxidos).

5.3.5.6 *Texturas de la roca volcánica del encajante*

Las texturas del encajante volcánico pueden subdividirse en dos grupos en función de si presentan orientación preferente (textura fluidal) o no. Observamos que en las rocas afectadas por el proceso de mineralización la matriz se ha alterado a materiales caoliníticos y se ha borrado la textura original.

5.4. Comparación de los depósitos de fluorita del distrito de Taxco y los del distrito de Zacualpan

Los yacimientos de Zacualpan presentan una paragénesis similar a la de los yacimientos de Taxco. Estos depósitos, en comparación con los de Taxco, presentan mayor cantidad de barita y pirita, menor cantidad de calcita y se caracterizan por la ausencia de minerales ricos en uranio y/o thorio y una mínima variación textural. En Zacualpan la fluorita se presenta principalmente como pequeñas capas de cristales idiomórficos de fluorita blanca, transparente o verdosa. En los yacimientos estudiados se han identificado únicamente una o dos generaciones de fluorita temprana (según las muestras que hemos podido obtener).

Los depósitos de Taxco están ligados genéticamente al reemplazo del carbonato y presentan una historia geológica más compleja que los del distrito minero de Zacualpan donde no se han observado procesos de remobilización ni disolución de fluorita.



Figura 5.9. *Agujeros en forma cúbica asociados a la disolución de fluorita.*

En algunas muestras (Az-23) se observan cavidades cúbicas de fluorita que se interpretan como fantasmas de fluorita disuelta por fluidos más tardíos (Foto 141).

También se han identificado las denominadas esponjas de sílice relacionadas con los procesos de disolución total de fluorita y precipitación de sílice (Foto 142).

El proceso de disolución de fluorita se puede relacionar frecuentemente con procesos de alteración ya que algunas de las muestras afectadas presentan una concentración importante de opacos y óxidos (Fotos 143, 144).

5.5. Conclusiones

- En general los yacimientos estudiados son casi monominerales de fluorita y presentan diferentes morfologías.
- Los yacimientos de fluorita del distrito minero de Taxco se formaron a partir de diferentes estadios de mineralización que presentan una paragénesis uniforme y simple.
- El color y la textura de la fluorita es muy variable. Las fluoritas más tempranas (F1 o *early*) están siempre relacionadas con el reemplazo del carbonato y las más tardías (F2 o *late*) están relacionadas con otros procesos. Las fluoritas tempranas pueden ser masivas, bandeadas, brechas singenéticas o botroidales.
- Como fluoritas tardías o F2 se han identificado algunos tipos de brechas, nódulos, relleno de cavidades y sobrecrecimientos de pequeños cristales.
- En diferentes muestras de la mina La Azul se ha observado que existen como mínimo tres episodios (F1a, F1b, F1c) importantes de mineralización temprana de fluorita (F1) y dos de fluorita tardía (F2).
- Como minerales principales encontramos: fluorita, sílice (cuarzo y calcedonia), calcita y barita. Como minerales accesorios: uraninita, realgar, pirita, marcasita, hematita, esfalerita, celestina, caolinita, óxidos de Mn (pirolusita), óxidos de Cu, dolomita, clorargirita y silvita.
- El reemplazo del carbonato por fluorita se produjo de forma selectiva según las diferencias de composición química, textura y grado de brechificación de la roca original. Como resultado se forman depósitos con diferentes contenidos en fluorita y textura altamente variable.
- La gran variedad textural se relaciona con una historia geológica compleja. En la formación de los yacimientos del distrito minero de Taxco encontramos entre otros los siguientes procesos geológicos: procesos de reemplazo de carbonato por fluorita, formación de diferentes tipos de brechas, procesos de disolución y hundimiento cárstico.

- En la Figura 5.10 se ha intentado esquematizar de forma general la paragénesis mineral tanto de los minerales principales como de los minerales accesorios de la mineralización temprana (F1a y F1b) del depósito de La Azul.

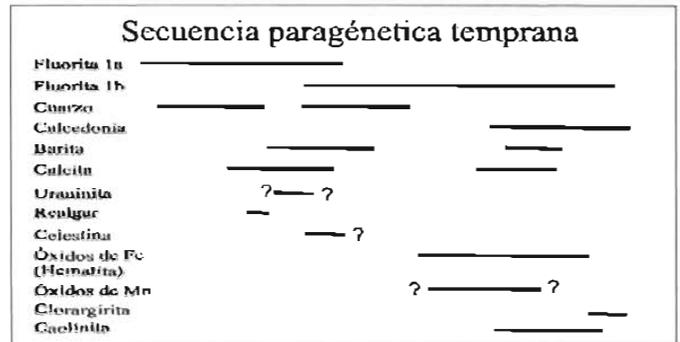


Figura 5.10. Paragénesis mineral temprana (F1a y F1b) del depósito La Azul.

- Mientras algunos minerales accesorios se dan de forma muy discreta (realgar, clorargirita) y por tanto es difícil situarlos dentro de la secuencia global, otros como los óxidos de hierro, precipitan durante largos períodos durante el proceso de mineralización.
- La sílice es en general posterior a la fluorita y calcita. En los estadios más tardíos se forma calcedonia. El cuarzo podría ser un precursor de las mineralizaciones y se encuentra en múltiples generaciones reemplazando a menudo a la fluorita formada previamente.
- La precipitación de la calcita se da de forma intermitente en el tiempo. A menudo la calcita se forma por recristalización del carbonato y es difícil determinar en que momento de la secuencia paragenética se da este proceso.
- Encontramos dos tipos de barita: a) pequeños cristales radiales y fibrosos asociados a la fluorita de la primera generación y b) placas de barita que precipitan en los últimos episodios de la secuencia primaria (F1) de mineralización. Asociado a barita es frecuente encontrar de forma puntual algunos cristales de celestina.

- La uraninita se encuentra únicamente como inclusiones en la fluorita violácea de la primera generación (F1a).
- Los óxidos de Mn pueden asociarse a la fluorita y/o barita temprana. Sólo se encuentran en fluorita asociada al reemplazo de carbonato.
- Dentro de la secuencia paragénetica podemos considerar que los sulfuros (pirita, marcasita, realgar) son reemplazados por óxidos de hierro.
- En base a los tipos de brechas encontrados se deduce que el proceso mineralizante es posterior a la intrusión de la parte baja de la secuencia volcánica terciaria. Sin embargo, la presencia de brechas de fluorita en una matriz de riolita sugiere la existencia de otros episodios de volcanismo posteriores a la mineralización temprana.

CAPÍTULO 6. Geoquímica de lantánidos

6.1. Introducción.....	85
6.1.1. Patrones de lantánidos en minerales hidrotermales	85
6.1.2. Patrones de lantánidos en fluorita	86
6.1.2.1. Antecedentes.....	86
6.1.2.2. Procesos de sustitución del Ca de la fluorita por elementos traza	86
6.1.2.3. Substituciones acopladas	87
6.1.2.4. Aplicaciones.....	88
6.2. Análisis de lantánidos en los yacimientos de fluorita del sur de México	89
6.2.1. Fluorita	89
6.2.2. Carbonatos.....	92
6.2.3. Baritas.....	92
6.2.4. Roca volcánica encajante.....	94
6.2.5. Zona de alteración.....	94
6.3. Discusión e interpretación.....	94
6.3.1. Influencia del encajante.....	94
6.3.2. Formación de complejos.....	96
6.3.3. Parámetros geoquímicos.....	97
6.3.4. Utilización de los contenidos de lantánidos con fines de exploración	101
6.3.4.1. Diagrama Sm – La	102
6.3.4.2. Diagramas Eu/Eu* - La y Eu/Eu* - Lu	103
6.3.4.3. Diagrama La/Yb – La/Tb	103
6.3.4.4. Otros diagramas	103
6.3.5. Anomalías de Eu y Ce	104
6.3.5.1. Control composicional.....	105
6.3.5.2. Temperatura y presión.....	106
6.3.5.3. Eu en sistemas hidrotermales: datos termodinámicos y experimentales.....	106
6.3.6. Anomalías de Ce	107
6.3.7. Patrones de lantánidos en barita.....	107
6.3.8. Evolución del fluido	108
6.3.8.1. Evidencias y datos.....	108
6.3.8.2. Campo de estabilidad del Eu en los yacimientos de fluorita estudiados.....	108
6.3.8.3. Interpretación genética	109
6.3.9. Etapas de mineralización	110
6.3.10. El color en las fluoritas de los yacimientos estudiados.....	111
6.4. Conclusiones	113

Índice de Figuras

Figura 6.1. Estructura cristalina de la fluorita	86
Figura 6.2. Patrones de lantánidos en fluorita de diferente origen.	87
Figura 6.3. Patrones de lantánidos de fluoritas de diferentes yacimientos y distritos mineros.	89
Figura 6.4. Patrones de lantánidos en fluoritas de bandas de diferente color de Taxco y Las Cuevas	90
Figura 6.5. Patrones de fluoritas de diferente color del yacimiento La Azul	91
Figura 6.6. Patrones de lantánidos de carbonatos asociados a las mineralizaciones.	93
Figura 6.7. Patrón de lantánidos de barita de la mina La Azul.....	93
Figura 6.8. Comparación entre los patrones de lantánidos de fluorita y el encajante.	95
Figura 6.9. Patrones de lantánidos de la mina El Gavilán del distrito minero de Taxco.	96
Figura 6.10. Diagrama Y/Ho respecto La/Ho	97
Figura 6.11. Gráfico Tb/La – Tb/Ca.....	99
Figura 6.12. Diagrama Y/Ho - Zr/Hf.....	100
Figura 6.13. Patrones de lantánidos en fluorita asociada a sulfuros.....	101
Figura 6.14. Diagrama Sm-La	102
Figura 6.15. Diagrama Eu/Eu* - La	103
Figura 6.16. Diagrama Eu/Eu* - Lu.	104
Figura 6.17. Diagrama La/Yb-La/Tb.....	105
Figura 6.18. Diagrama Σ HREE respecto Σ LREE.	106
Figura 6.19. Estabilidad del Eu^{2+} , Eu^{3+} en función de $R_H = \log f_{\text{H}_2} / f_{\text{H}_2\text{O}}$ y la temperatura	109
Figura 6.20. Patrones de lantánidos en las fluoritas F1a y F1b de la mina La Azul del distrito minero de Taxco.....	110
Figura 6.21. Generaciones de fluorita que pueden distinguirse mediante lantánidos.	111

Índice de Tablas

Tabla 6.1. Resumen de los contenidos de lantánidos y otros elementos traza de las fluoritas estudiadas.	92
--	----

6.1. Introducción

La fluorita (CaF_2) se encuentra en una gran variedad de yacimientos y contextos geológicos. Los lantánidos reemplazan al Ca en la estructura de la fluorita, en coordinación 8. Es factible tanto un enriquecimiento en lantánidos pesados como en lantánidos ligeros por lo pueden utilizarse como trazadores del fluido mineralizante y para establecer la relación del mismo con el encajante.

Mediante ICP-MS he determinado las variaciones en los patrones de lantánidos de fluorita de diferentes yacimientos del sur de México y también de diferentes generaciones de un mismo yacimiento. También he intentado establecer una correlación de cada tipo de patrón de lantánidos con su encajante (rocas volcánicas, carbonatos y rocas metamórficas).

Podemos considerar dos tipos de depósitos en los distritos mineros de Taxco y Zacualpan: a) depósitos en que la fluorita solo se encuentra asociada a otros minerales no metálicos (calcita, barita, cuarzo), que son predominantes y b) depósitos de fluorita asociada a sulfuros. En los casos estudiados se observó que los patrones de lantánidos en fluorita son diferentes según el tipo de depósito considerado y que dicho patrón nos ayuda a discriminar entre ambos tipos de depósitos pudiendo utilizarse con fines explorativos.

6.1.1. Patrones de lantánidos en minerales hidrotermales

En cualquier mineral la distribución de tierras raras está determinada principalmente por factores estructurales (radio, carga, número de coordinación, tipo de enlace...) factores termodinámicos (mínima energía de Gibbs) y factores cinéticos (difusión).

En los sistemas hidrotermales la distribución de REE está controlada por la partición de los REE entre las soluciones y las fases sólidas durante la precipitación y durante la interacción del fluido con el encajante. En las dos últimas décadas la geoquímica de lantánidos se ha convertido en una herramienta muy útil en el estudio de mineralizaciones hidrotermales (Wood et al. 1990). Los principales procesos que se producen en una

mineralización hidrotermal (lixiviado de la roca encajante, migración y precipitación de minerales), van a determinar el comportamiento geoquímico de los lantánidos (Möller et al. 1998; Schwinn y Markl 2004).

El principal problema con que nos encontramos es que casi todos los datos experimentales de los coeficientes de partición de lantánidos en minerales se refieren a sistemas magmáticos (Irving 1978), es decir a sistemas de alta temperatura y presión y no a sistemas en que el fluido predominante es el agua en condiciones más superficiales. Por otra parte, muchos sulfuros y óxidos no son buenos huéspedes para los lantánidos (Lottermoser 1992). De esta forma, los estudios sobre la distribución de lantánidos en yacimientos hidrotermales (Khomyakov 1967) se limitan a los minerales de ganga como son la calcita, fluorita y barita.

En los minerales hidrotermales la distribución de lantánidos dependerá principalmente del mineral analizado (diferentes fraccionamientos de los lantánidos), del contexto geológico (parámetros físicos y químicos del fluido) en que se encuentra el depósito y la posición temporal del mineral en la secuencia paragenética. Por lo tanto los patrones tendrán poco significado si no se realizan en gran número para el mismo depósito.

El comportamiento geoquímico de los lantánidos en sistemas hidrotermales (Lottermoser 1992) está influenciado por casi todos los parámetros y procesos que intervienen en la formación de los depósitos: temperatura, presión, pH, Eh e interacción roca-fluido. La variación de estos parámetros, puede producir una desestabilización de los complejos de lantánidos y a su vez modificaciones importantes de los patrones.

La concentración de lantánidos en los minerales del depósito también podría estar determinada por controles químicos y cristalográficos (Morgan y Wandless 1980). A pesar de que diversos estudios experimentales en sistemas magmáticos demuestran que estos factores son en general poco importantes (Word 1990), no se sabe si es exactamente igual para los minerales de origen hidrotermal ya que estos se formaron a menor temperatura que los

magmáticos. En los procesos de alteración de mineralizaciones asociadas a intrusivos se ha reportado una variación importante de la distribución de lantánidos que depende del contenido de estos elementos en el fluido y en la roca encajante.

Las distribuciones de lantánidos en medios hidrotermales pueden verse afectadas principalmente por un fraccionamiento que se produce durante la precipitación de los minerales y afecta sobretodo a la concentración de Eu (anomalías positivas y negativas) y a la relación –lantánidos ligeros/lantánidos pesados– que a veces se ha denominado índice de fraccionamiento.

6.1.2. Patrones de lantánidos en fluorita

6.1.2.1. Antecedentes

Fleicher (1969) reportó variaciones considerables en la composición de lantánidos de fluoritas hidrotermales incluso dentro de un único depósito.

Posteriormente la geoquímica de lantánidos en fluoritas ha sido utilizada por diferentes autores (Ganzevey y Sotskov 1976; Schneider et al. 1977; Grappin y Treuil 1979; Sheperd et al. 1982; Hubert et al. 1982; Jebrack et al. 1985; Ekambaram et al. 1986; Naldrett et al. 1987; Constantopoulos 1988; Eppinger y Closs 1990; Bastos Neto et al. 1991; Jones et al. 1991; Subías et al. 1994; Bau y Dülky 1995; Jones et al. 2000; Hill et al. 2000) como indicadora de la geoquímica y el origen de los fluidos asociados a mineralización. También se ha usado para discriminar las diferentes generaciones de un yacimiento o los diferentes yacimientos de un distrito (Möller et al. 1976; Möller y Morteani 1981; Constantopoulos 1988); y para establecer la relación de dicho mineral con el encajante. Esta posible utilización como trazador se debe a la facilidad que presentan los átomos de Ca de la fluorita (CaF_2) de ser sustituidos isomórficamente por cationes de igual carga o radio iónico parecido.

Otros autores (Marchand et al. 1976; Meary et al. 1985) indican que en ausencia de otros iones que permitan la formación de complejos y siempre que no se produzca la precipitación previa de otras fases minerales que concentren lantánidos (ej: monazita);

la fluorita hereda la composición en elementos traza de la solución madre. De esta forma, el estudio de lantánidos en fluorita aporta información sobre el ambiente y la dinámica del fluido mineralizante.

Además, los estudios de lantánidos en minerales hidrotermales nos permite clasificar los tipos de depósitos (Möller et al 1976; Parekh et al 1977) y los procesos (remobilización, asimilación del encajante...) que actuaron durante la mineralización.

6.1.2.2. Procesos de sustitución del Ca de la fluorita por elementos traza

La estructura de la fluorita (CaF_2) puede visualizarse (Figura 6.1) como una red cúbica centrada en las caras en que los iones de Ca^{2+} están dispuestos en los vértices y en el centro de las caras y los iones de F^- se sitúan en el centro de los cubos menores obtenidos al dividir la unidad cúbica en ocho partes. Cada Ca está coordinado con 8 iones de flúor, mientras que los iones de flúor están rodeados por 4 iones de Ca en los extremos de un tetraedro regular (coordinación tetraédrica).

En la estructura de la fluorita los defectos de tipo *Frenkel* (vacancias de F^-) se dan fácilmente. El ión de flúor ($\text{F}^- = 1.36\text{Å}$), es casi isomorfo del ión hidroxilo ($\text{OH}^- = 1.40\text{Å}$) y en menor grado también puede ser sustituido por el ión de cloro ($\text{Cl}^- =$

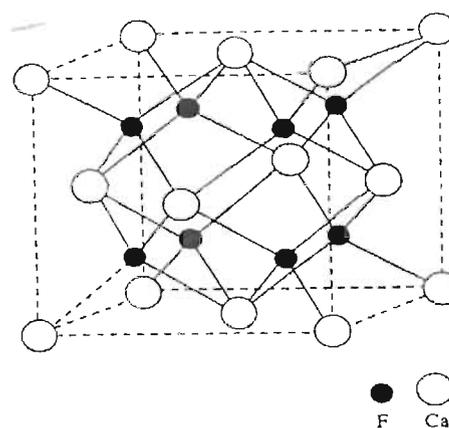


Figura 6.1. Estructura cristalina de la fluorita según Hurlbut (1977).

1.81 Å).

Muchas fluoritas son en un 99% o más CaF_2 con pequeñas cantidades (impurezas) de Si, Al y Mg. Los elementos que se encuentran frecuentemente en los cristales de fluorita son: Mg, Al, Mn, Sr e Y. También son comunes como elementos traza: Be, Ag, Ba, Yb y P (Allen 1952). Los elementos menores identificados en la fluorita son a menudo encontrados como constituyentes mayores en los minerales asociados (Sr: celestita; Ba: barita, etc). Los elementos traza se distribuyen en la estructura de la fluorita en tres formas diferentes:

a) Los iones de Na, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Sr, Y, Zr, Ba, La, Eu, Yb y Pb substituyen al Ca en la estructura iónica.

b) Otros elementos como Cu y Ag substituyen al Ca en forma atómica con lo que se requiere de algún mecanismo de compensación de carga (presencia de iones trivalentes y omisión de aniones).

c) Los iones de menor tamaño como el Be, Mg, Al y Si no substituyen al ión de Ca y pueden asociarse a huecos estructurales o a materia foránea incluida en la fluorita.

Algunos elementos como Eu, Ba, Mn, Fe, La, Yb, y Sr modifican el índice de refracción de la fluorita. Otros como el Be, Na, Mg, Al, Si, Cu, Y, Zr y Ag no producen ninguna modificación (Chang et al. 1996, 1998).

Sabemos que los lantánidos pueden formar poliedros de coordinación muy variables en los minerales. Los lantánidos reemplazan al Ca en la estructura (coordinación 8) de la fluorita de forma que es factible un enriquecimiento tanto en lantánidos ligeros como en lantánidos pesados (Marchand et al. 1976).

El tamaño considerable de los lantánidos y en especial de los ligeros, reduce las interacciones electrostáticas y covalentes de forma que se previene parcialmente la formación de complejos.

Las principales substituciones en fluorita son de Y y Ce por Ca. Cuando tenemos un porcentaje importante de YF_3 , el exceso de F^- se acomoda de forma intersticial en las series de yttriofluorita $(\text{Ca,Y})\text{F}_{2-3}$. En la yttriofluorita la molécula de YF_3 puede constituir un 10-20% del mineral.

Ocasionalmente se han reportado cantidades importantes de Y (13.7%) y de Ce (14.1%). La introducción de Y y Ce producen un incremento considerable del tamaño de la celda. Los cristales de fluorita que tienen flúor elemental se denominan *antozonitas* y huelen a HF.

Los cálculos teóricos y algunos estudios experimentales sugieren que los lantánidos son incorporados a la estructura cristalina de la fluorita de forma preferente si su radio iónico es próximo al que presentan los posibles espacios a sustituir (Morgan 1980). Según estos principios, la fluorita incorporaría preferentemente los cationes entre el Tb y Ho que tienen un radio iónico inferior al Ca^{2+} (Whittaker y Muntus 1972). Sin embargo, diferentes autores (Marchand et al. 1976; Meary et al. 1985) demuestran que en ausencia de otros iones que permitan la formación de complejos y siempre que no se produzca la precipitación previa de otras fases minerales, los espectros de lantánidos en fluoritas reflejan los contenidos de la solución de la que derivan (Figura 6.2).

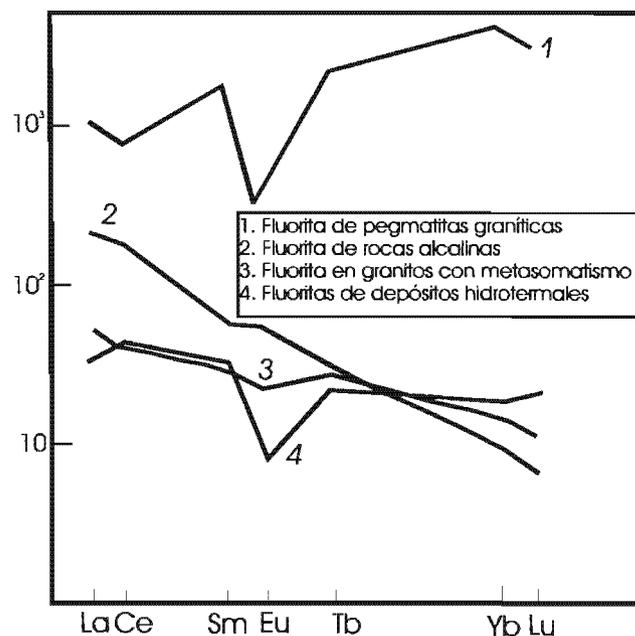


Figura 6.2. Patrones de lantánidos en fluorita de diferente origen. Modificado de Ganzeyev y Sotikov (1976).

6.1.2.3. Substituciones acopladas

Los lantánidos pesados (grupo del Y) son de menor tamaño y presentan coordinación de 6 a 9 con el oxígeno. Los lantánidos ligeros (grupo del Ce) presentan números de coordinación de 7 a 12 (generalmente 9) con el oxígeno (Miyawaki y Nakai 1987). La sustitución de cationes trivalentes por Ca divalente necesita mecanismos de compensación de carga como la denominada *substitución acoplada*. Dichas sustituciones se representan mediante operadores de intercambio en que los elementos reemplazados se indican con un índice negativo (EuCa_{-1} : sustitución de un átomo de Ca por uno de Eu).

Las posibilidades de que se produzcan dichas sustituciones acopladas pueden estimarse mediante tablas de radios iónicos. En las tablas de Shannon (1976) podemos encontrar una tabulación de los radios iónicos efectivos ($\text{Ca} = 1.12\text{\AA}$) y un ordenamiento de los cationes según la valencia y el radio y tomando en cuenta los diferentes números de coordinación (8, 6, 4). Dichas tablas sólo nos orientan de las posibles tendencias de sustitución ya que no tienen en cuenta otros factores como son: presencia de poliedros de coordinación altamente irregulares, covalencia y segregación química de elementos (elementos del mismo tamaño que no se pueden encontrar en el mismo ambiente). También existen procesos de sustitución acoplada en aniones que se relacionan con vacantes aniónicas o cambios de valencia.

La estructura de la fluorita frecuentemente presenta vacantes, las cuales ofrecen otra vía de inserción de REE mediante sustituciones acopladas de tipo $[\text{Y}_2\text{Ca}_3]$ en que $[\]$ es una vacante catiónica.

6.1.2.4. Aplicaciones

A grandes términos podemos considerar que las concentraciones de lantánidos en fluoritas dependen principalmente de dos tipos de factores:

a) Concentración de estos elementos en la solución hidrotermal de la cual proceden y por tanto del tipo de depósito que estamos estudiando. Por ejemplo, las concentraciones de lantánidos en fluoritas asociadas a pegmatitas serán superiores a los que obtenemos para fluoritas asociadas a

sistemas epitermales.

b) Parámetros fisicoquímicos: pH, Eh, temperatura, presión, interacción agua-roca, etc. Si durante el proceso de mineralización varían los parámetros fisicoquímicos también se modificará la composición de lantánidos de la fluorita.

Algunos aspectos particulares que podemos deducir en base al estudio de la concentración y distribución de lantánidos en fluorita son:

a) *Definir de forma detallada la secuencia paragenética de un depósito*: si no hay un fraccionamiento de lantánidos durante la cristalización de la fluorita, y en función de las concentraciones de dichos elementos, se pueden discriminar los estadios de mineralización de un depósito (Marchand et al. 1976).

b) *Origen del fluido y relación del mismo con el encajante*: es frecuente que el espectro de lantánidos de la solución sea heredado de la roca madre alterada (Marchand et al. 1976). La fluorita *fossiliza* la composición de REE de la roca original. Existen diferentes relaciones de elementos traza que pueden ser utilizadas como indicadores genéticos. Por ejemplo: se relaciona un alto contenido en La con alta alcalinidad (Ganzeyev y Sotskov 1976). Conjuntamente con las concentraciones de Sr se han utilizado los valores de La para determinar la alcalinidad del medio en que cristalizó la fluorita.

c) *Definir los procesos asociados a la mineralización*: existen diferentes parámetros para cuantificar el fraccionamiento que nos permiten diferenciar cuando éste está asociado a procesos evolutivos del fluido, a remobilización tardía o asimilación del encajante (Möller y Parekh 1977).

d) *Condiciones redox del fluido*: las anomalías de Eu y Ce nos informan de las condiciones de fugacidad de oxígeno del medio fluido a partir del cual precipitó la fluorita.

e) *Modelación de los depósitos*: en conjunción con los datos de microtermometría de inclusiones fluidas y de isótopos (estables y radiogénicos), los datos de REE nos ayudan a establecer el modelo genético de un depósito con fluorita.

f) *Génesis del mineral*: en casos favorables nos permiten discriminar entre fluorita de origen, neumatolítico, hidrotermal o sedimentario (Möller y

Parekh 1976) utilizando diferentes parámetros geoquímicos.

g) *Fines explorativos*: discriminar entre yacimientos monominerálicos y yacimientos de fluorita asociados a sulfuros. Varios autores (por ejemplo Eppinger y Closs 1990) han caracterizado diferentes tipos de yacimientos de fluorita en función del contenido de REE y esta información puede ser utilizada en la prospección de minerales metálicos.

6.2. Análisis de lantánidos en los yacimientos de fluorita del sur de México

Se han realizado 84 análisis de lantánidos en

minerales y rocas de los yacimientos de fluorita del sur de México (ver tablas en el Anexo B2) distribuidos de la forma siguiente: 66 análisis en fluorita; 2 en barita, 7 en carbonatos, 3 en arcillas hidrotermales y 6 en la roca volcánica del encajante (roca total). Las mediciones se han hecho mediante ICP-MS (ver Capítulo 3) y a continuación se presentan los principales resultados.

6.2.1. Fluorita

La variabilidad más grande en el contenido en lantánidos se observa en la fluorita y esto se debe a

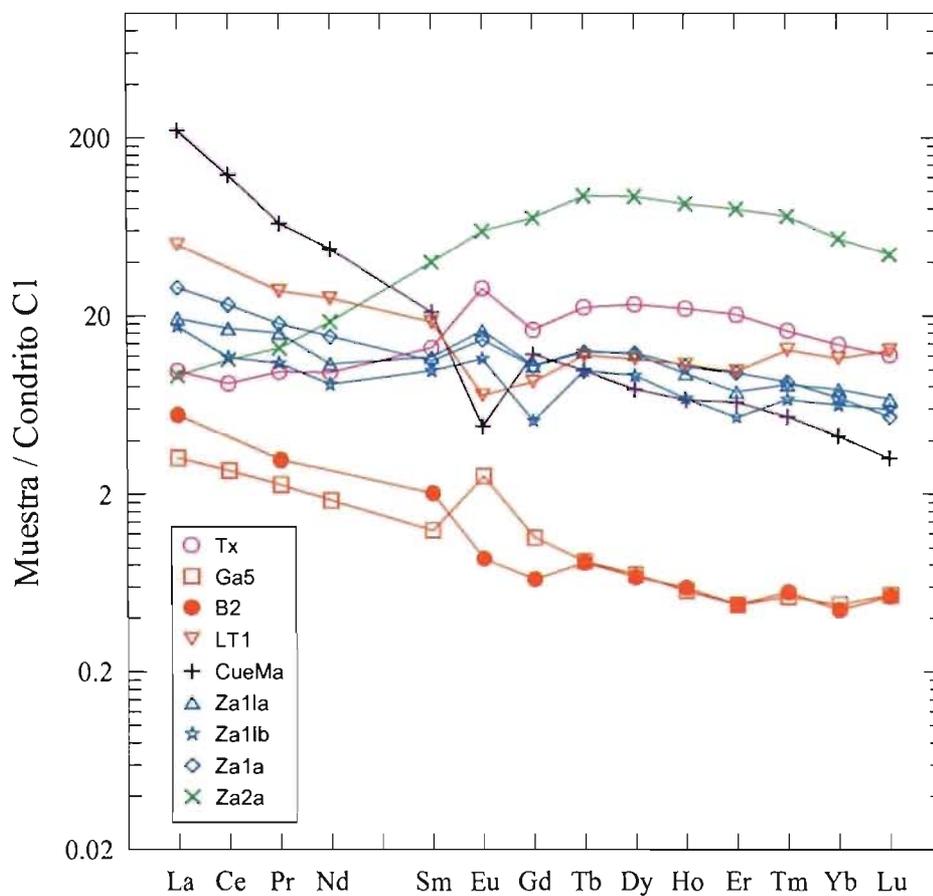


Figura 6.3. Patrones de lantánidos de fluoritas de diferentes yacimientos y distritos mineros: Tx: fluorita del yacimiento de Pb-Ag-Zn del distrito minero de Taxco. Ga5: El Gavilán, yacimiento monomineral del distrito Taxco asociado al reemplazo de carbonato. B2: Don Baldomero, yacimiento monomineral del distrito Taxco asociado al reemplazo de carbonato. LT1: Los Tréboles, yacimiento monomineral del distrito Taxco asociado a rocas volcánicas. Za1 y Za2: vetas hidrotermales de fluorita encajadas en rocas metamórficas del distrito minero de Zacualpan. CueMa: variedad de color marrón de la fluorita del distrito minero de las Cuevas.

que este mineral presenta grandes posibilidades de sustitución catiónica.

Los patrones de lantánidos en fluorita presentan diferentes grados de enriquecimiento. En algunos casos las concentraciones son muy bajas y hemos tenido problemas en la medición de algunos lantánidos ligeros (Sm, Ce principalmente). Dichos elementos no se reportan en todas las muestras. Los cristales de fluorita estudiados tienen en general un enriquecimiento en lantánidos ligeros (catodoluminiscencia azul-violácea) respecto a los lantánidos pesados.

En la Figura 6.3 se han proyectado nueve patrones de lantánidos de fluoritas de diferentes yacimientos de los distrito de Taxco y Zacualpan.

En este diagrama podemos observar diferencias importantes en las morfologías del patrón, la concentración o enriquecimiento en lantánidos y la presencia o no de anomalías puntuales (Eu principalmente).

Las fluoritas presentan bajas concentraciones en lantánidos –(en general Σ lantánidos < 30 ppm)- en

comparación con la roca volcánica (Σ lantánidos > 100 ppm).

Las concentraciones más bajas se encuentran en fluoritas asociadas a rocas carbonatadas (La Azul < 20 ppm, ejemplo: muestra Az17bl) y las más ricas en las fluoritas que se encuentran encajadas en rocas ígneas (Los Tréboles: 40 ppm, ejemplo: muestra LT1) y metamórficas (distrito minero de Zacualpan: 25 a 33 ppm, ejemplo: muestras Za2a y Za1a) o las fluoritas de yacimientos polimetálicos (Taxco > 30 ppm, ejemplo: muestra Tx). La fluorita asociada a las mineralizaciones metálicas de Taxco (Tx) está empobrecida en lantánidos ligeros respecto a la fluorita no asociada a sulfuros (ejemplo: LT1). Si las comparamos con las del distrito de Taxco las muestras del distrito de Zacualpan (encajadas en rocas metamórficas) presentan patrones más horizontales de lantánidos e incluso enriquecimiento en lantánidos pesados (Za2) respecto a los lantánidos ligeros. Se ha podido observar para la fluorita una gran variedad cromática: verde, violácea, grisácea, etc pero no existe una correlación

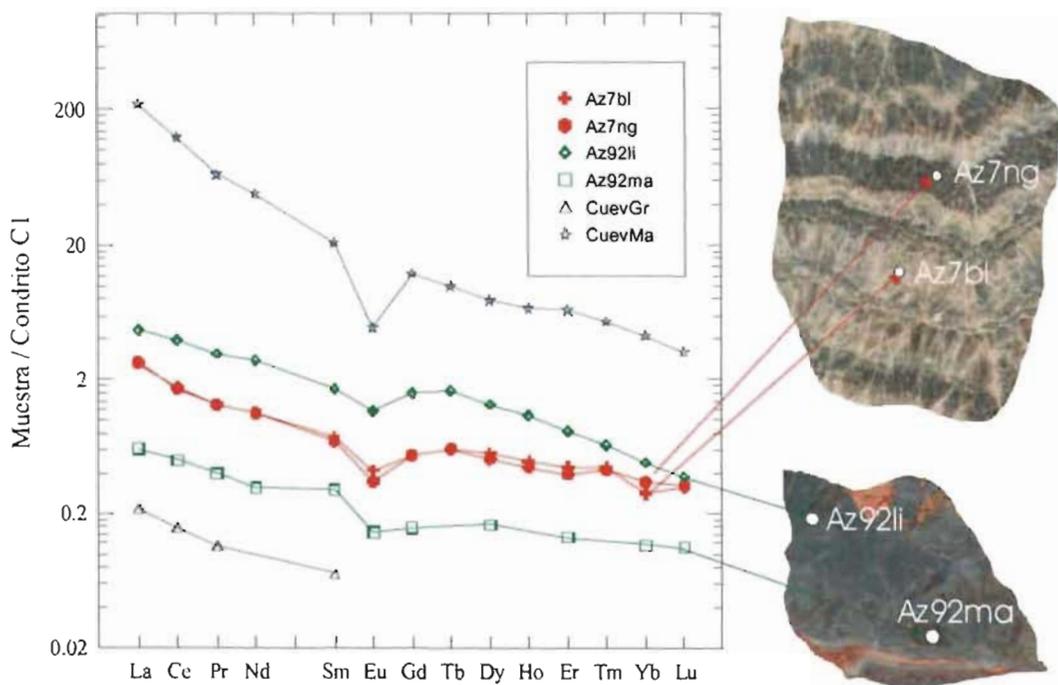


Figura 6.4. Patrones de lantánidos en fluoritas de bandas de diferente color de dos muestras de fluorita del distrito minero de Taxco (Az7 y Az92) y una del distrito minero Las Cuevas (Cuev).

clara entre el contenido en lantánidos y un color determinado. Las fluoritas violáceas son más ricas en uranio (U hasta 100 ppm) y materia orgánica. A nivel microscópico se ha comprobado que la estructura de la fluorita violácea se ha visto alterada por las emisiones nucleares que han irradiado al mineral (ver Capítulo 4 sobre paragénesis mineral). Es frecuente (Figura 6.4) que la fluorita oscura (Az21, T1, Az20, T3, Az24, Az5 y N) presente un enriquecimiento mayor o igual que la fluorita transparente o de color claro (Az17 y Az7bl). Sin embargo, no se puede establecer una correlación directa entre el color y la concentración de lantánidos ya que algunas muestras de color claro (Az45) más tardías, presentan un enriquecimiento más importante que las muestras más oscuras.

En algunos casos se han identificado bandeados alternos de fluorita de dos coloraciones que nos indican variaciones cíclicas de las condiciones de deposición. Para establecer mejor la posible correlación entre el color y el contenido de lantánidos hemos analizado bandas de diferente

color de la misma muestra. En la Figura 6.5 podemos observar que existen muestras en que las bandas de diferente color presentan contenidos muy similares en lantánidos (Azbl y Az7ng), pero otras (Az92li y Az92ma) poseen concentraciones muy distintas de lantánidos en las bandas de diferente color. Esto puede observarse en las fluoritas de otros distritos mineros como el de Las Cuevas en el que se comprueba que la fluorita amarilla (CuevGr) es mucho más pobre en lantánidos (cerca del límite de detección del ICP-MS) que la fluorita de color marrón (CuevMa).

De lo anterior se concluye que las variaciones en las condiciones de deposición de las diferentes bandas pueden o no manifestarse de forma apreciable en los contenidos de elementos traza y lantánidos (ver Figura 6.5).

En la Tabla 6.1 se resumen los contenidos en elementos traza y lantánidos de las fluoritas estudiadas. Las muestras con contenidos anómalos en alguno de estos elementos se indican también en la misma tabla.

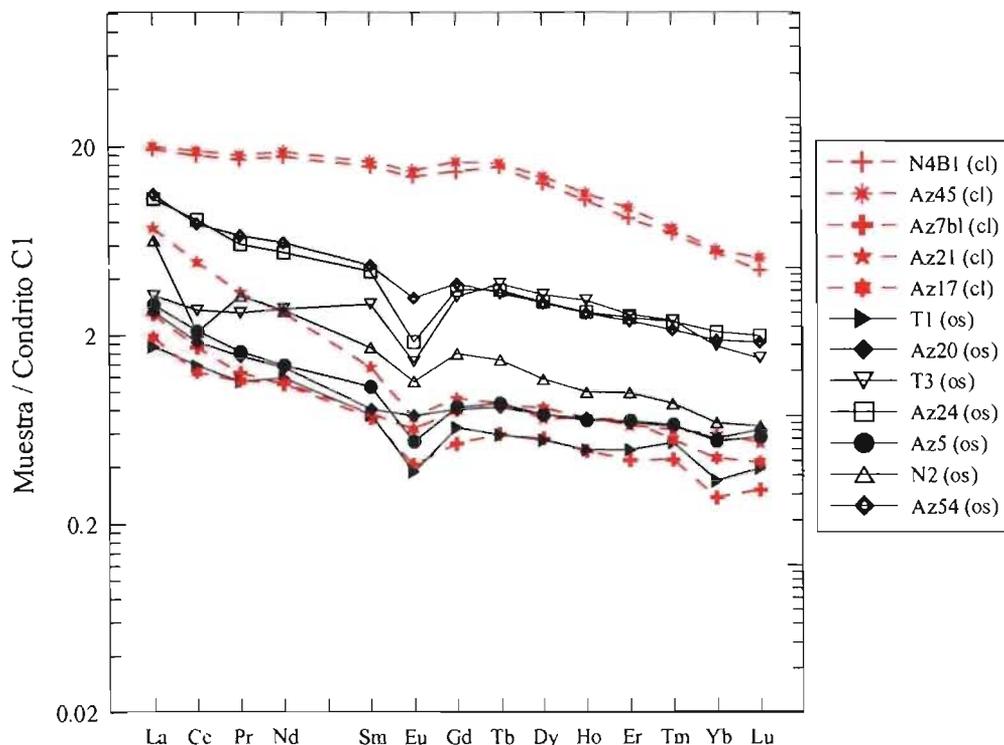


Figura 6.5. Patrones de fluoritas de diferente color del yacimiento La Azul, del distrito minero de Taxco. os: fluoritas de color oscuro; cl: fluoritas de color claro.

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0 a 5	1-11 Tx 1-14 Za	0 a 2	0 a 9	0 a 6	0-1 Tx >1 Za	0-3 Tx 2-15 Za	0-1 Tx <3.5 Za	0-3.5 Tx 3-23 Za	0-0.8 Tx 0-5 Za	0-1.6 Tx 2-13 Za	0-0.2 Tx 0-2 Za	0.1-1 Tx 1-9.5 Za	0-0.12 Tx 0-1.2 Za

Hf	Ta	W	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
0 a 0.4	0-0.14	RN: 0-8 Az24: 16 Az45: 44 N1B: 33 N4B1: 22	RN: 0-14 N5A: 57 Az54: 44	RN: 0 T1: 1230 N: 28 Az54: 33 N3: 21 Az21: 275	RN: 0	RN: 0-60 T1: 2290 Az21: 834	RN: 15-44 Az92m: 88	RN: 0 Az54: 37 Az92l: 104	RN: 0	RN: 0.5

As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	In
RN: 0-55 >100 ppm Az24; Az92; N5b; Az17; N1B; N4B1	RN: 0-10	RN: muy variable >100 ppm Az20; N4B2; ZA2; T1; Az7b; N2; T3; Az21; Az5; Az24; Az92m; Az92l	RN: 1-30 >30 ppm Za1; Za2; Az45; N1B; N4B1	RN: 0-7	RN: 0.3-9 <2 ppm T1; Az5; Az20	RN: 0-5	RN<0.5	RN<0.1

Sn	Sb	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Th	U
RN: 0-9	RN: 0-2.1 <50 ppm: Az45; N1B; N4B1	RN: 0-3.4	RN: 4-30 N4B2: 1050 Za2: 4140	RN: 0-0.5 T1: 1.28 N: 3.25 Az54: 3.28	RN: 0-10 AZ45: 49 N1b: 56 N4b1: 30	RN: 0	RN: 0-0.3 Za	RN: 0-100

Observamos anomalías puntuales de V, Cr, Ni, Cu, Zn As y Sb. Los contenidos elevados de metales de algunas muestras (Az45, N1B, N4B1) se correlacionan con la presencia de pequeñas cantidades de sulfuros metálicos.

6.2.2. Carbonatos

Observamos que los carbonatos hidrotermales (Los Tréboles, Σ lantánidos = 27 ppm) siempre están más enriquecidos que los de origen sedimentario (La Azul, Σ lantánidos de 0.3 a 5 ppm). Hemos podido observar que en la mayoría de los casos los carbonatos presentan contenidos bajos en lantánidos y patrones bastante planos. Los carbonatos sedimentarios estudiados puede presentar o no

anomalía positiva de Eu. Los carbonatos hidrotermales presentan anomalías positivas o negativas de Eu (Figura 6.6).

6.2.3. Baritas

Las baritas analizadas presentan patrones similares caracterizados por un mínimo enriquecimiento en lantánidos (4 ppm) y un anomalía positiva muy importante de Eu (Figura 6.7).

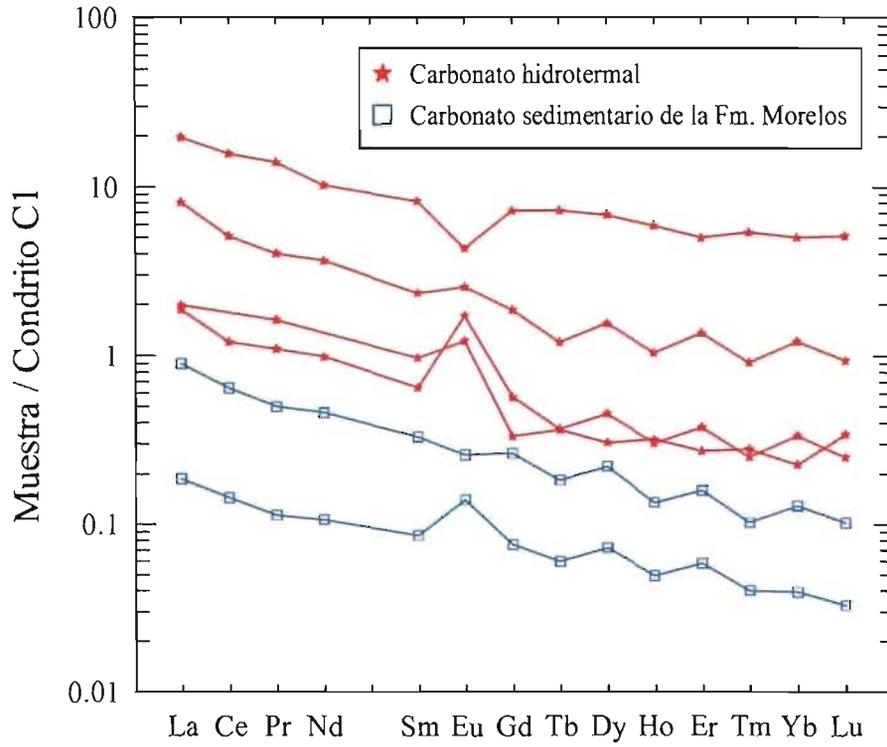


Figura 6.6. Patrones de lantánidos de carbonatos asociados a las mineralizaciones.

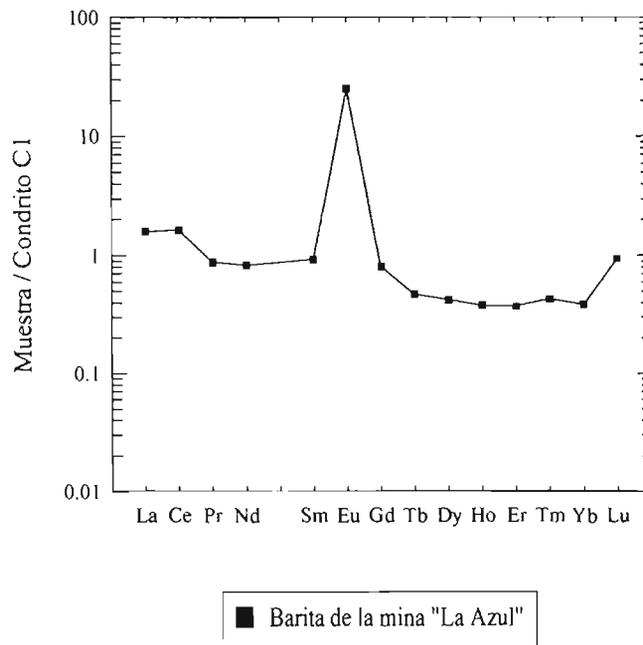


Figura 6.7. Patrón de lantánidos de barita de la mina La Azul.

6.2.4. Roca volcánica encajante

Se observa una gran similitud entre los patrones de lantánidos de las rocas volcánicas asociadas a las diferentes mineralizaciones. En todos los casos se ha determinado que la roca volcánica está mucho más enriquecida que los minerales estudiados. El contenido en lantánidos es siempre superior a 100 ppm (136-160). Dichas rocas presentan una anomalía negativa de Eu muy característica de los procesos de cristalización fraccionada de plagioclasa. Los patrones de lantánidos reflejan un enriquecimiento en lantánidos ligeros respecto a los pesados y son característicos de rocas volcánicas de arco. En la Figura 6.8 se muestra la relación entre el encajante (volcánico y sedimentario) y tres generaciones de fluorita de la mina La Azul. Es interesante remarcar que las rocas volcánicas mineralizadas o afectadas por los fluidos mineralizantes (A12 y Ga4c) se caracterizan por un empobrecimiento en lantánidos respecto a la roca original.

6.2.5. Zona de alteración

El contenido en lantánidos de las arcillas de alteración es variable (55 a 90 ppm). En la Figura 6.8 podemos observar que estas arcillas presentan un patrón paralelo al de la roca volcánica pero empobrecido en la misma proporción en todos los lantánidos. Dicha relación entre las arcillas y el encajante se debe a que las primeras proceden de la alteración hidrotermal de las rocas volcánicas (ver Capítulo 4).

6.3. Discusión e interpretación

6.3.1. Influencia del encajante

Los patrones de lantánidos de las muestras de fluorita analizadas presentan algunas similitudes con los del encajante y su concentración depende en gran medida de éste último (magmático, metamórfico o sedimentario). Las concentraciones más bajas se encuentran en fluoritas asociadas a

rocas carbonatadas y las más ricas a las rocas ígneas y metamórficas.

Los fluidos que interactúan con rocas muy reactivas como el carbonato pueden perder o ganar lantánidos fácilmente, modificando los patrones de lantánidos de la fluorita. En los procesos de alteración y metasomatismo de las mineralizaciones de fluorita asociadas a rocas ígneas puede producirse una variación importante de la distribución de lantánidos (Ganzeyev et al. 1983).

En la Figura 6.8a se han proyectado los patrones de lantánidos del encajante de las mineralizaciones: roca volcánica, carbonato y material arcilloso asociado a las mineralizaciones. Debemos destacar que todas las fluoritas analizadas presentan concentraciones de lantánidos intermedias entre las que presenta la roca volcánica y el carbonato sedimentario.

Para ejemplificar la relación de la fluorita con el encajante volcánico en el diagrama de la Figura 6.8a se muestra la concentración de lantánidos en tres generaciones de fluorita del distrito minero de Taxco y en la Figura 6.8b su comparación con la concentración en lantánidos de la roca volcánica que se ha tomado como referencia (valor 1). Se observa para las fluoritas un empobrecimiento similar de todos los lantánidos menos del Eu que se concentra en mayor proporción en la fluorita.

Un caso interesante en que se ve la influencia del encajante es el de la mineralización El Gavilán (Figura 6.9) asociada a rocas volcánicas del Terciario. Los patrones de lantánidos nos permiten remarcar los siguientes aspectos:

- La fluorita presenta una anomalía positiva de Eu mientras que la calcita hidrotermal y la roca volcánica del encajante presentan anomalía negativa en dicho elemento y un mayor enriquecimiento en lantánidos.
- La roca volcánica mineralizada presenta un patrón intermedio entre el de la roca volcánica no alterada y el de la fluorita.

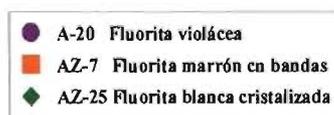
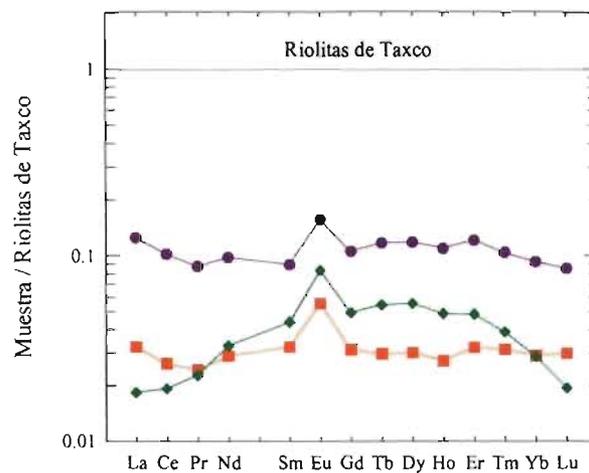
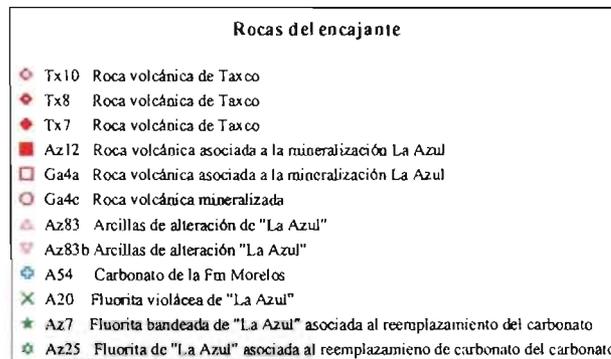
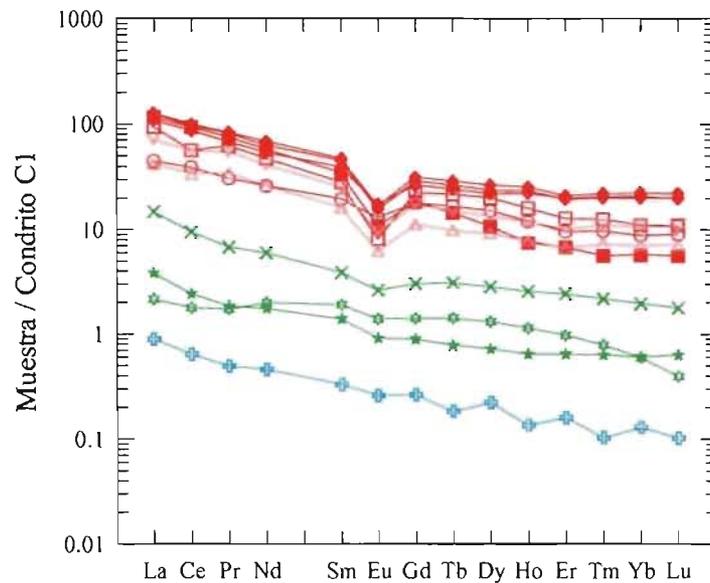


Figura 6.8. Comparación entre los patrones de lantánidos de fluorita y el encajante. a) Patrones de lantánidos de tres generaciones de fluorita de la mina La Azul (distrito minero de Taxco) en relación al encajante volcánico y sedimentario de la zona. b) Patrones de lantánidos de tres generaciones de fluorita de la mina La Azul normalizados respecto a las riolitas de Taxco.

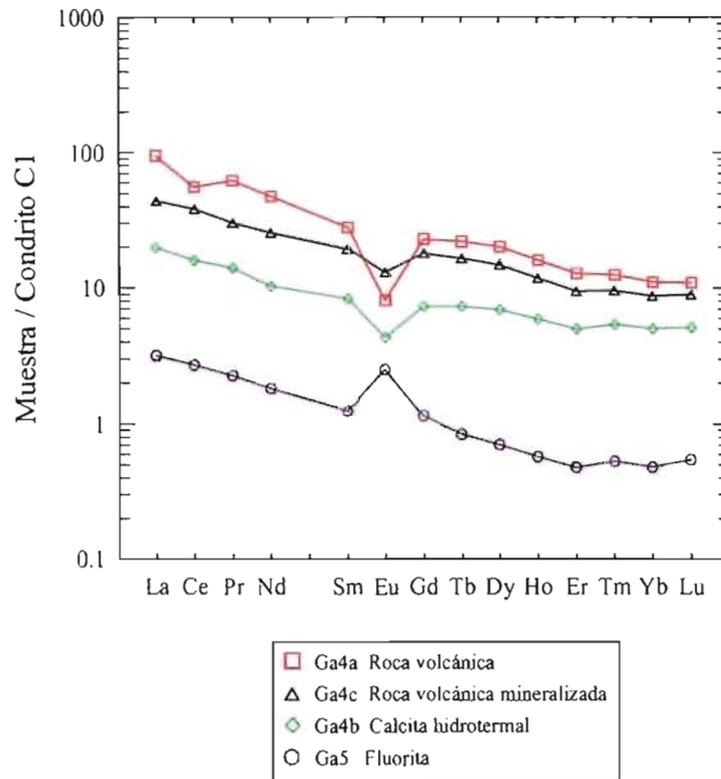


Figura 6.9. Patrones de lantánidos de la mina El Gavilán del distrito minero de Taxco.

En este caso concreto dado que el patrón de lantánidos de la fluorita y la roca volcánica son bastante paralelos (con la excepción del Eu) podemos concluir que el fluido mineralizante está relacionado con materiales de origen ígneo. Ya que la anomalía negativa de Eu de la roca volcánica pasa a positiva en la fluorita, suponemos que este enriquecimiento relativo de dicho elemento puede relacionarse con un cambio importante en las condiciones redox del fluido.

6.3.2. Formación de complejos

La formación de complejos fluorados de lantánidos en las soluciones acuosas es uno de los factores que más puede influir en la distribución de lantánidos en fluoritas. Experimentalmente se ha demostrado que la estabilidad química de los complejos fluorados de lantánidos crece del La al Lu (Möller y Parekh 1976; Möller et al. 1976; Möller y Morteani 1981).

Los datos termodinámicos sobre la estabilidad de

complejos de lantánidos en soluciones acuosas (Wood et al. 1990; Haas et al. 1993) sugieren que la especiación de los lantánidos en soluciones que precipitan fluorita está controlada por la presencia de complejos fluorados. La estabilidad de estos crece con el número atómico del elemento asociado al flúor. En condiciones ácidas el patrón de lantánidos del fluido se ve controlado por procesos de absorción y obtenemos patrones con relaciones La/Lu mayores a 1 y el Eu se encuentra básicamente como Eu^{2+} . En medios neutrales a básicos el patrón de lantánidos está determinado por los procesos de formación de complejos con carbonatos, flúor e hidróxidos y en general tenemos patrones con relaciones La/Lu inferiores a 1. En este caso crece el campo de estabilidad del Eu^{3+} y solo se forma Eu^{2+} en condiciones muy reductoras.

Para los yacimientos estudiados se observa un predominio de fluorita con relaciones La/Lu mayores a 1 lo que en relación a lo anteriormente mencionado nos induce a pensar en la presencia de fluidos mineralizantes de naturaleza ácida.

6.3.3. Parámetros geoquímicos

La comparación de los patrones de lantánidos no es simple por lo que se introducen diferentes relaciones geoquímicas entre lantánidos (ver Anexo B2), que sirven para cuantificar el grado de fraccionamiento y que nos permiten diferenciar si este fraccionamiento está asociado a la evolución de la mineralización o se debe a procesos de remobilización. Estos parámetros pueden ser usados por ejemplo para discriminar las diferentes generaciones de fluorita de un mismo depósito.

Sin embargo, debemos tener en cuenta que algunos autores como Ronchi et al. (1995) cuestionan el significado del contenido en lantánidos y datos microtermométricos en sistemas con una historia hidrotermal compleja. Estos autores consideran que estos datos solo pueden ser usados en sistemas con una historia simple ya que si hay remobilización importante (diferentes grados de interacción agua/roca) se pueden obtener patrones de lantánidos y datos microtermométricos difíciles de interpretar.

Existen diferentes relaciones entre lantánidos que se consideran indicadoras del grado de diferenciación y nos permiten establecer una relación entre los lantánidos ligeros y lantánidos pesados. En general las concentraciones de lantánidos en la fluorita cumplen la siguiente norma: $Y > \sum \text{lantánidos}$ y $\sum \text{lantánidos ligeros} > \sum \text{lantánidos pesados}$. Por norma general, se ha determinado un predominio de los lantánidos del grupo del Ce en comparación con los del grupo del Y en los primeros estadios de cristalización (Lyahovich 1962). Por otra parte el La, que es el más abundante de los lantánidos trivalentes, es extraído pronto de la solución con lo que la relación Tb/La crece en el tiempo (Constantopoulos 1988).

Por lo que respecta a la relación La/Yb; en todos los minerales estudiados en depósitos monominerales de fluorita obtenemos valores positivos (1.9-17.5 en fluorita). En la roca volcánica alterada se observan valores más altos de esta relación (20). En los carbonatos dicha relación presenta el rango (4 a 42) más amplio. La fluorita de las mineralizaciones metálicas de Taxco y Zacualpan

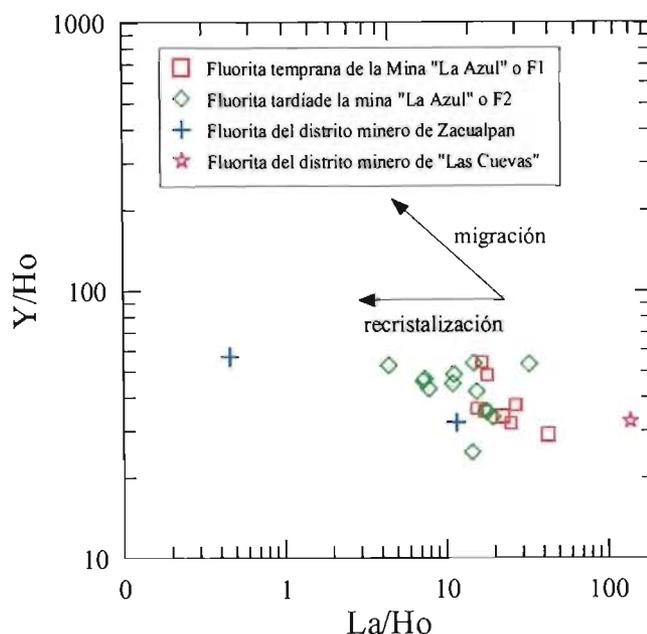


Figura 6.10. Diagrama Y/Ho respecto La/Ho (Bau y Dulsky 1995).

presentan valores más pequeños de esta relación (0.7 y <5 respectivamente). En el caso de las fluoritas del distrito minero de Las Cuevas este valor es mucho más elevado (52).

Otra relación interesante es el cociente Tb/Yb. Obtenemos valores bastante homogéneos (1.1 a 3.5) para todas las muestras incluyendo las de las mineralizaciones metálicas de Taxco y la roca del encajante (riolita 1.1-2.5 y carbonato 0.9-2.5).

La relación La/Lu (2 a 19) es poco variable para las fluoritas de los depósitos monominerales de Taxco, muy similar a la relación La/Lu de los carbonatos hidrotermales (4 a 19) y más variable que la de las rocas volcánicas (4 a 10). Consideramos que estas fluoritas se formaron a partir de fluidos mineralizantes similares. Esta relación disminuye claramente en las fluoritas asociadas a sulfuro (0.8 Taxco y <3 en Zacualpan).

Observamos que en algunos casos existe una variación importante de la relación La/Ho (Figura 6.10) que nos sugiere posibles procesos postdeposicionales (Bau y Dulsky, 1995) como los de disolución-recristalización que puede confirmarse del estudio textural y mineralógico (Capítulo 4).

Una relación La/Lu mayor a 1 se considera típica de soluciones iónicas ya que en estas el fraccionamiento es poco importante pues las diferencias de radio iónico entre lantánidos ligeros y pesados son pequeñas.

En el caso de los depósitos de fluorita del distrito Taxco esta relación siempre es mayor a 1 (2 a 20). La tendencia se invierte si en el fluido existen cantidades importantes de CO_3^{2-} , F^- y OH^- dado que forman compuestos más estables con los lantánidos pesados que con los ligeros. En este caso los lantánidos ligeros se pierden más fácilmente durante la migración de fluidos produciendo un fraccionamiento importante y un enriquecimiento en las relaciones Y/Ho y Σ lantánidos ligeros > Σ lantánidos pesados (Krupenin et al. 1999). En nuestro caso, esto se observa únicamente en los depósitos de fluorita asociados a sulfuros (Zacualpan y Taxco).

Diversos autores (Möller 1991; Ekambaram et al. 1986) relacionan una alta concentración de lantánidos ligeros con una cristalización temprana y

una alta concentración en lantánidos pesados con un fraccionamiento importante y estadios tardíos de mineralización. Ganzeyev y Sotskov (1976) relacionan altos contenidos en La con medios fuertemente alcalinos y Panasova (1995) altos valores de la relación $\Sigma\text{REE}_{\text{Ce}}/\Sigma\text{REE}_{\text{Y}}$ con medios ácidos.

Moller et al. (1976) basándose en las relaciones Tb/Ca y Tb/La definen tres tipos genéticos de fluoritas: pegmatíticas (valores más altos de estas relaciones), hidrotermales (valores intermedios) y sedimentarias (valores más bajos). Según estos autores la relación Tb/La puede considerarse un índice de fraccionamiento (máximo en fluorita de cuerpos pegmatíticos y mínimo en fluorita sedimentaria) y la relación Tb/Ca un parámetro ambiental que nos indica si se han producido procesos de reequilibrio con un reservorio de tipo sedimentario.

Se obtuvieron (Figura 6.11) relaciones Tb/La y Tb/Ca bastante bajas y características de las fluoritas sedimentarias e hidrotermales.

En las fluoritas no asociadas a sulfuros del distrito minero de Taxco la relación Tb/La va de 0.1 a 1.2 con predominio de los valores bajos (0.2 a 0.5). Dichos valores los relacionamos con una cristalización temprana y un reemplazo y asimilación parcial del carbonato del encajante.

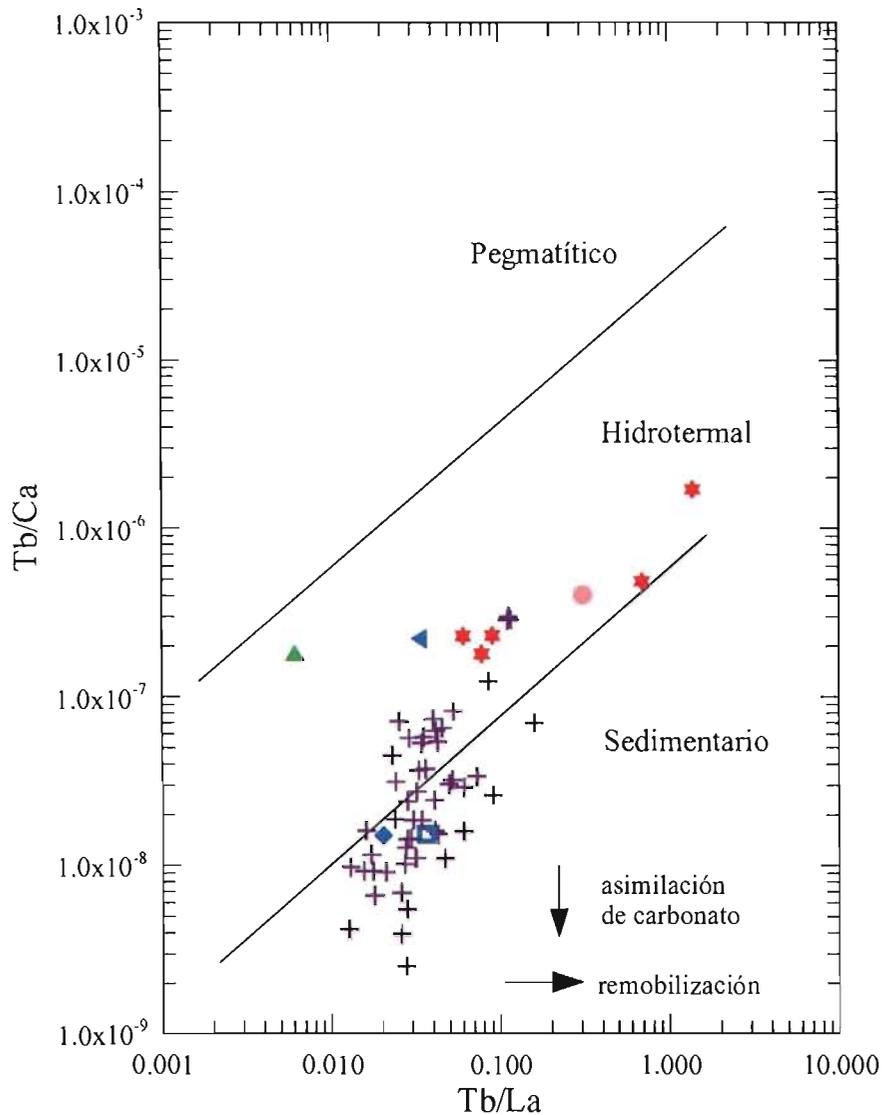
Solo en el caso de las mineralizaciones de fluorita asociada a sulfuros la relación Tb/La es más alta (Taxco Tb/La > 2 y Zacualpan Tb/La hasta 10).

Otros parámetros interesantes son los que nos relacionan el contenido de lantánidos ligeros respecto al contenido de lantánidos pesados. En este caso sí se puede observar una diferencia importante entre las mineralizaciones de fluorita y la fluorita de los depósitos polimetálicos de Taxco y Zacualpan.

Las muestras de fluorita hidrotermal se caracterizan por una asociación muy estrecha del Y con los lantánidos y una relación Y/Ho (>200) no condritica. Esto se debe a que el Y y el Ho se fraccionan mutuamente en fluidos ricos en flúor de temperatura media-alta donde el Y actúa como un pseudolantánido más pesado que el Lu y los complejos fluorados de Y son más estables que los de Ho (Walker y Chopin 1967).

La fluorita derivada de rocas ígneas mostrará una relación Y/Ho aproximadamente condritica. A medida que se incrementa la distancia de migración se observa una anomalía positiva de Y (Bau y Dulsky 1995).

Según Bau (1996), las relaciones Y/Ho y Zr/Hf pueden ser usadas para determinar cuando los minerales deben relacionarse con fundidos silicatados o fluidos acuosos. En medios acuosos dichos elementos con carga y radio muy similares



- | | |
|---|--|
| + | Fluorita de la mina "La Azul" |
| * | Fluorita del distrito minero de Zacualpan |
| ▲ | Fluorita del distrito minero de "Las Cuevas" |
| ● | Fluorita de los yacimientos metálicos de Taxco |
| ■ | Fluorita de la mina "El Gavilán" |
| ◆ | Fluorita de la mina "Don Baldomero" |
| ▼ | Fluorita de la mina "Los Tréboles" |

Figura 6.11. Gráfico Tb/La – Tb/Ca (Möller et al. 1976)

forman complejos y su distribución vendrá controlada en parte por la configuración electrónica y tipo de enlace químico. Obtenemos relaciones Y/Ho y Zr/Hf próximas a las de las rocas magmáticas (sin anomalía de Y) lo que nos sugiere que dicha fluorita se pueden correlacionar genéticamente con fluidos que derivan de fundidos silicatados (Figura 6.12). Sin embargo se observa una tendencia bien marcada hacia el campo que se considera característico de las fluorita hidrotermal.

Algunas de las muestra de fluorita analizadas (ej: Az7, Az-21) muestran una relación Y/Ho (Figura 6.12) aproximadamente condritica y por tanto deben relacionarse con fluidos de origen magmático (Bau y Dulsky 1995). Las demás presentan valores más

altos de esta relación que nos indica que existe un cierto grado de migración del fluido mineralizante respecto a la fuente magmática. Las fluoritas de Taxco se sitúan en general cerca del campo magmático y las del distrito Zacualpan se aproximan al campo de fluoritas hidrotermales. Creemos que de forma general existe una correlación de la relación Zr/Hf respecto Y/Ho y la edad de forma que las muestras tardías presentan valores menores de la relación Zr/Hf y mayores de la relación (Y/Ho) por lo que se aproximan más al campo de las fluoritas hidrotermales.

Con excepción de algunas muestras (ej: T1, Az.53 y Az-5) la relación Eu/Eu^* (definida como: valor medido de $Eu/\Sigma(Sm/Gd)/2$) de la mayoría de

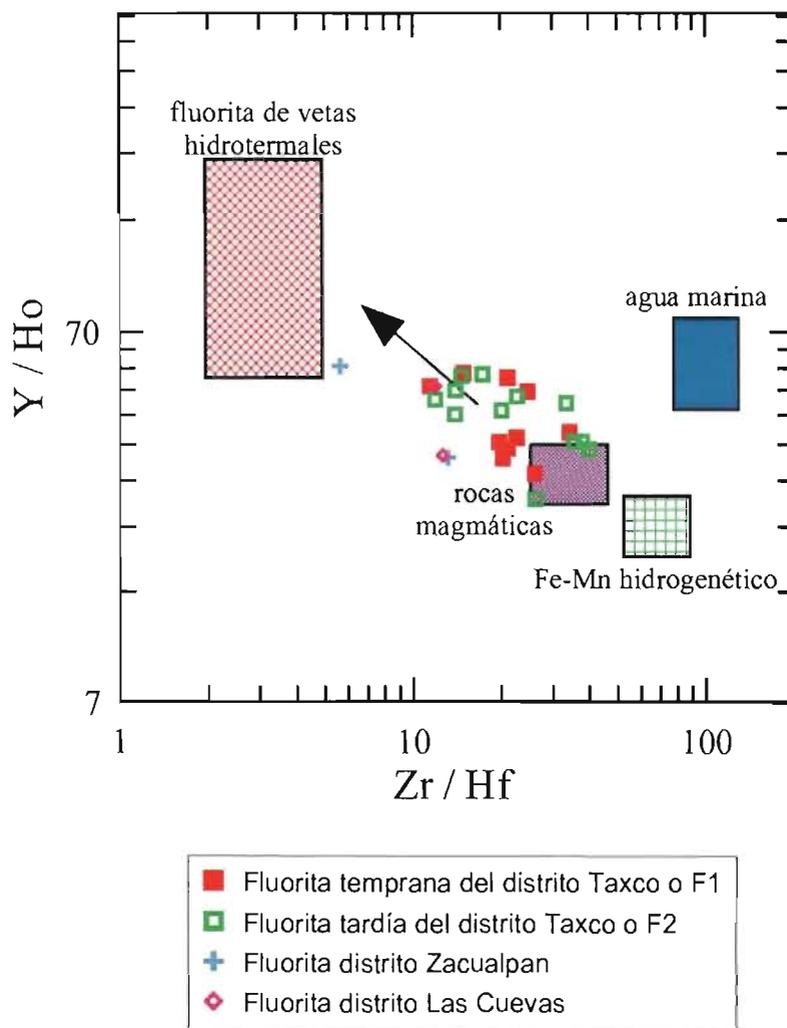


Figura 6.12. Diagrama $Y/Ho - Zr/Hf$ (Bau y Dulsky 1995).

las fluoritas asociadas a depósitos monominerales de fluorita nos da en un rango muy estrecho (0.4-0.9). Para las fluoritas de las mineralizaciones metálicas de Taxco (1.9) y de Zacualpan (1 a 1.4) este valor es mayor a 1 (anomalía positiva de Eu). Cabe destacar que en la barita, que presentan una anomalía positiva de Eu muy acusada, se obtienen valores mucho más altos de esta relación (hasta 70).

Por lo que respecta a la relación Ce/Ce* (definido como: valor medido de Ce/ $\Sigma(La + Pr)/2$) se obtienen en general valores próximos pero inferiores a 1 en la mayoría de las muestras. Solo en el caso de las fluoritas N2, N5A, N5B, Az17, T1 y T3 y algunos carbonatos podemos considerar la presencia de anomalías negativas de Ce. El significado de estas anomalías de Ce y Eu se discute con más detalle en el apartado 6.9.

6.3.4. Utilización de los contenidos de lantánidos con fines de exploración

Muchos autores han caracterizado diferentes tipos de yacimientos de fluorita en función del contenido de lantánidos y sólo algunos de ellos

como Eppinger y Closs (1990), han intentado valorar si dicha información puede ser utilizada con fines de exploración en la prospección de minerales metálicos.

Nos interesa principalmente determinar si es posible discriminar mediante los contenidos en lantánidos dos tipos de depósitos:

- a) depósitos monominerales de fluorita
- b) depósitos poliminerales de sulfuros con fluorita en la ganga

En la Figura 6.13 se han proyectado los patrones de lantánidos de algunas de las mineralizaciones de fluorita asociadas a sulfuro.

Algunos parámetros importantes para diferenciar los tipos de depósitos son los que nos relacionan el contenido de lantánidos ligeros respecto al contenido de lantánidos pesados. Las relaciones La/Yb, %LaCeNd y LREE/HREE son siempre mayores para las fluoritas de yacimientos monominerales (La/Yb de 1.9 a 17.5, %LaCeNd de 57 a 83% y LREE /HREE entre 2.5 y 15) que para las fluoritas que se encuentran asociadas a minerales metálicos de los distritos de Taxco (La/Yb = 0.7,

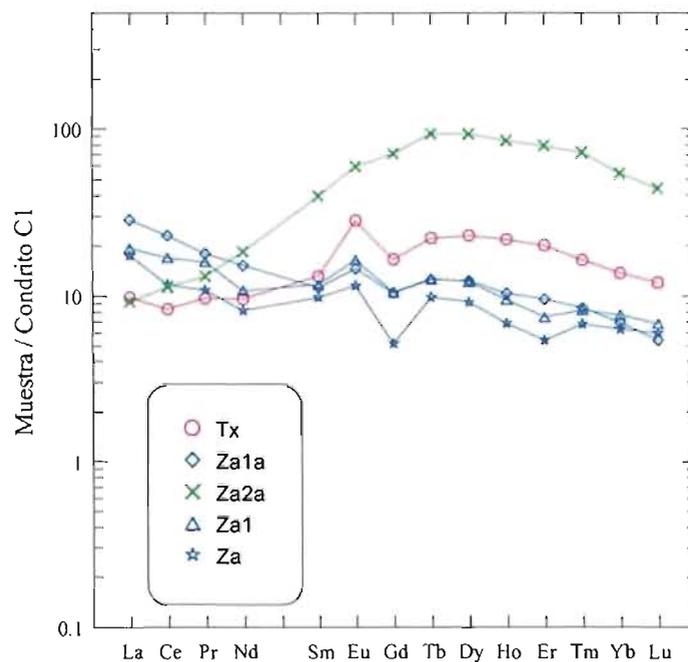


Figura 6.13. Patrones de lantánidos en fluorita asociada a sulfuros. Tx: Taxco; Za: Zacualpan.

%LaCeNd = 35% y LREE/HREE <1) y Zacualpan (La/Yb < 5, %LaCeNd < 60 y LREE/HREE < 3).

Si las comparamos con las del distrito de Taxco las muestras del distrito de Zacualpan (encajadas en rocas metamórficas) presentan patrones más horizontales de lantánidos e incluso en algunos casos enriquecimiento en lantánidos pesados respecto a ligeros.

Para las fluoritas de las mineralizaciones metálicas de Taxco y de Zacualpan la relación Eu/Eu* es más alta que para la fluorita no asociada a sulfuros, con excepción de las fluoritas con anomalía positiva de Eu.

En general los diagramas que relacionan concentraciones de lantánidos ligeros respecto a concentraciones de lantánidos pesados nos permiten discriminar los depósitos monominerales de los depósitos de fluorita asociados a sulfuros. A

continuación presentamos como ejemplo algunos de estos diagramas:

6.3.4.1. Diagrama Sm – La

Para todas las muestras de fluorita (incolores o violáceas) y carbonato asociados a yacimientos monominerales observamos una correlación positiva muy acusada entre las concentraciones de ambos lantánidos (Figura 6.14). En general los valores más bajos son los del carbonato. También se observa una correlación (valores más altos) muy buena en las rocas volcánicas del encajante.

Las fluoritas asociadas a sulfuros presentan contenidos en La y Sm intermedios entre los de la fluorita de yacimientos monominerales y los del encajante volcánico y una correlación posiblemente negativa entre el contenido en ambos. Las muestras

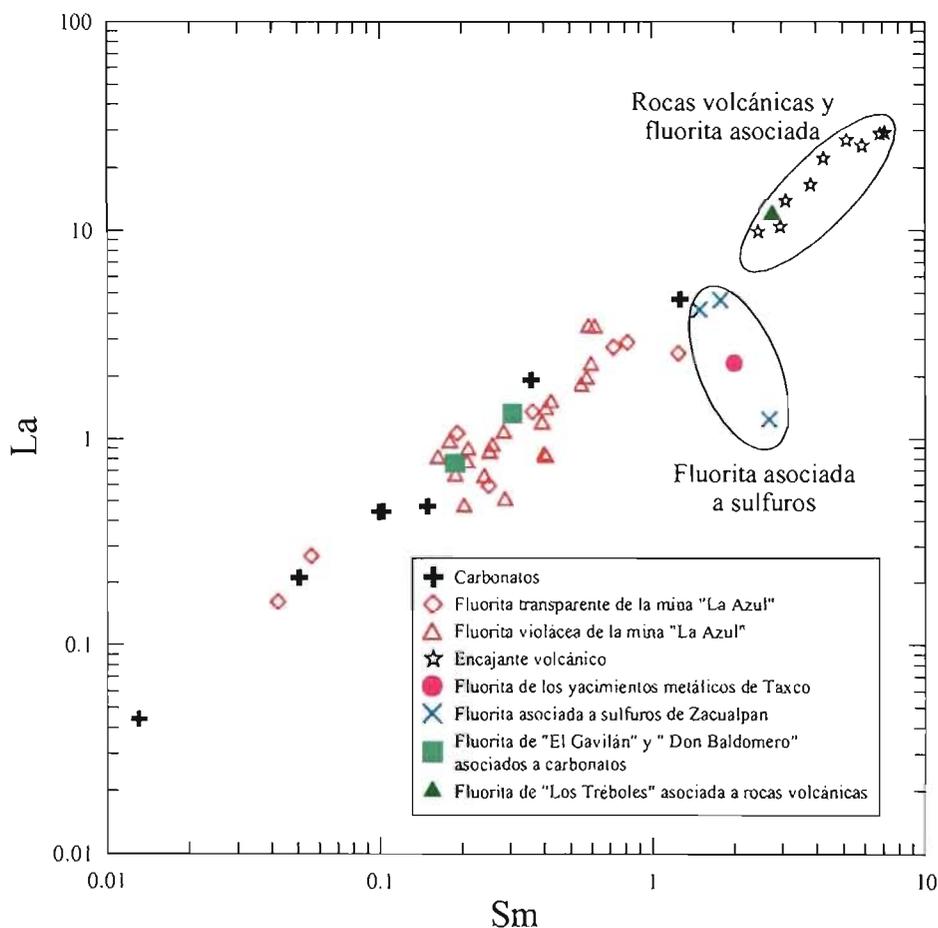


Figura 6.14. Diagrama Sm-La

de yacimientos monominerales de fluorita en las que se han encontrado pequeñas cantidades de sulfuro se aproximan al campo de las fluoritas asociadas a sulfuro. Sin embargo, serían necesarios más análisis para confirmar esta tendencia.

6.3.4.2. Diagramas $Eu/Eu^* - La$ y $Eu/Eu^* - Lu$

Estos diagramas (Figuras 6.15, 6.16) permiten discriminar entre la fluorita violácea rica en uranio y asociada a barita (anomalía negativa de Eu muy acusada) y las fluoritas menos coloreadas de los yacimientos monominerales de fluorita. También nos permite observar que los valores de la relación Eu/Eu^* son en general superiores (mayores a 1) en la fluorita asociada a sulfuros (Taxco y Zacualpan). Las fluoritas que consideramos relacionadas con las rocas volcánicas (Los Tréboles) quedan dentro del campo de las rocas volcánicas y los yacimientos íntimamente relacionados con el reemplazo de carbonato (Don Baldomero y El Gavilán) se

proyectan cerca del campo de los carbonatos.

6.3.4.3. Diagrama $La/Yb - La/Tb$

Se observa una correlación positiva entre los dos índices para la mayor parte de las muestras (Figura 6.17). Los valores más bajos se han obtenido en las fluoritas asociadas a sulfuros. De confirmarse con más muestras, dicha correlación puede ser utilizada para discriminar fluorita de yacimientos monominerales y fluorita asociada a minerales metálicos. Se observó también una gran homogeneidad para las muestras del distrito minero de Taxco (carbonato, roca volcánica y fluorita) y un carácter diferencial de las fluoritas de los diferentes distritos mineros (Taxco, Zacualpan y Las Cuevas).

6.3.4.4. Otros diagramas

Se observa que todas las muestras (carbonato, roca volcánica y fluorita) presentan correlaciones

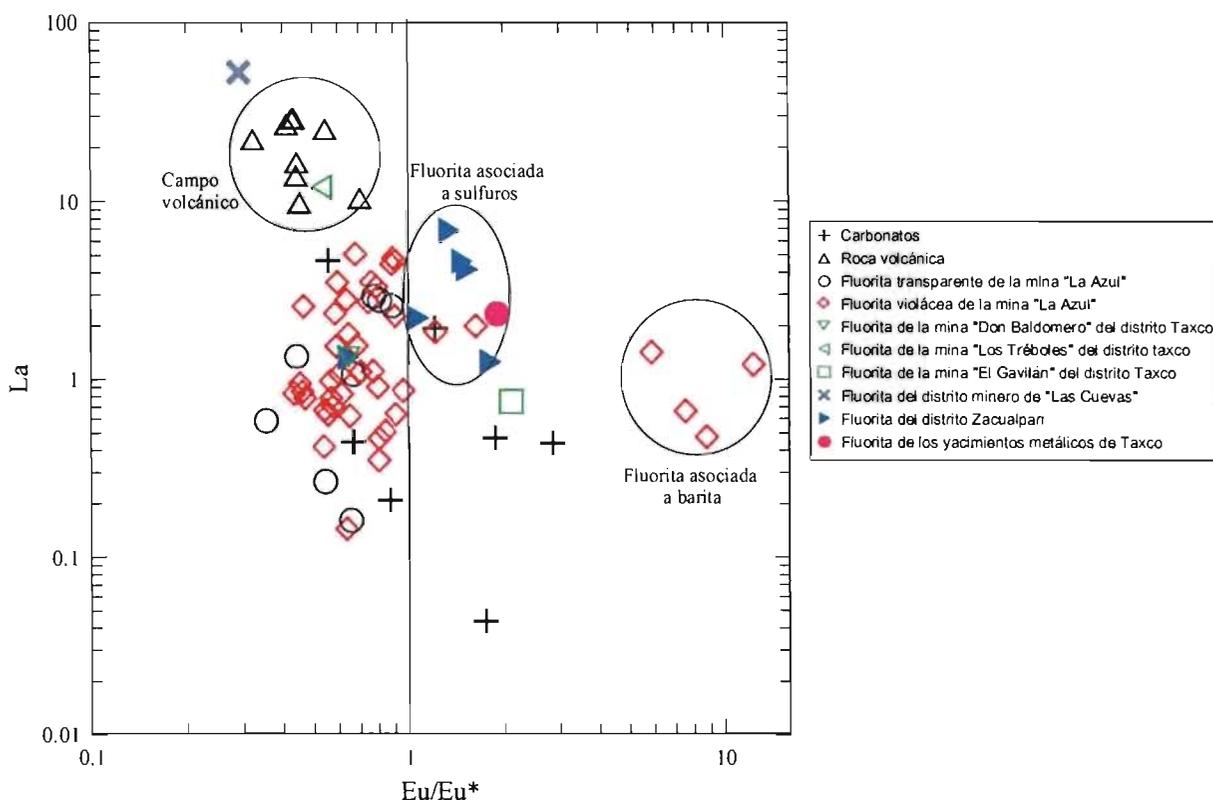


Figura 6.15. Diagrama $Eu/Eu^* - La$

positivas entre diferentes índices como por ejemplo LREE respecto HREE (Figura 6.18). En general, sólo en el caso de fluorita asociada a sulfuro estas correlaciones no se cumplen. En todos los casos las muestras con comportamiento anómalo son las que se relacionan con yacimientos de fluorita con minerales metálicos.

6.3.5. Anomalías de Eu y Ce

Los lantánidos son muy electropositivos con lo cual sus propiedades químicas se relaciona con enlaces iónicos con una mínima contribución de enlace covalente. Las proporciones en que se presenta los iones con diferente estado de oxidación dependen de la composición (incluyendo pH), temperatura y presión de cada sistema químico.

En soluciones acuosas a 25°C el estado dominante de los lantánidos es el trivalente (3^+). En

condiciones altamente oxidantes se puede formar Ce^{4+} y en condiciones altamente reductoras Sm^{2+} , Eu^{2+} y Yb^{2+} .

El Eu puede entrar en muchas fases y su estado de oxidación depende de la fugacidad de O_2 y de la alcalinidad del medio. Dado que el estado de oxidación del Eu determina su radio iónico (Eu^{2+} 17% mas grande que Eu^{3+}) y carga; un cambio en el estado de oxidación puede determinar cambios importantes en los coeficientes de partición de este elemento que se caracteriza por ser el más reactivo de todos los lantánidos. Así por ejemplo el Eu^{2+} substituye más fácilmente que el Eu^{3+} al Ca (Sr) y al Na de la plagioclasa o al Ba de la barita determinando anomalías positivas de Eu en estos minerales y anomalías negativas en el magma o líquido residual. En las plagioclasas y en la barita el Eu^{2+} es compatible mientras que los lantánidos trivalentes serán excluidos.

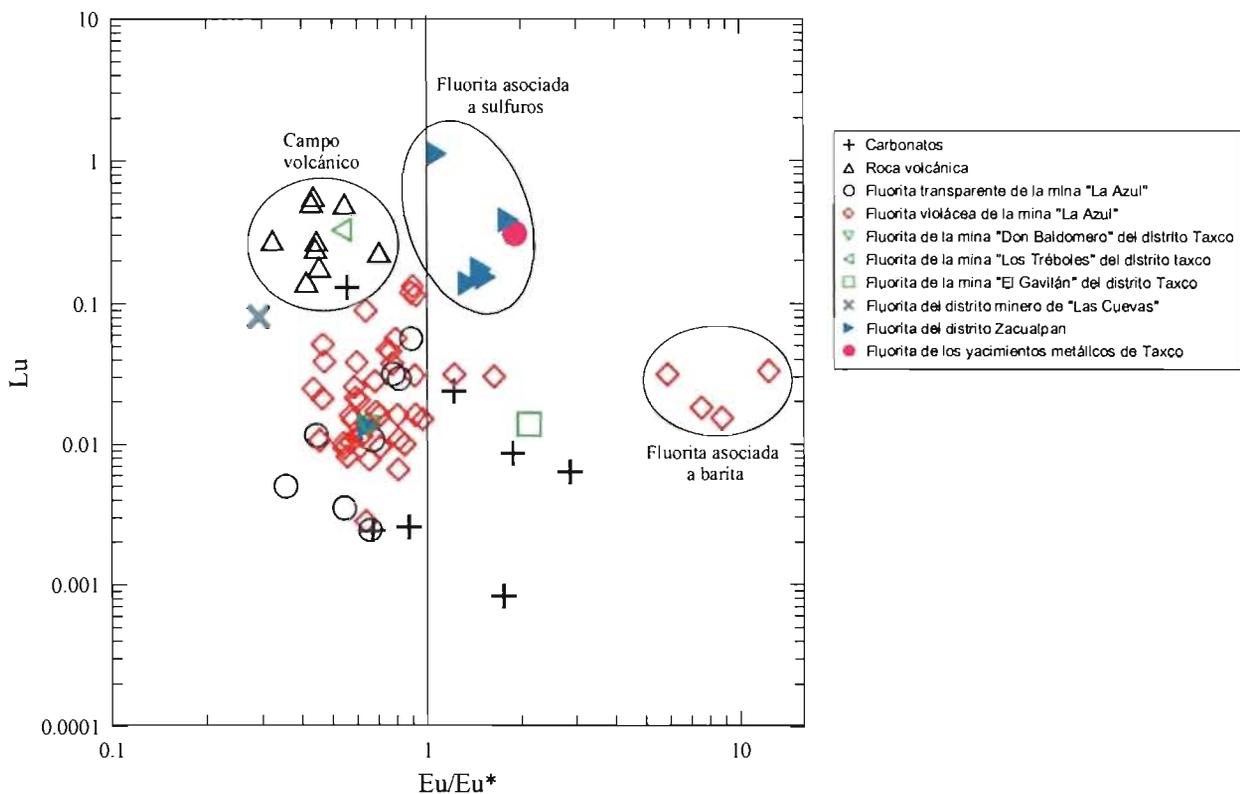


Figura 6.16. Diagrama $Eu/Eu^* - Lu$.

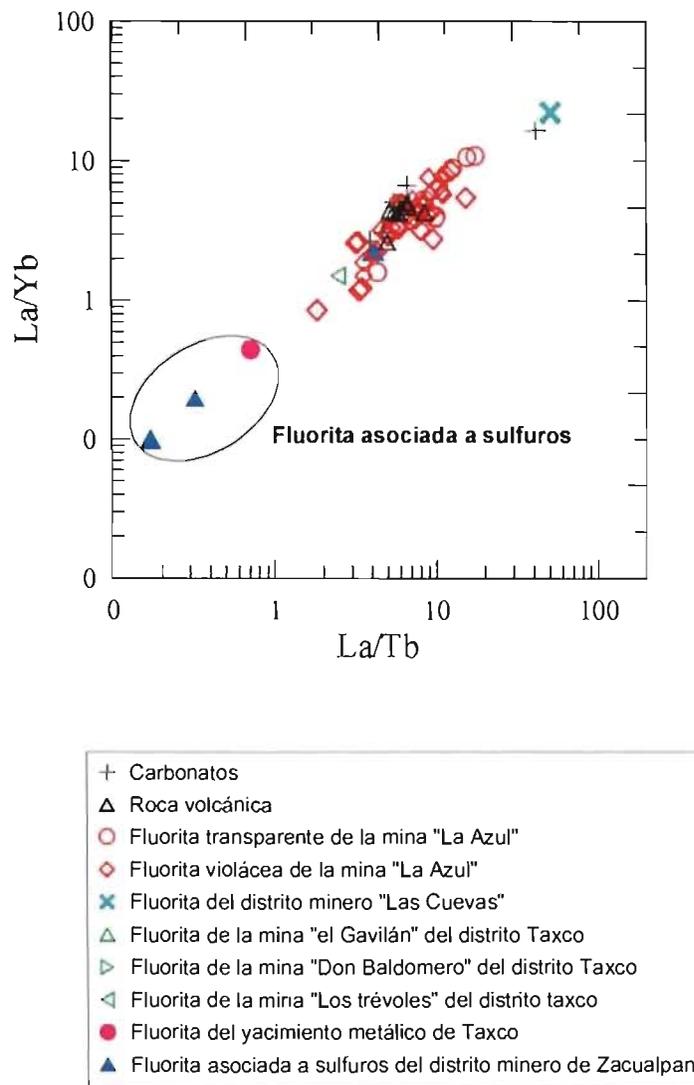


Figura 6.17. Diagrama La/Yb-La/Tb.

6.3.5.1. Control composicional

La relación $[Eu^{2+}]/[Eu^{3+}]$ en fundidos silicatados crece al incrementarse la relación $(Al + Si)/O$ y por tanto es directamente proporcional al grado de polimerización del fundido. El efecto es pequeño y en general no es tomado en cuenta (Bau 1991). Por el momento no se conoce si en sistemas acuosos existe un control composicional similar en el proceso de oxidación del Eu.

La relación $[Eu^{2+}]/[Eu^{3+}]$ solo puede ser usada para determinar cuantitativamente la fugacidad de oxígeno en sistemas en que se ha podido realizar una calibración experimental como es el caso de las plagioclasas. No se han hecho por el momento calibraciones experimentales en minerales asociados a sistemas hidrotermales que nos permitan cuantificar de forma numérica la fugacidad de oxígeno en estos medios. Por lo tanto solo podemos determinar la fugacidad de oxígeno de forma cualitativa.

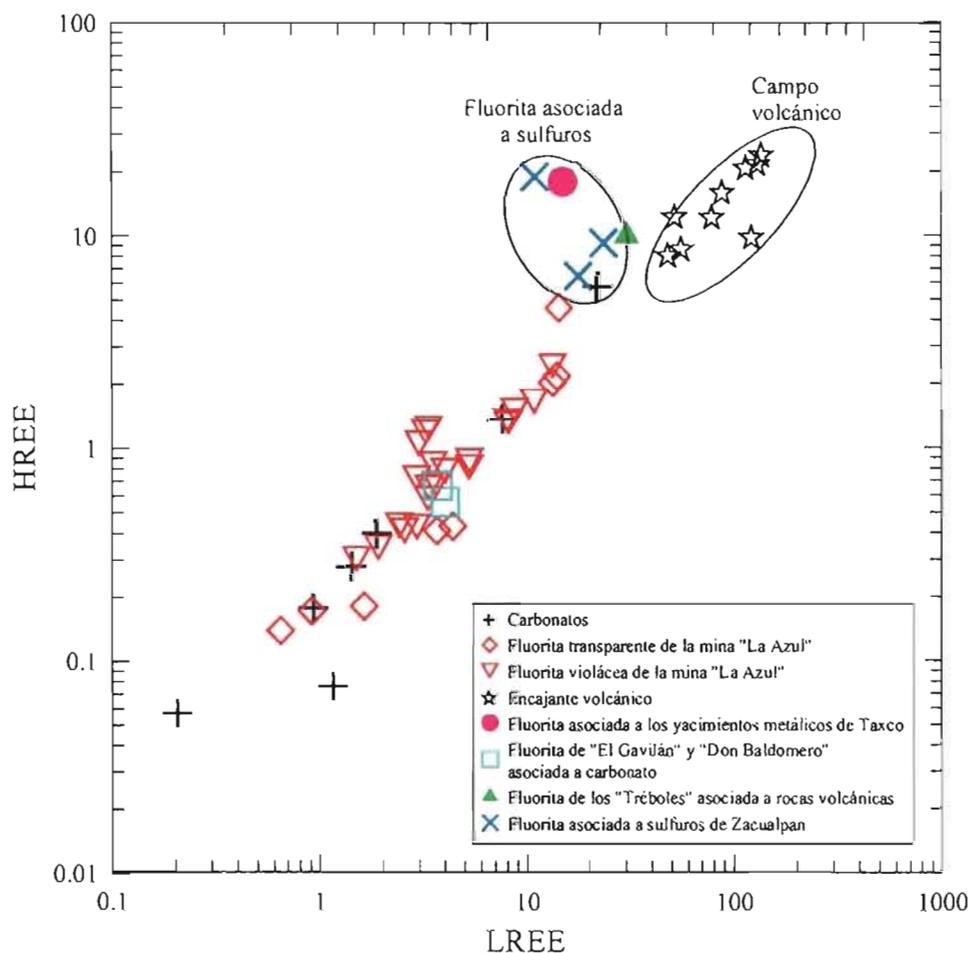


Figura 6.18. Diagrama $\Sigma HREE$ respecto $\Sigma LREE$.

6.3.5.2. Temperatura y presión

La reducción de Eu^{3+} a Eu^{2+} es endotérmica, a mayores temperaturas crece el campo de estabilidad del Eu^{2+} . En condiciones estándares de temperatura y presión (25°C y 1 bar) la reducción del Eu^{3+} no es posible dado que la reacción redox $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ solo sería factible en condiciones de muy baja fugacidad de oxígeno y con un pH próximo a 7. Al crecer la temperatura el potencial redox de la ecuación $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ se incrementa (se desplaza a condiciones de mayor fugacidad de oxígeno; Bau 1991) y sí podemos encontrar Eu^{2+} . Al crecer la presión el potencial redox de la ecuación $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ decrece ligeramente. Sin embargo, no existen datos detallados sobre los efectos de la presión en el estado de oxidación del Eu.

6.3.5.3. Eu en sistemas hidrotermales: datos termodinámicos y experimentales

El comportamiento del Eu en soluciones hidrotermales es complejo y depende del fraccionamiento que se produce entre los minerales que precipitan y la solución mineralizante. El fraccionamiento del Eu respecto a los otros lantánidos puede informarnos de los procesos hidrotermales que se producen a temperaturas medias-altas.

Los datos termodinámicos en sistemas acuosos (Sverjensky 1984) nos indican que a presión elevada y a temperatura mayor de 250°C predomina el Eu^{2+} mientras que en ambientes superficiales y de baja temperatura dicho elemento se encuentra básicamente en estado trivalente.

Sverjensky (1984), calcula termodinámicamente las condiciones de formación de los dos tipos de anomalías de Eu. Si el Eu está como Eu^{3+} se concentra en el fluido (es altamente soluble) en mayor proporción que el La, Nd, Ga y Lu y se produce una anomalía negativa de Eu en los minerales. Si está como Eu^{2+} (es poco soluble), entra en el mineral (anomalía positiva) y determinará la formación de anomalías negativas de Eu en la solución.

Los cálculos termodinámicos de energía mínima molar de Gibbs en condiciones hidrotermales (Bau 1991), nos indican que el potencial redox $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ depende fuertemente de la temperatura y en menor grado del pH y de la presión. De esta forma, el simple enfriamiento de las soluciones de origen profundo puede determinar un cambio del estado de oxidación del Eu.

6.3.6. Anomalías de Ce

Los estudios experimentales demuestran que la oxidación de Ce^{2+} a Ce^{4+} solo se produce en condiciones muy superficiales. El Ce^{4+} es un 15% más pequeño que el Ce^{2+} y es muy insoluble con lo que se hace muy difícil su entrada al mineral (anomalía negativa). Las anomalías negativas de Ce nos indican una deficiencia en dicho elemento que puede correlacionarse con altas fugacidades de oxígeno. El Ce^{3+} se convierte a Ce^{4+} y puede combinarse con oxígeno para formar CeO_2 , que es liberado a la solución (Brookins 1988).

En otros ambientes las anomalías negativas de Ce también se han relacionado con una alteración producida por agua marina, diagénesis de carbonato y con la cristalización de fases ricas en lantánidos ligeros (ej: monazita) sin embargo, ninguno de estos procesos puede considerarse importante en el caso de los yacimientos de fluorita estudiados.

Bellanca et al. (1981) encuentran que la anomalía negativa de Ce es propia de la fluorita hidrotermal y la relacionan con una precipitación a partir de soluciones con alta fugacidad de O_2 y se da principalmente en fluoritas con patrones empobrecidos en lantánidos pesados.

En el caso de los depósitos estudiados es

frecuente encontrar valores de la relación Ce/Ce^* en el intervalo 0.75 a 1. Sin embargo existen algunas muestras tardías (Az-17, N5b, N5a) que presentan valores inferiores de esta relación (anomalía negativa de Ce). Esta relación no nos permite discriminar los diferentes tipos de yacimientos, ni las diferentes generaciones de un yacimiento, pero nos está informando de condiciones altamente oxidantes en los últimos estadios de la mineralización.

6.3.7. Patrones de lantánidos en barita

La distribución de lantánidos en la barita, al igual que en los otros minerales que derivan de soluciones acuosas, se relaciona principalmente con mecanismos cristalográficos de sustitución y con la formación de complejos en el medio acuoso (Guichard et al. 1979). Por ejemplo, si se produce un incremento pequeño del pH se incrementa la cantidad de carbonato que puede complejarse con los lantánidos y disminuye la concentración total de lantánidos en la barita.

Independientemente del origen o de la concentración se ha observado un fraccionamiento importante de los lantánidos (Morgan y Wandless 1980) en dicho mineral.

Se ha observado también que la distribución de lantánidos en barita puede ser utilizada como indicador de su génesis (marina o continental; Guichard et al. 1979). La barita marina se caracteriza por un enriquecimiento importante en lantánidos y por presentar un patrón similar al del agua marina (con anomalía negativa de Ce). La barita de origen continental está menos enriquecida en lantánidos y a menudo presenta una anomalía positiva de Eu.

Por otra parte, el contenido en Eu^{2+} y Eu^{3+} en la barita se ha utilizado para conocer las condiciones redox del fluido. La barita con anomalía positiva de Eu está frecuentemente asociada a otros minerales (fluorita y calcopirita).

En nuestro estudio observamos patrones propios de barita continental (Guichard et al. 1979) que precipitaron en condiciones reductoras asociadas a otros minerales como calcita y fluorita violácea.

6.3.8. Evolución del fluido

A continuación se propone un modelo simplificado de la evolución del fluido mineralizante en el caso de las fluoritas de la mina La Azul por ser este depósito el único que presenta fluoritas con anomalías positivas y negativas de Eu.

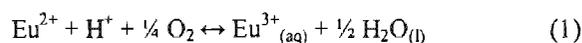
6.3.8.1. Evidencias y datos

- Se han identificado anomalías positivas de Eu en cristales de fluorita temprana de color violáceo (F1a) ricos en materia orgánica, H₂S y uranio (uraninita). La fluorita F1a es predominantemente masiva, botroidal o rítmica. Está asociada al reemplazo de carbonato y sus texturas son primarias.
- La fluorita F1a está puntualmente asociada a barita (Ba1). Dicha barita se caracteriza por presentar un patrón propio de barita continental con una anomalía positiva de Eu muy acusada.
- En los depósitos de fluorita de Taxco predomina la fluorita de diferentes colores y con anomalía negativa de Eu. Son ligeramente más tardías que las F1a y están asociadas al carbonato (texturas rítmicas, de reemplazo y relleno de cavidades). Sus texturas son primarias. No son una única generación –según observaciones microscópicas– pero presentan patrones de lantánidos con morfología similar pero con diferentes enriquecimientos. De forma genérica las denominamos fluorita F1b.

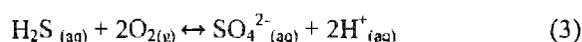
Estos datos concuerdan con los de Grappin et al. (1979) quienes sugieren que la coexistencia de barita y fluorita rica en Eu se da principalmente en zonas superficiales y los de Marchand et al. (1979) quienes indican que las anomalías positivas de Eu se dan principalmente en las fluoritas asociadas a sulfuros. Es difícil imaginar que la fluorita F1a proceda de un fluido enriquecido en Eu por alteración selectiva de plagioclasa dado que este mineral no es muy abundante en las rocas del encajante volcánico de naturaleza ácida.

6.3.8.2. Campo de estabilidad del Eu en los yacimientos de fluorita estudiados

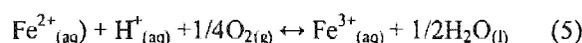
Para calcular y dibujar el campo de estabilidad del Eu en los yacimientos estudiados expresamos la relación $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ en función de la fugacidad de oxígeno (f_{O_2}) y de la temperatura en un medio bastante ácido ($\text{pH} = 3$), mediante equilibrios de oxidación-reducción. El valor de pH se basa en la presencia de caolinita como mineral de alteración (Figura 6.19). En el mismo diagrama se proyecta el campo de estabilidad de los óxidos de hierro y los compuestos de azufre (H₂S y SO₂). Los equilibrios químicos utilizados son:



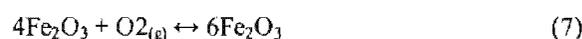
$$\log f_{\text{O}_2} = 4\text{pH} - 4\log K_1 + 4\log(a_{\text{Eu}^{3+}}/a_{\text{Eu}^{2+}}) + 2\log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$



$$\text{Log } f_{\text{O}_2} = -\text{pH} - 1/2\log K_3 + 1/2\log(a_{\text{SO}_4^{2-}}/a_{\text{H}_2\text{S}}) \quad (4)$$



$$\log f_{\text{O}_2} = 4\text{pH} - 4\log K_5 + 4\log(a_{\text{Fe}^{3+}}/a_{\text{Fe}^{2+}}) + 2\log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$



$$\text{Log } f_{\text{O}_2} = -\log K_7 \quad (8)$$

La Figura 6.19 se calculó utilizando los datos termodinámicos de Robie et al. (1978), Sverjensky (1984), Shock y Helgeson (1988), Tanger y Helgeson (1988) y Shock et al. (1989). K_1 , K_2 , K_3 y K_4 , K_5 , K_6 y K_7 son las constantes de equilibrio de las ecuaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 respectivamente.

Dado que las fugacidades de oxígeno son muy bajas, se transformó todo a fugacidades de hidrógeno a partir de la ecuación de disociación del agua ($\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2$). En este diagrama proyectamos la línea en que $\text{Eu}^{2+} = \text{Eu}^{3+}$ en función de R_{H} [$R_{\text{H}} = \log(f_{\text{O}_2}/f_{\text{H}_2\text{O}})$] y de la temperatura T : $R_{\text{H}} = -33.3 + 13497/T$.

La presencia de hematita (Fe₂O₃) y H₂S en la fluorita nos permite delimitar el campo de T y R_{H} de la mineralización de La Azul, considerando un rango de temperatura entre 100 y 250°C.

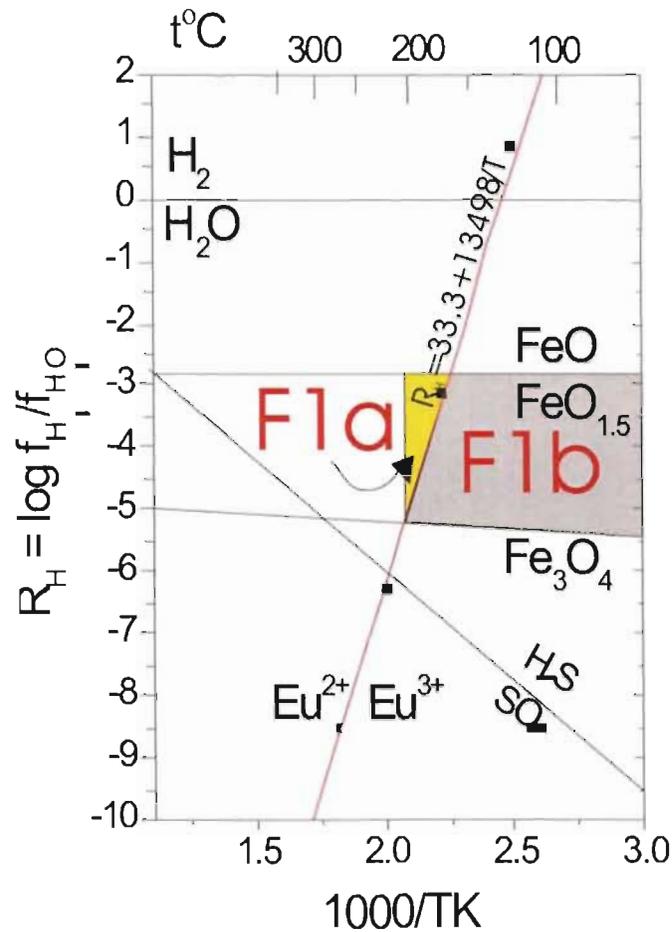


Figura 6.19. Estabilidad del Eu^{2+} , Eu^{3+} en función de $R_H = \log f_{H_2} / f_{H_2O}$ y la temperatura. En la figura se indica el campo de estabilidad – establecido en base a la paragénesis mineral: hematita y H_2S – determinado en los yacimientos de fluorita estudiados para la fluorita F1a y F1b y considerando un rango de temperatura de 100 a 200°C.

En este mismo diagrama se proyectó el campo de estabilidad correspondiente a la fluorita F1a (condiciones reductoras) y el de las otras generaciones (F1b) de fluorita temprana (condiciones más oxidantes).

6.3.8.3. Interpretación genética

En base a los datos anteriores planteo el siguiente modelo de evolución del fluido:

1. Presencia de un fluido ligeramente ácido (alteración argílica del encajante) y reductor rico en F y pobre en Ca que precipita fluorita (F1a) violácea rica en materia orgánica y anomalía positiva de Eu,

por interacción de un encajante rico en Ca (carbonato y roca volcánica terciaria).

2. En una segunda etapa casi simultánea a la anterior este fluido precipita barita con un patrón típico de las baritas continentales y anomalía positiva de Eu muy acusada.
3. Desciende la temperatura y por interacción con el encajante carbonatado de la formación Morelos el fluido se neutraliza. Crece el campo de estabilidad del Eu^{3+} sin que haya cambios muy grandes de fugacidad de oxígeno.
4. Precipitan la fluoritas F1b y F1c con anomalía negativa de Eu que puede relacionarse con la mayor solubilidad del Eu^{3+} .

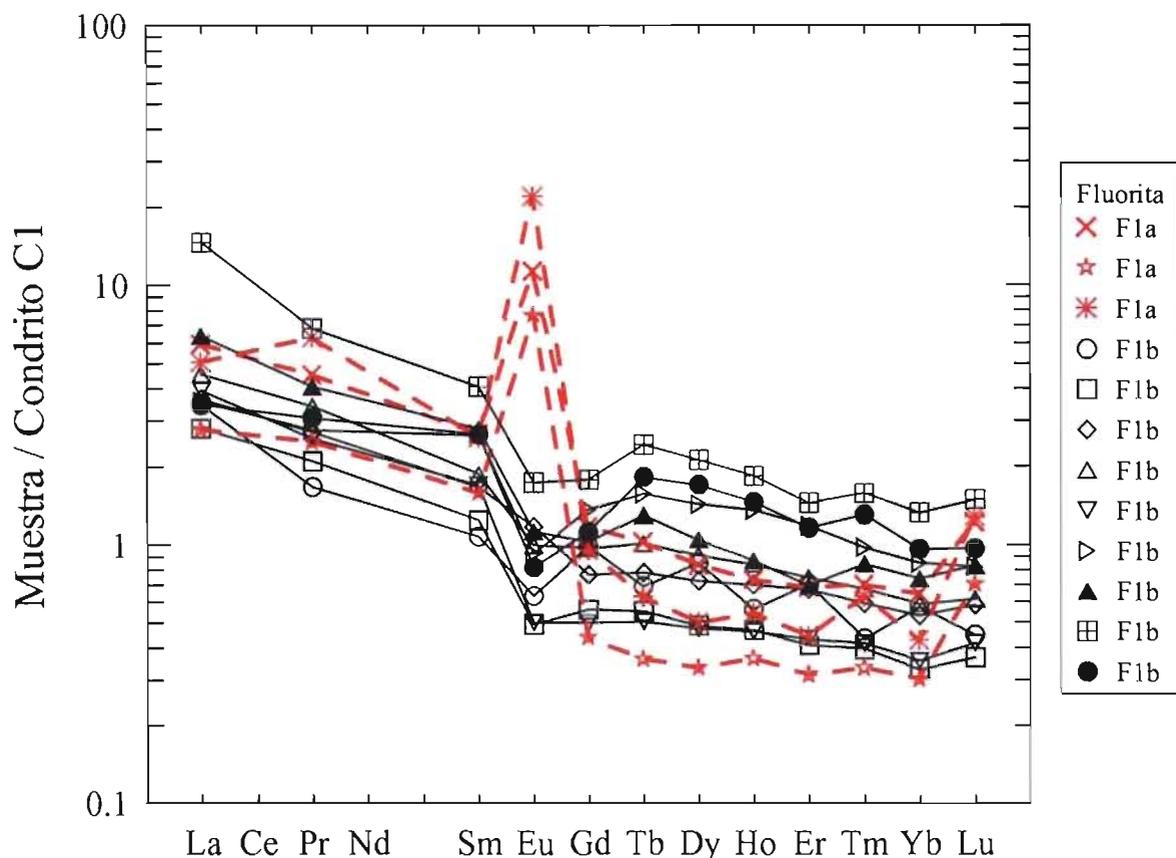


Figura 6.20. Patrones de lantánidos en las fluoritas F1a y F1b de la mina La Azul del distrito minero de Taxco.

5. Por entrada de nuevos fluidos en el sistema precipitan fluoritas más tardías y con texturas secundarias que de forma global se denominan fluoritas F2.

No podemos descartar que el fluido que precipita la fluorita F1b proceda parcialmente de la roca volcánica terciaria (también muestra patrones de REE con anomalía negativa de Eu).

6.3.9. Etapas de mineralización

Para el distrito minero de Taxco, en base a los datos de lantánidos (Figura 6.21) en conjunción con los estudios de paragénesis y texturas (Capítulo 5) se han diferenciado tres grandes grupos de fluorita:

1. F1: fluorita de color y textura muy variable. Muy pobre en lantánidos y relacionada genéticamente con el reemplazo de

carbonato. En base a las anomalías de Eu se han diferenciado como mínimo dos episodios (F1a, F1b).

2. F2: Es en general de color claro y se considera de origen secundario y más tardía que F1. Se puede subdividir en dos grupos denominados F2a y F2b respectivamente. F2a es una fluorita enriquecida en lantánidos. No presenta anomalía significativa de Eu por lo que no conocemos la fugacidad de oxígeno a que se formó. F2b es una fluorita con contenidos intermedios de lantánidos y color variable. Son principalmente nódulos y capas externas de la fluorita tardía y secundaria. En general presenta anomalías negativas de Eu similares a las de F1b.

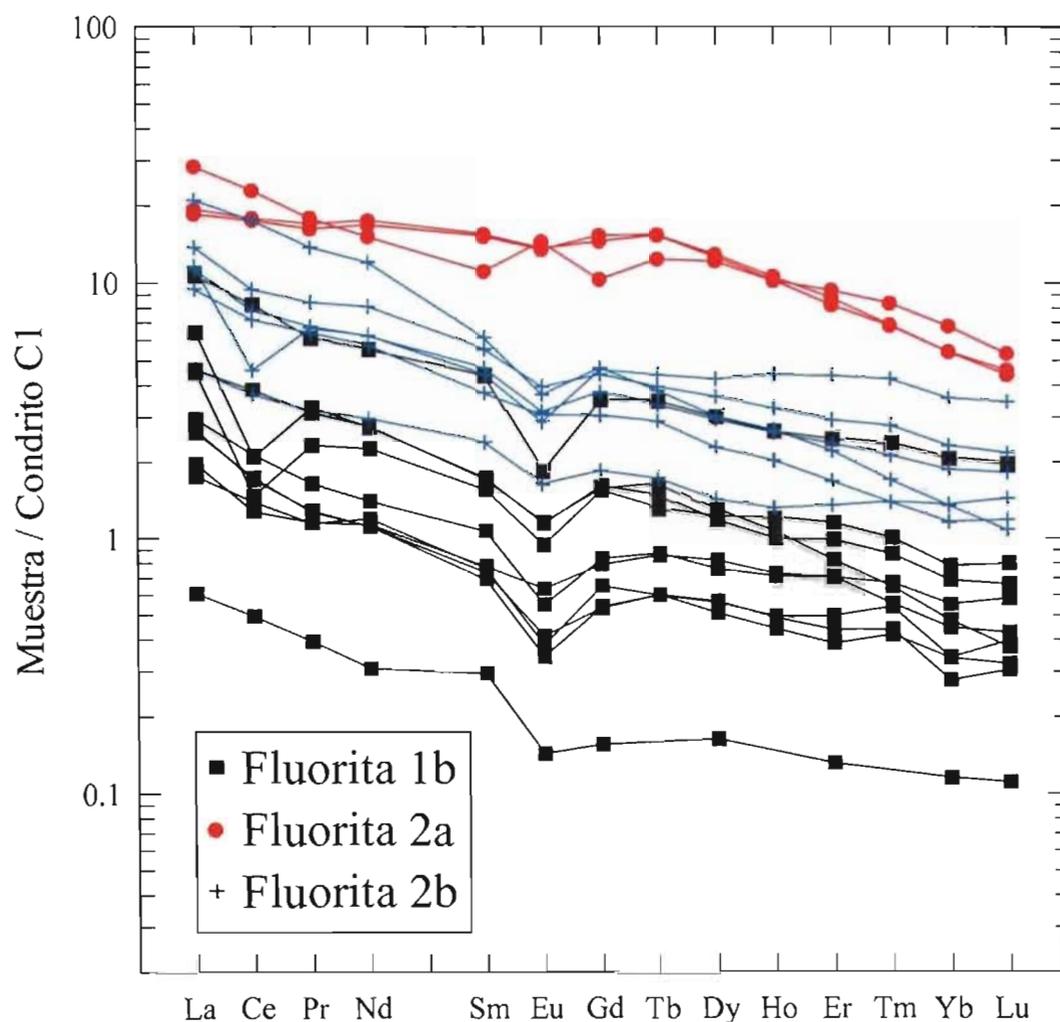


Figura 6.21. Generaciones de fluorita que pueden distinguirse mediante lantánidos.

6.3.10. El color en las fluoritas de los yacimientos estudiados

Desde que se inició el estudio de éstos yacimientos de fluorita se observó que este mineral presentaba una gran variedad cromática en un mismo depósito y que la mayor variedad de colores se observaba en los depósitos con mayor variedad textural. Mediante el estudio geoquímico de estas fluoritas de diferente color se intentó demostrar si existía una correlación entre el color y el contenido de lantánidos de las mismas. Se ha comprobado que de forma general esta correlación no existe y las bandas de diferente color de una misma muestra pueden tener o no concentraciones iguales de

lantánidos. Por otra parte no se registran anomalías puntuales de ningún lantánido ya que las muestras más enriquecidas lo están de forma paralela en todos los elementos del grupo.

Todos estos hechos nos indican que el color de estas muestras no puede explicarse considerando de forma unívoca el contenido de lantánidos. Sin embargo, muchas muestras presentan una catodoluminiscencia azul-violácea, aspecto que sí se relaciona con un enriquecimiento relativo de lantánidos ligeros respecto a lantánidos pesados.

Algunos de los colores observados los justificamos en base a las observaciones que se detallan a continuación.

Para la fluorita azul-violeta asociamos su color a

la presencia de Ca coloidal (metamictico) que se ha formado por la destrucción local de la estructura cristalina. Está causada por la energía liberada por desintegración radioactiva de núcleos de U que se encuentran dentro de la estructura de la fluorita o como inclusiones de uraninita. Experimentalmente hemos comprobado que la fluorita transparente sometida a rayos X (equipo de catodoluminiscencia) cambia a un color similar al que presentan las muestras naturales ricas en U. Esto explicaría por qué esta coloración no se observa para las muestras del distrito minero de Zacualpan ya que en este caso todas las fluoritas son muy pobres en uranio.

En algunos casos y en particular para las fluoritas mas tardías se ha comprobado que el color rojo-anaranjado puede correlacionarse con la presencia

de inclusiones de óxidos de hierro (hematita). El color marrón-gris de algunas muestras se debe a la presencia de inclusiones de materia orgánica y/o óxidos de manganeso similares a las que se encuentran en carbonatos de color oscuro.

También la muestras de fluorita que proceden del reemplazo de los carbonatos pueden presentar color marrón y aspecto turbio. Esta fluorita tampoco se ha encontrado en el caso de los yacimientos del distrito de Zacualpan

De todo lo referido se concluye que las variaciones cromáticas observadas en los depósitos estudiados deben correlacionarse en general a condiciones deposicionales más que al contenido en lántanidos.

6.4. Conclusiones

- Los cristales de fluorita estudiados tienen en general un enriquecimiento en lantánidos ligeros respecto a los lantánidos pesados.
- Las fluoritas presentan bajas concentraciones en lantánidos en comparación con la roca volcánica.
- Las concentraciones más bajas se encuentran en fluoritas asociadas a rocas carbonatadas y las más ricas en las fluoritas que se encuentran encajadas en rocas ígneas y metamórficas.
- La fluorita asociada a las mineralizaciones metálicas de Taxco está empobrecida en lantánidos ligeros respecto a la fluorita no asociada a sulfuros.
- Las muestras del distrito de Zacualpan (encajadas en rocas metamórficas) presentan patrones más horizontales de lantánidos e incluso enriquecimiento en lantánidos pesados respecto a los lantánidos ligeros.
- En general, no existe una correlación clara entre el contenido en lantánidos y un color determinado de las fluoritas. Las variaciones cromáticas se deben principalmente a las condiciones deposicionales.
- Las fluoritas violáceas son más ricas en uranio y materia orgánica.
- Las arcillas hidrotermales derivan de la alteración de las rocas volcánicas.
- La barita presenta un patrón típico de barita continental.
- Predomina la fluorita con relaciones La/Lu mayores a 1 que se relaciona con la presencia de fluidos mineralizantes de naturaleza ácida.
- Los valores de la relación La/Ho nos confirman geoquímicamente la presencia de procesos postdeposicionales.
- Geoquímicamente puede establecerse una relación entre la fluorita y fluidos que derivan de fluidos silicatados así como una tendencia marcada hacia el campo que se considera característico de la fluorita hidrotermal.
- Mediante lantánidos parece posible determinar si la fluorita está asociada a minerales metálicos en profundidad. Esto siempre y cuando se confirmaran los resultados con nuevos análisis, podría utilizarse con fines explorativos.
- Predomina la fluorita con anomalía negativa de Eu (condiciones oxidantes), pero existen algunos episodios iniciales de fluorita con anomalía positiva de Eu (condiciones reductoras).
- En el distrito minero de Taxco en base a los contenidos en lantánidos se diferencian dos grupos de fluoritas denominados F1 y F2. Dentro de cada grupo existen varias generaciones.
- F1 son fluoritas asociadas al reemplazo de carbonato, empobrecidas en lantánidos y texturas primarias. La primera generación (F1a) se forma en condiciones reductoras y las siguientes en condiciones más oxidantes (F1b, F1c).
- F2 son fluoritas más tardías no asociadas al reemplazo del carbonato y con texturas típicamente secundarias. Están más enriquecidas en lantánidos que las F1 y se relacionan con la entrada de nuevos fluidos al sistema (F2a) o remobilización de las fluoritas previamente formadas (F2b).

CAPÍTULO 7. Inclusiones fluidas

7.1. Introducción	117
7.2. Descripción petrográfica	117
7.3. Estudios microtermométricos de las inclusiones fluidas de las mineralizaciones de fluorita de Taxco	120
7.3.1 Introducción	120
7.3.2 Calentamiento	120
7.3.3 Enfriamiento	120
7.3.4 Densidad del fluido	121
7.4. Distribución de temperatura y salinidad en las muestras de fluorita de la mina La Azul	122
7.4.1 Brecha hidrotermal	122
7.4.2 Texturas masivas	122
7.4.3 Texturas de reemplazo	122
7.4.4 Texturas bandeadas	123
7.4.5 Ritmita de fluorita	123
7.4.6 Conjunto de muestras	123
7.5. Distribución de temperatura y salinidad en la calcita de la mina La Azul	131
7.6. Discusión de resultados	132
7.7. Estudios microtermométricos de las inclusiones de las mineralizaciones de fluorita de Zacualpan y su comparación con los datos obtenidos en otros distritos mineros	135
7.7.1 Comparación datos microtermométricos de Taxco-Zacualpan	136
7.7.2 Comparación de datos microtermométricos de los yacimientos de fluorita del Sur de México y otros yacimientos situados al norte de la faja volcánica mexicana.	136
7.8. Conclusiones	138

Índice de Figuras

Figura 7.1. Fotografías de algunas inclusiones fluidas de muestras de fluorita de la mina La Azul.....	118
Figura 7.2. Densidad de los fluidos asociados a las mineralizaciones de fluorita.....	121
Figura 7.3. Histogramas de distribución de la temperatura de homogeneización en fluoritas de La Azul.....	125
Figura 7.4. Histogramas de distribución de salinidad para las inclusiones de fluorita de La Azul.....	126
Figura 7.5. Distribución de temperatura y salinidad para las inclusiones de fluorita de La Azul.....	127
Figura 7.6. Distribución de temperatura y salinidad para las inclusiones de fluorita temprana de La Azul.....	128
Figura 7.7. Distribución de temperatura y salinidad para las inclusiones de fluorita de La Azul.....	129
Figura 7.8. Distribución de salinidad respecto temperatura para las inclusiones en fluorita de La Azul.....	130
Figura 7.9. Histogramas de distribución de la temperatura de homogeneización para calcitas de La Azul.....	131
Figura 7.10. Histogramas de distribución de salinidad y temperatura para calcitas de La Azul.....	131
Figura 7.11. Evolución del fluido en un diagrama de temperatura de homogeneización – salinidad.....	134
Figura 7.12. Temperatura de fusión del hielo respecto a temperatura de homogeneización en fluorita de La Azul.....	133
Figura 7.13. Tipos de depósitos según diagrama salinidad – temperatura.....	135
Figura 7.14. Temperatura de homogeneización para las inclusiones fluidas de la mina General Escobedo (Zacualpan).....	136
Figura 7.15. Salinidad de las inclusiones fluidas medidas en fluorita de la mina General Escobedo (Zacualpan).....	136

Índice de Tablas

Tabla 7.1. Temperaturas eutécticas de algunos sistemas acuosos que contienen diferentes cationes.....	121
--	-----

7.1. Introducción

Desde el punto de vista termodinámico una inclusión fluida es un sistema cerrado que viene definido por su presión (P), temperatura (T), volumen (V) y composición química (X). El objetivo fundamental de un estudio de inclusiones fluidas es la reconstrucción de estas propiedades PTVX en el momento de su formación.

En el estudio de los yacimientos minerales las inclusiones fluidas nos ayudan a comprender la naturaleza y origen del fluido mineralizante así como sus variaciones en el tiempo, si el depósito consta de diferentes etapas de mineralización, y también el ambiente deposicional. En la formación de los depósitos minerales interviene una fase fluida que transporta y/o interviene en la deposición de las sustancias. Conocer y entender la evolución y naturaleza de la fase fluida es crítico para establecer un modelo de depósito y es muchas veces de gran importancia para su exploración y explotación.

Las inclusiones fluidas se clasifican según su origen en primarias, secundarias y pseudo-secundarias (Roedder 1984; Van der Kerkhoh y Hein 2001) aunque no siempre es posible diferenciar a que grupo pertenece una inclusión. Las primarias nos informan de las condiciones termodinámicas de atrapamiento y se localizan principalmente en las caras, aristas y vértices de los cristales. Las secundarias se generan con posterioridad a la formación del cristal, forman grupos que atraviesan el cristal con orientaciones irregulares y en general son muy abundantes.

La microtermometría de inclusiones fluidas estudia los cambios de fase que podemos visualizar con un microscopio óptico en las inclusiones cuando se enfrían o calientan progresivamente mediante una platina microtermométrica. Los datos más importantes que podemos obtener del estudio de las inclusiones son la temperatura mínima de precipitación del mineral y la composición (sistema químico y salinidad) del fluido.

7.2. Descripción petrográfica

Antes de realizar el estudio microtermométrico se realizó un estudio petrográfico de las inclusiones, que se describe a continuación.

En el distrito minero de Taxco el tamaño de las inclusiones es variable (5 a 30 μm) pero predominan las inclusiones de unos 10-15 μm (Figura 7.1b). Las inclusiones fluidas identificadas en las muestras del distrito minero de Zacualpan son en general inferiores a 8 μm y a menudo es difícil asegurar si son primarias o secundarias.

A pesar de que se han encontrado inclusiones con forma irregular y bordes angulosos, las de forma redondeada o lenticular son las más abundantes (Figura 7.1c,d). Se trata básicamente de inclusiones bifásicas (líquido-vapor) con un grado de relleno (relación del volumen de líquido respecto al volumen total) de 0.65 a 0.9. (Figura 7.1a). No se observaron en ningún caso evidencias de ebullición (relación L/V variable).

Su distribución es irregular, tanto en calcita como en fluorita se han encontrado en un mismo mineral bandas ricas en inclusiones fluidas alternadas con bandas pobres o muy pobres.

Por lo que respecta a su origen se han encontrado inclusiones primarias y secundarias. Las de tipo primario se encuentran a menudo aisladas y son de menor tamaño. Las inclusiones secundarias pueden encontrarse o no en planos de fracturas (Figura 7.1e,f). En casos muy puntuales se han identificado procesos de estrangulamiento o "necking" de inclusiones primarias (Roedder 1984). El principal criterio que he utilizado para identificar inclusiones primarias es su asociación a zonas de crecimiento del cristal, ya que estas son en general muy visibles tanto en calcita como en fluorita.

En algunas muestras de fluorita (F1b) y calcita primaria, formadas por reemplazo de carbonatos con texturas rítmicas y bandeadas, se ha observado que las inclusiones fluidas se encuentran asociadas a inclusiones sólidas de óxidos de manganeso o de óxidos de hierro (Figura 7.1g-k). Dicho aspecto nos indica que se formaron en un ambiente oxidante.

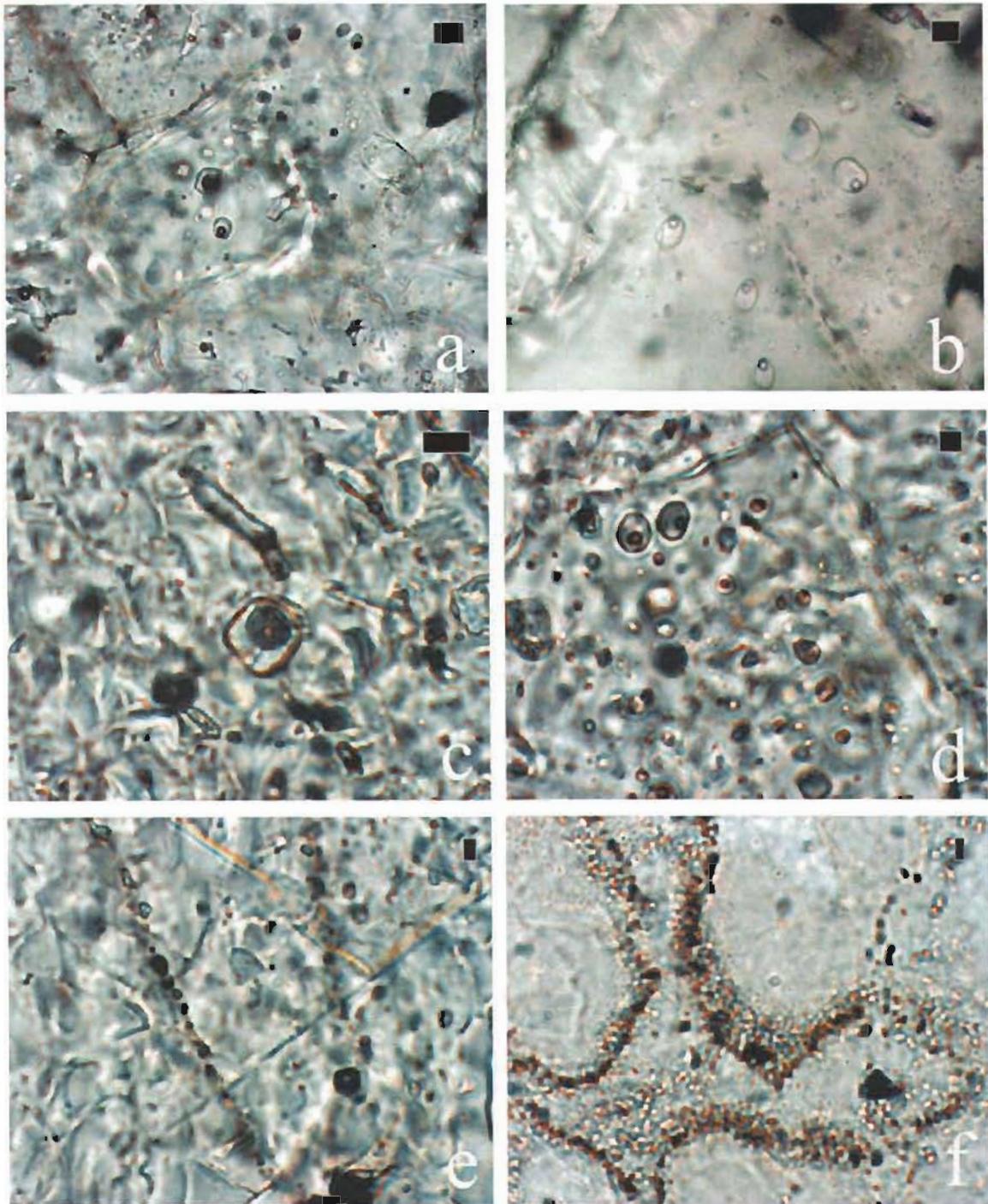


Figura 7.1. Fotografías de algunas inclusiones fluidas de muestras de fluorita de la mina La Azul. a) Inclusiones bifásicas (l+v) con un grado de relleno de 0.7. b) Predominio de las inclusiones de 10 a 15 μm . c) Inclusiones bifásicas (l+v) con diferente morfología. d) Inclusiones bifásicas (l+v) con formas lenticulares y redondeadas y origen primario. e) Inclusiones fluidas de pequeño tamaño y localizadas en pequeñas fracturas, se consideran secundarias. f) Pequeñas inclusiones bifásicas (l+v) de distribución zonal y origen secundario. La barra negra de cada fotografía tiene una anchura de 10 μm .

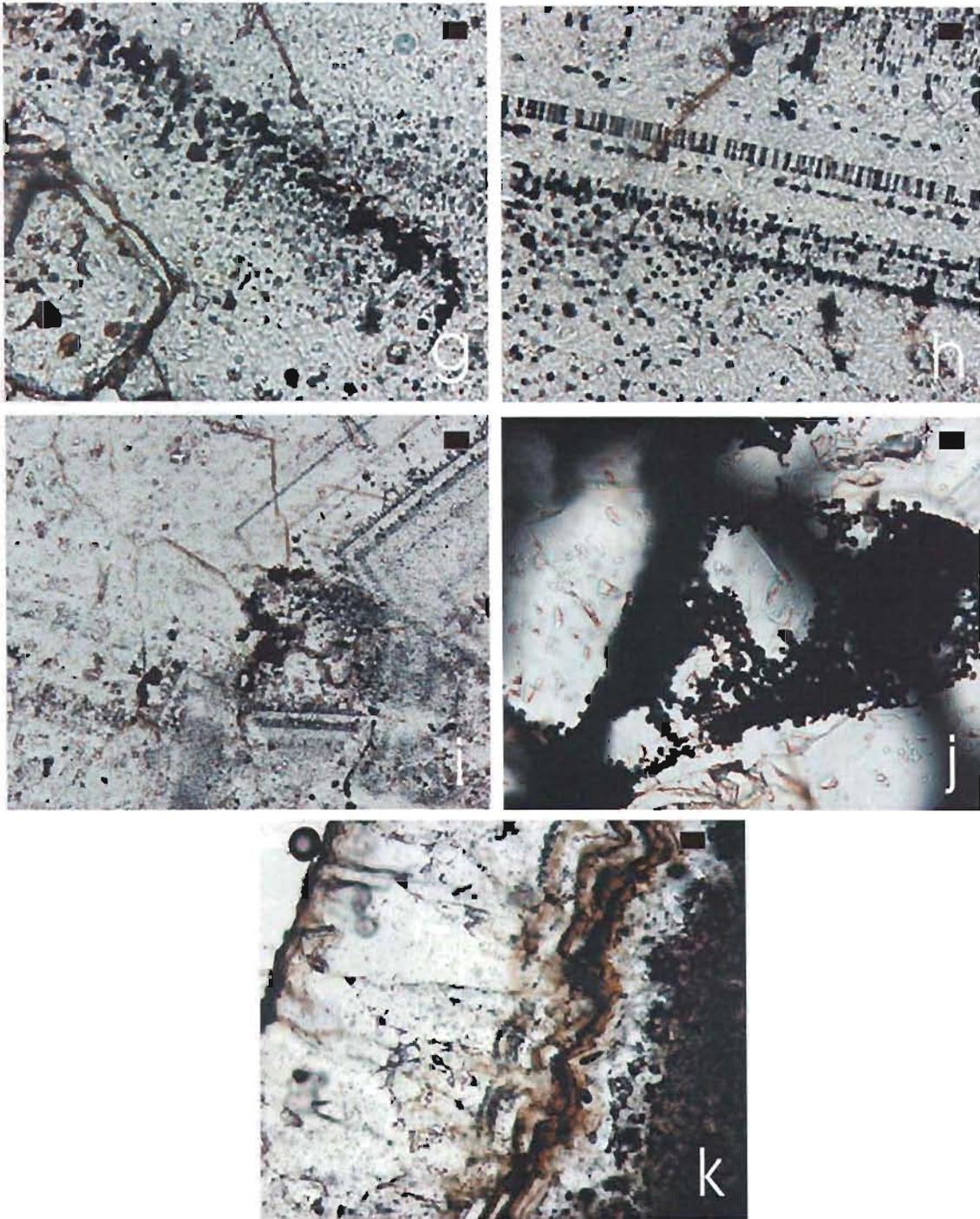


Figura 7.1 (cont.) Fotografías de algunas inclusiones fluidas de muestras de fluorita de la mina La Azul. g) Inclusiones fluidas asociadas a gran cantidad de inclusiones sólidas de óxidos de hierro. h) Inclusiones fluidas asociadas a inclusiones sólidas de óxidos de hierro. i) Inclusiones fluidas asociadas a inclusiones sólidas de óxidos de hierro. j) Inclusiones fluidas asociadas a inclusiones sólidas de óxidos de manganeso. k) Inclusiones fluidas asociadas a inclusiones sólidas de óxidos de hierro y manganeso. . La barra negra de cada fotografía tiene una anchura de 10 μm .

Mediante observación con un microscopio de luz ultravioleta se ha podido determinar de forma cualitativa que algunas inclusiones fluidas de calcita (Az22) son ricas en hidrocarburos.

7.3. Estudios microtermométricos de las inclusiones fluidas de las mineralizaciones de fluorita de Taxco

7.3.1 Introducción

Las mediciones microtermométricas de las muestras del distrito de Taxco se han realizado principalmente en fluorita y en menor número en calcita hidrotermal.

Después de realizar un estudio petrográfico detallado se han seleccionado más de 300 inclusiones fluidas primarias en fluorita y calcita para realizar mediciones microtermométricas (temperatura de homogeneización, T_h ; temperatura eutéctica, T_e ; y temperatura de fusión del hielo, T_f).

Con los datos microtermométricos obtenidos a partir de las inclusiones fluidas analizadas también se ha calculado la densidad de las mismas mediante ábacos (Ahmand y Rose 1980).

A continuación menciono de forma breve las principales dificultades encontradas al realizar este estudio de inclusiones fluidas y que creo son muy importantes en la interpretación de los resultados:

1. Los depósitos estudiados están formados principalmente por fluorita. Solo se han podido identificar inclusiones primarias en fluorita y calcita. Las inclusiones identificadas en barita y cuarzo no son primarias.
2. No siempre hemos podido probar que la calcita y la fluorita son cogenéticas y/o están en equilibrio (Ej: T3).
3. No se han encontrado inclusiones primarias en todas las generaciones y tipos texturales de fluorita identificadas. Las fluoritas tempranas asociadas al reemplazo del carbonato son las que se caracterizan por presentar un mayor número de inclusiones primarias de buen tamaño.

4. Se han observado procesos post-atrapamiento en algunas inclusiones primarias (leakage, estrangulamiento). No se ha podido deducir cuando y por qué se produjeron.
5. La microsonda Raman no ha dado buenos resultados en la fluorita.
6. Para inclusiones de pequeño tamaño no siempre ha sido posible estimar su origen primario o secundario.
7. Las inclusiones fluidas en minerales de baja dureza y con exfoliación (calcita, fluorita) se reequilibran fácilmente (Turgarinov y Vernadsky 1970). Dado que este reequilibrio es función del tamaño, la forma y orientación de la inclusión puede haberse dado selectivamente solo en algunas inclusiones. En estos casos se pueden obtener valores más altos para las mediciones de la temperatura de homogeneización. Se ha observado este problema en algunas muestras de fluorita de la mina La Azul.
8. El aspecto menos estudiado son los compuestos orgánicos de algunos minerales del distrito de Taxco. Puntualmente se ha podido detectar la presencia de hidrocarburos.

7.3.2 Calentamiento

Todas las inclusiones estudiadas homogenizan a líquido. El rango de valores obtenido para la temperatura de homogeneización es de 110° a 230°C con un predominio de los valores intermedios (140 a 180°C , ver Anexo B3).

7.3.3 Enfriamiento

En todo el conjunto de mediciones obtenemos valores de temperatura de congelación bastante homogéneos (-36 a -50°C). La temperatura eutéctica, T_e , no se ha podido medir con precisión pero ésta es mayor de -21°C . De ello deducimos la presencia de diferentes sales (NaCl , CaCl_2 ...) en el sistema. Si asumimos que el fluido es pobre en Mg y K y rico en Ca podemos considerar (Tabla 7.1) que se trata de un sistema no puro de $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ (Crawford 1981).

Sistema	Primera fusión (Te)	T°C
NaCl-H ₂ O	Estable	-21.2
	Metaestable	-28
	Observada	Hasta -35
NaCl-CaCl ₂ -H ₂ O	Estable	-52
	Metaestable	-70
	Observada	Hasta -90
NaCl-MgCl ₂ -H ₂ O	Estable	-35
	Metaestable	Hasta -80
	Observada	Hasta -80
NaCl-KCl-H ₂ O	Estable	-22.9
	Metaestable	-28
	Observada	Hasta -35
NaCl-CaCl ₂ -MgCl ₂ -H ₂ O	Estable	-57
	Metaestable	
	Observada	

Tabla 7.1 Temperaturas eutécticas características de algunos sistemas acuosos que contienen diferentes cationes.

Ya que se trata de un sistema de salinidad muy baja podemos simplificar los cálculos considerando que tenemos un sistema puro H₂O-NaCl. En este caso la salinidad puede calcularse fácilmente a partir de la temperatura de fusión del

hielo T_m, mediante la fórmula de Hall et al. (1988):

$$\text{Salinidad (wt\%)} = 0.00 + 1.78 \theta - 0.0442\theta^2 + 0.000557\theta^3$$

donde θ es el punto de fusión del hielo (T_m).

Las temperaturas de fusión del hielo T_m obtenidas para el distrito minero de Taxco están siempre entre 0 y -5.5°C con predominio de los valores bajos (entre 0 y -2°C). Si aplicamos la fórmula de Hall et al. (1988) a las inclusiones del distrito de Taxco y considerando la simplificación de un sistema puro de NaCl-H₂O obtenemos valores de salinidad que van de 0 a 6 wt% NaCl eq. para las muestras de fluorita procedentes de la superficie (Az), de 0 a 8 wt% NaCl eq. para las muestras de fluorita procedentes de núcleos de barrenación (T) y de 5 a 7 wt% NaCl eq. para las muestras de calcita.

7.3.4 Densidad del fluido

En base a los datos de temperatura eutéctica y temperatura de fusión del hielo medidas en las inclusiones fluidas y utilizando los ábacos de Hass (1971) y Ahmand y Rose (1980) o el diagrama salinidad-temperatura (Figura 7.2) obtenemos para el fluido valores de densidad siempre inferiores pero muy próximos a 1g/cm³.

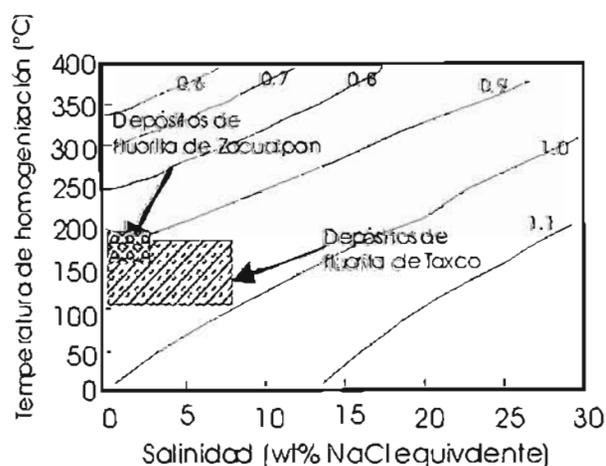


Figura 7.2. Densidad (g/cm³) de los fluidos asociados a las mineralizaciones de fluorita calculados en el diagrama Salinidad (wt% NaCl Eq)- Temperatura (°C). Datos de un sistema puro NaCl-H₂O saturado en vapor. Los contornos se calcularon mediante la ecuación de estado de Zhang y Frantz (1987) y usando el programa FLINCLOR (Brown 1989).

7.4. Distribución de temperatura y salinidad en las muestras de fluorita de la mina La Azul

Con el fin de poder establecer comparaciones entre muestras de fluorita con diferente textura he realizado un estudio de la distribución de temperaturas de homogeneización y salinidad en cada una de las muestras de fluorita y también en el conjunto de todas ellas (ver Figuras 7.3 - 7.7) según diferentes criterios.

En el momento de preparar las láminas para inclusiones fluidas se seleccionaron una o dos muestras representativas de cada tipo textural ya que se pretendía determinar si las diferentes texturas se habían formado en condiciones particulares. Las muestras analizadas pertenecen a diferentes generaciones de fluorita temprana (F1). Az20, T1 y T3 son de la primera generación de fluorita temprana (F1a). Las otras muestras: Az7, T6, T7, T9, T33, T34, son de la segunda o tercera generación de fluorita temprana (F1b). Las muestras Az20 y T1 son de textura masiva; la muestra T3 es un ejemplo de brecha hidrotermal; las muestras T6, T9 y en menor grado T7 son texturas de reemplazo de carbonato por fluorita; T33 y T34 son texturas bandeadas con fluorita, calcita y cuarzo; Az7 es una ritmita de fluorita blanca y negra. Los resultados se presentan según los diferentes tipos texturales ya que estos son fundamentales para establecer la secuencia paragenética de los depósitos.

7.4.1 Brecha hidrotermal

Muestra T3: En el histograma de temperaturas observamos una distribución bimodal con un máximo a 130-135°C y otro a 170-175°C. Para esta muestra obtenemos valores de la temperatura de fusión del hielo entre 0 y -4°C con predominio de los valores más bajos. Por lo que respecta a la salinidad también podemos observar una cierta bimodalidad. Predominan las bajas salinidades (0-2 wt% NaCl eq.) pero también algunas inclusiones nos dan salinidades más altas (6 a 8 wt% NaCl eq.). Lógicamente esta distribución también se observa en los gráficos temperatura-salinidad donde se puede afirmar que las inclusiones de mayor salinidad no son las de

mayor temperatura y no puede establecerse una correlación clara entre ambos parámetros.

No se han identificado procesos de estrangulamiento y es posible que la dispersión de datos de temperatura pueda deberse a la mezcla de dos fluidos de diferente salinidad. Esta interpretación puede ser válida para esta muestra (brecha hidráulica) pero no podemos hacerla extensiva a otras con textura diferente.

7.4.2 Texturas masivas

Muestra Az20: Las inclusiones de esta muestra nos dan valores de temperatura entre 125 y 200°C con un predominio de los valores más altos. Observamos una distribución unimodal de las salinidades con predominio de los valores comprendidos entre 1 y 4 wt% NaCl eq. No existe ninguna correlación entre salinidad y temperatura.

Muestra T1: Predominan los valores de temperatura en el rango de 170 a 190 °C y los de salinidad entre 0 y 6 wt % NaCl eq. Las distribuciones de temperatura y salinidad son unimodales pero observamos mucha dispersión de los puntos en el diagrama salinidad-temperatura.

Para esta muestra y en base a los estudios petrográficos consideramos que esta dispersión puede deberse en parte a reequilibrio o estrangulamiento de algunas inclusiones fluidas. Solo evidenciamos la presencia de un fluido. El promedio de temperaturas es más alto que para otras muestras. T1 es una muestra que se forma en los primeros estadios del depósito y por lo tanto estos valores más elevados de temperatura son concordantes con la textura.

7.4.3 Texturas de reemplazo

Muestra T6: En el histograma de temperaturas observamos una dispersión considerable de los valores que van de 125 a 205°C con máximos en 135-140°C, 175-180°C y 190-195°C. El geotermómetro isotópico calcita-cuarzo (Capítulo 8) aplicado a esta muestra nos da valores de temperatura de 140-150°C. Consideramos por tanto que estos valores son los más probables para

la temperatura de homogeneización y que los valores más altos y la dispersión de temperatura deben relacionarse con procesos de estrangulamiento o reequilibrio de las inclusiones.

Por lo que respecta a salinidades esta muestra presenta únicamente inclusiones con baja salinidad (entre 0 y 4 wt% NaCl eq.) que nos sugieren la presencia de un único fluido. El diagrama salinidad-temperatura no permite establecer ninguna correlación entre ambos parámetros. En esta muestra mediante microsonda RAMAN se ha podido identificar cualitativamente la presencia de hidrocarburos.

Muestra T9: Las temperaturas obtenidas son muy variables, van de 120 a 200°C con predominio de valores intermedios y altos. Predominan las salinidades bajas (0 a 3 wt% NaCl eq.) pero al igual que para otras muestras se observa una cierta bimodalidad que puede estar indicando (no evidenciando) la presencia de dos fluidos. Las temperaturas más altas se correlacionan a su vez muy puntualmente con salinidades más altas.

Muestra T7: Observamos una distribución unimodal de temperaturas no muy perfecta (máximo entre 130-165°C) y una distribución bimodal de salinidades con predominio valores entre 0 y 3 wt% NaCl eq. y algunas inclusiones con valores de salinidad entre 5 y 6 wt% NaCl eq. En el diagrama salinidad-temperatura se observa esta bimodalidad pero no existe correlación clara entre ambos parámetros. Ya que existen muy pocas inclusiones de alta salinidad no podemos confirmar la presencia de dos fluidos diferentes.

7.4.4 Texturas bandeadas

Muestra T33: El histograma de temperaturas muestra una distribución unimodal de tipo gaussiano con un máximo a 150°C. Para la salinidad registramos un amplio rango (0 a 6 wt% NaCl eq.) con un predominio de los valores muy bajos y, de forma similar a la muestra T7, algunas inclusiones de mayor salinidad. En el diagrama salinidad-temperatura observamos que existe una importante dispersión, no es posible correlacionar

ambos parámetros de forma clara y no podemos confirmar la presencia de más de un fluido.

Muestra T34: La distribución de temperaturas es unimodal con un máximo a 180-190°C. Las inclusiones muestran una distribución amplia de salinidad con predominio de los valores entre 0 y 4 wt% NaCl eq. y en menor grado entre 5 y 7 wt% NaCl eq. No hay correlación clara entre temperatura y salinidad. Al igual que en T1 la temperatura es ligeramente más alta que el promedio. Mediante RAMAN se ha podido identificar la presencia de hidrocarburos.

7.4.5 Ritmita de fluorita

Muestra Az7: El principal problema de esta muestra es que se han podido identificar y medir pocas inclusiones primarias. Predominan las inclusiones con temperaturas próximas a los 140-145°C pero también se midieron temperaturas próximas a 160°C y en menor cantidad temperaturas de casi 200°C. En esta muestra predominan los valores bajos de salinidad pero la dispersión es muy acentuada y podría deberse a que se realizaron mediciones de diferentes bandas. Existe una dispersión importante de los resultados en un diagrama salinidad-temperatura, pero podemos imaginar dos subgrupos de inclusiones relacionados con los dos grupos de bandas alternas (fluorita blanca-fluorita negra) características de la muestra.

7.4.6 Conjunto de muestras

Por lo que respecta a la distribución de temperaturas (Figura 7.5a), las muestras T6, T9, T3 son parecidas ya que en los respectivos histogramas podemos observar una dispersión importante de los datos. Las muestras Az20, T33, T34, T7 presentan una distribución unimodal de temperaturas pero los máximos de cada una de ellas es diferente (180°C, 150°C, 190°C, 140°C respectivamente).

En relación a la distribución de salinidad de las inclusiones (Figura 7.5b), las muestras T6 y Az20 presentan un histograma unimodal, las muestras T3, T7, T9 y T33 una distribución que podemos

considerar bimodal y las muestras T1, Az7 y T34 presentan una dispersión importante de los datos, un predominio de valores bajos y distribuciones no gaussianas de la salinidad.

Observando los histogramas de salinidad y temperatura obtenidos utilizando todas las muestras observamos que existe una dispersión considerable de los datos. Las temperaturas de homogeneización dan valores comprendidos entre 125° C y 210°C y los de salinidad entre 0 y 8 wt% NaCl eq. En el caso de las temperaturas podemos considerar cierta bimodalidad con máximos a 140-150°C y 180-190°C.

El histograma de salinidad del conjunto de muestras presenta una distribución unimodal con un máximo importante en los valores bajos (0-2 wt% NaCl eq.). En este caso no existe ninguna correlación entre los valores de temperatura y salinidad.

No se evidencian diferencias de salinidad o temperatura según si las muestras son superficiales o proceden de núcleos de barrenación (Figura 7.7). Tampoco se han observado diferencias importantes en los valores microtermométricos de las dos generaciones (F1a y F1b) de fluorita temprana o F1 (Figura 7.6).

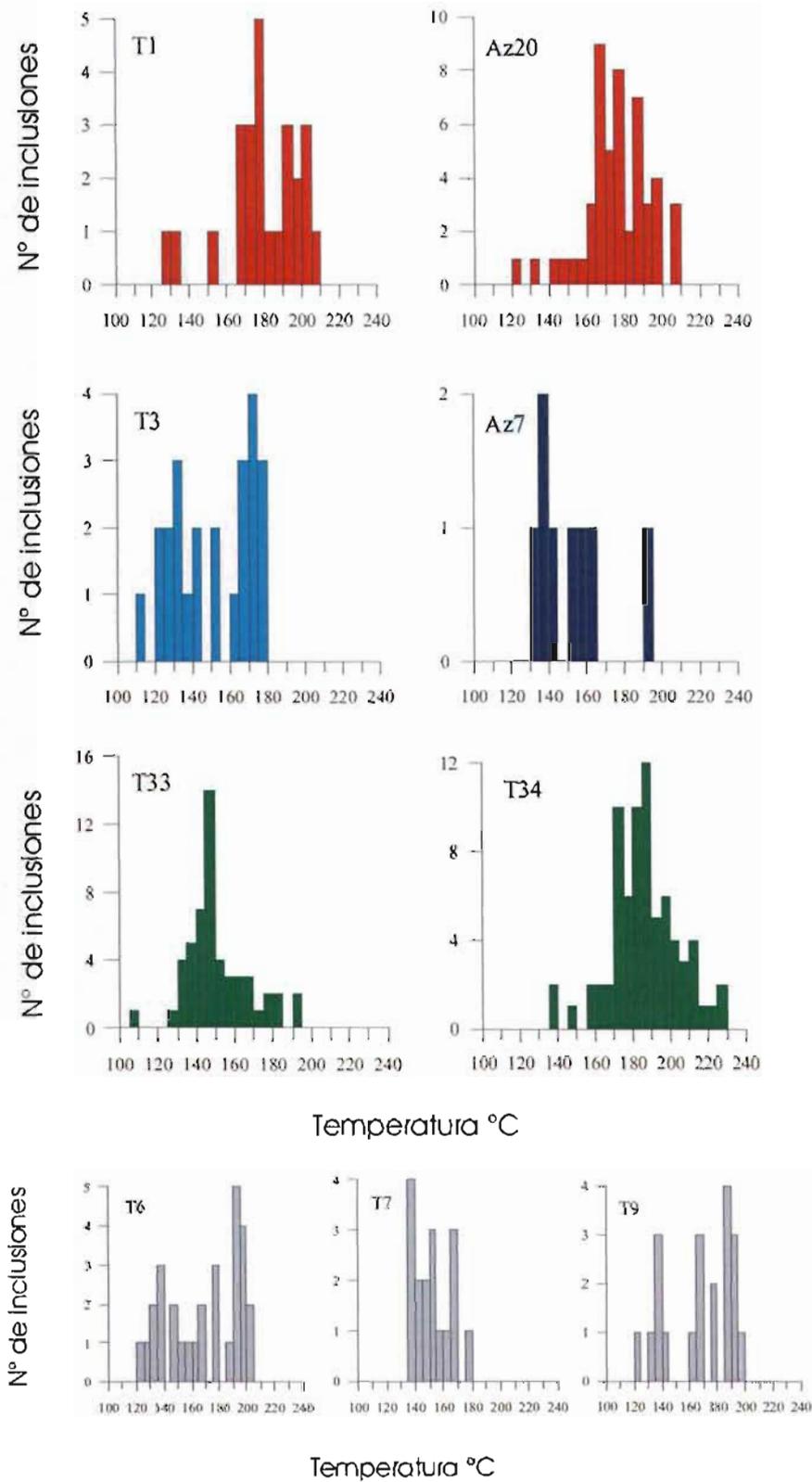


Figura 7.3. Histogramas de distribución de la temperatura de homogeneización para las inclusiones medidas en fluorita de las muestras de la mina La Azul. T1 y Az20: fluorita masiva. Az7: ritmita, T3: brecha hidrotermal. T33 y T34: bandeadas, T6, T7 y T9: fluorita asociada a reemplazo de carbonato.

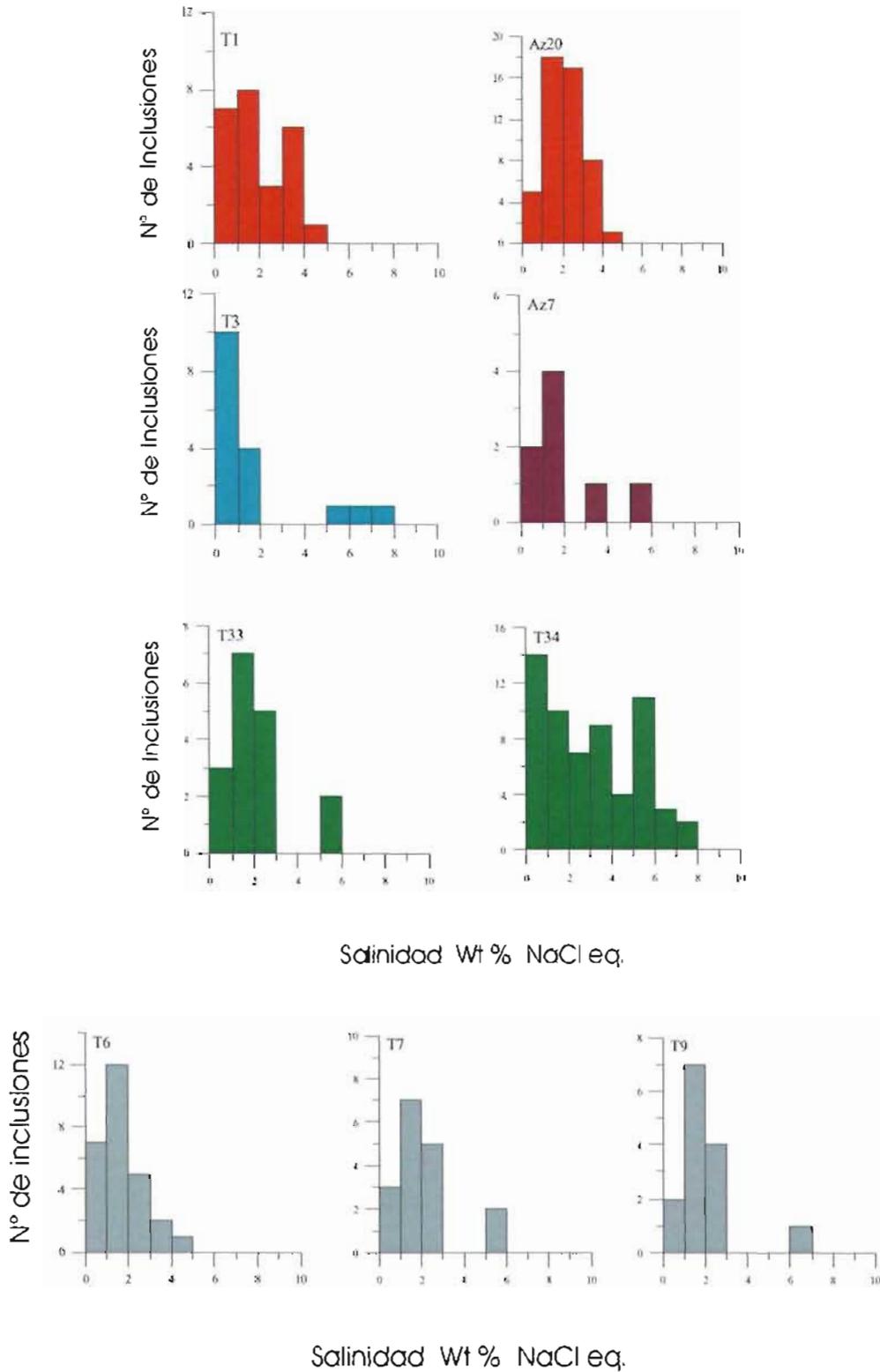


Figura 7.4. Histogramas de distribución de salinidad (wt% NaCl eq.) para las inclusiones de fluorita medidas en muestras de la mina La Azul. T1 y Az20: fluorita masiva. Az7: rimita, T3: brecha hidrotermal. T33 y T34: bandeadas, T6, T7 y T9: fluorita asociada a reemplazo de carbonato.

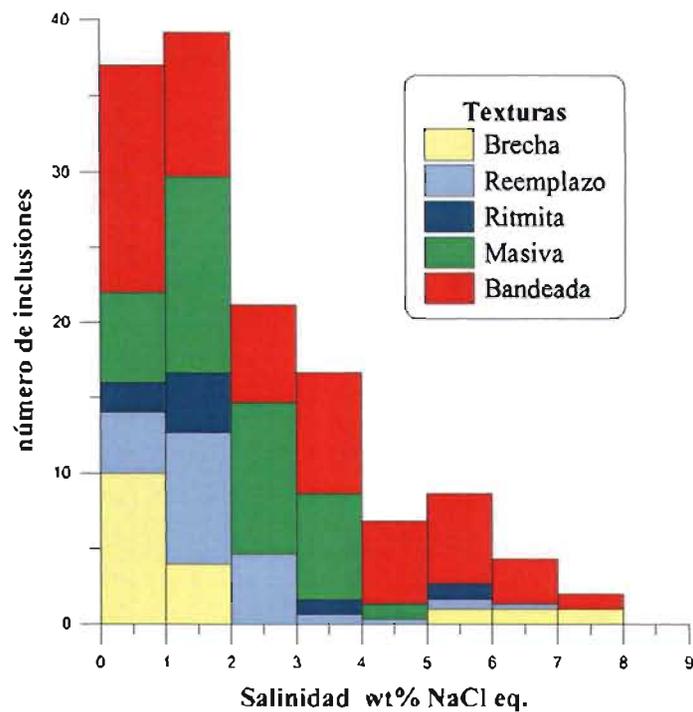
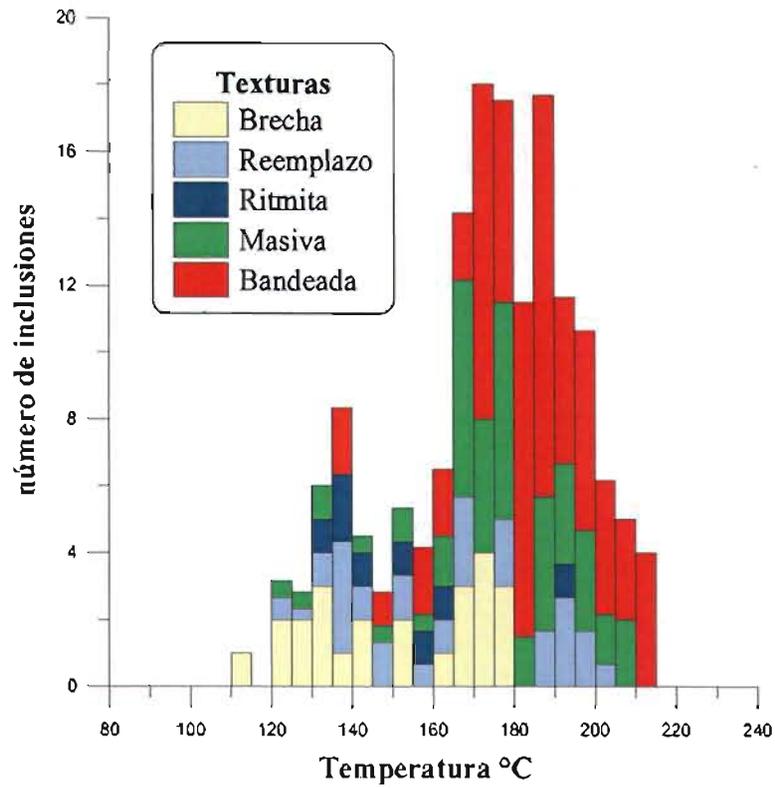


Figura 7.5. Distribución de temperatura (a) y salinidad (b) para las inclusiones medidas en muestras con diferentes texturas de fluorita de la mina La Azul.

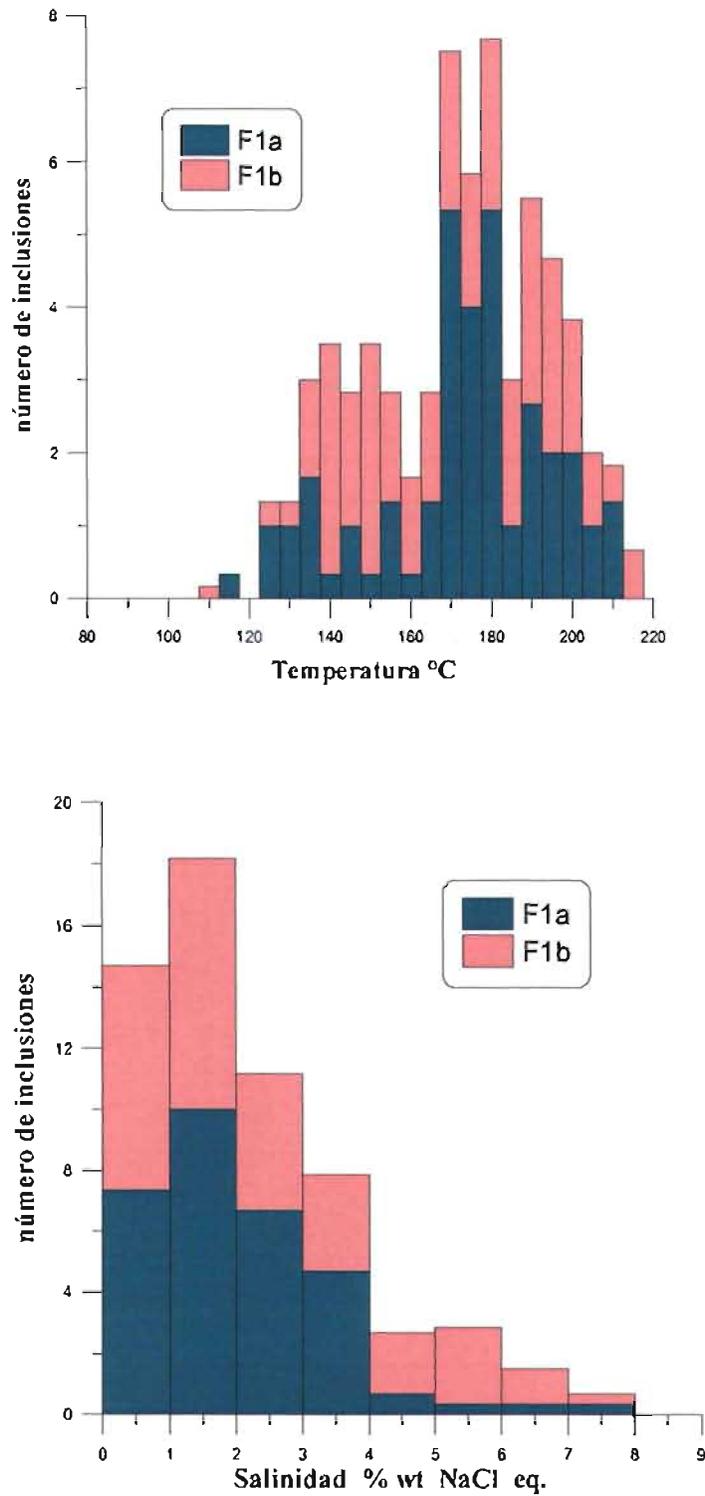


Figura 7.6. Distribución de temperatura (a) y salinidad (b) para las inclusiones medidas en muestras de dos generaciones F1a y F1b de fluorita temprana o F1 de la mina La Azul.

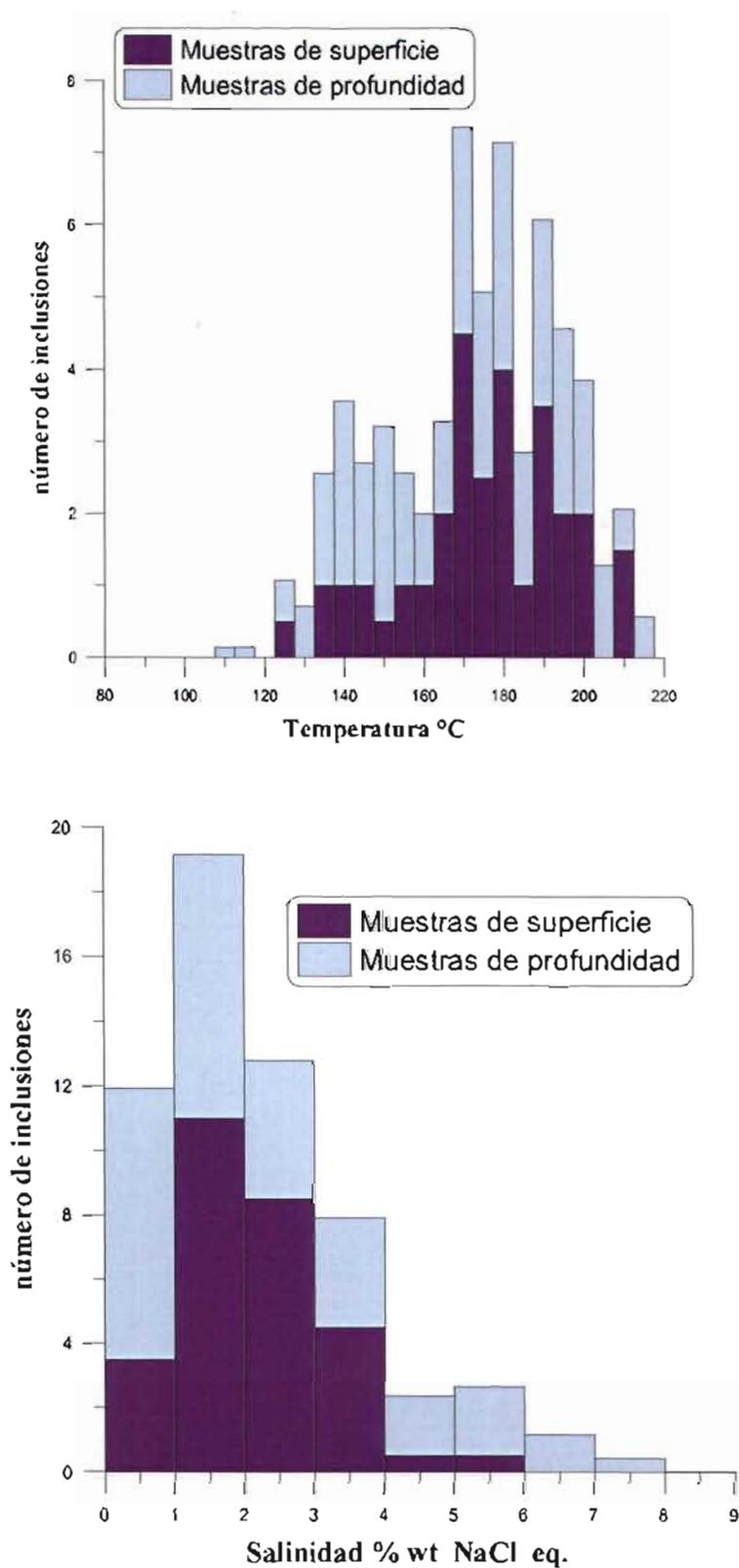


Figura 7.7. Distribución de temperatura (a) y salinidad (b) para las inclusiones medidas en muestras superficiales y muestras procedentes de núcleos de barrenación de la mina La Azul.

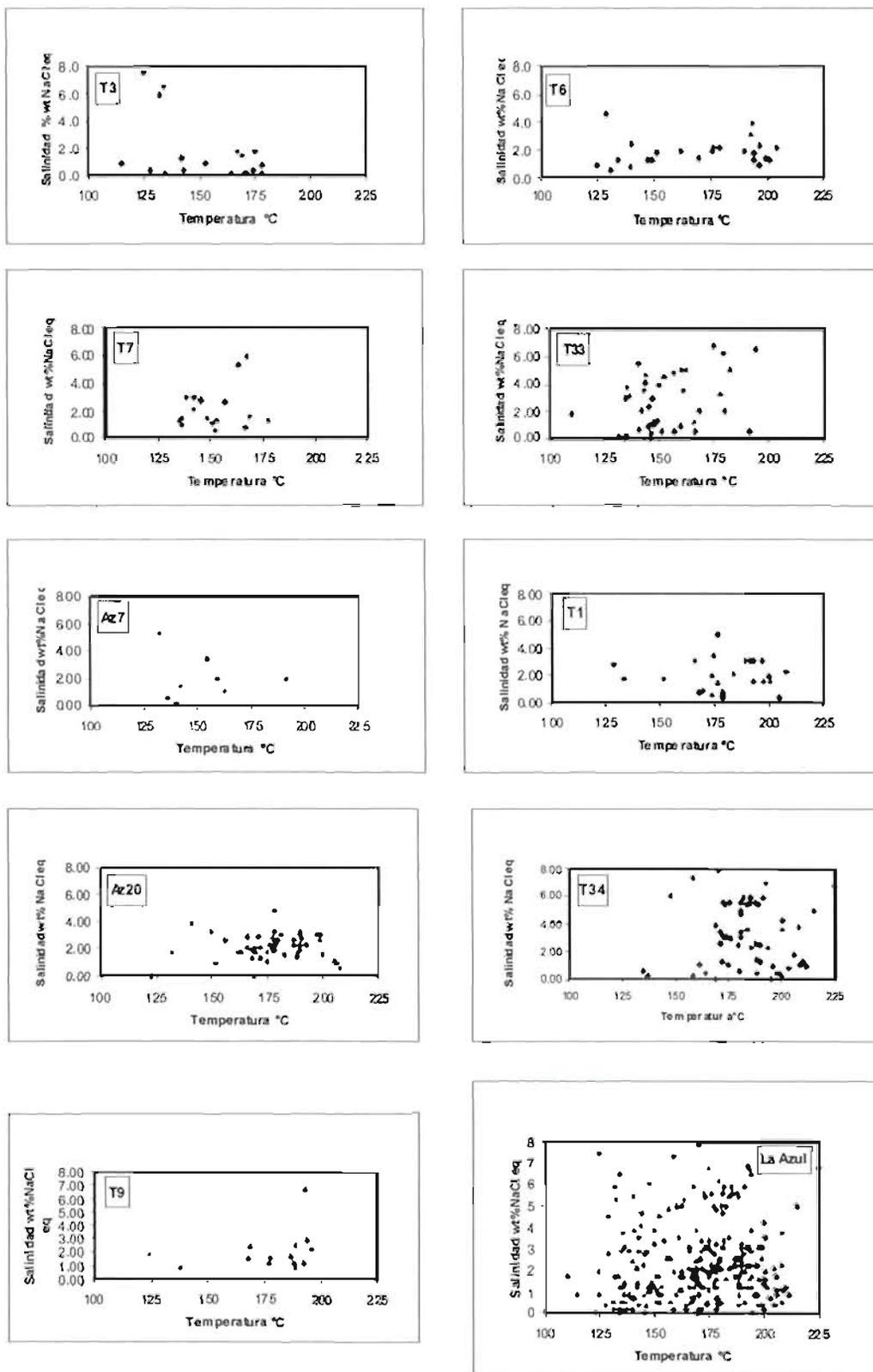


Figura 7.8. Distribución de salinidad respecto temperatura para las inclusiones medidas en muestras de fluorita de la mina La Azul.

7.5. Distribución de temperatura y salinidad en la calcita de la mina La Azul

Muchas de las inclusiones fluidas observadas en calcita son de pequeño tamaño (<10µm) Mediante microsonda Raman y de forma muy cualitativa se ha determinado que las inclusiones en calcita son pobres en gases y puntualmente ricas en hidrocarburos.

El histograma de temperatura (Figura 7.10) de las inclusiones en calcita de la mina La Azul muestra una dispersión menor que los histogramas de la fluorita. La distribución de temperaturas de la muestra Az22 (bandas alternas de calcita blanca y calcita oscura) es unimodal con un máximo próximo a los 130-140°C y puntualmente algunas inclusiones con una temperatura

ligeramente superior (aproximadamente 160°C). Mediante el microscopio de luz ultravioleta (UV) se observó que algunas de estas inclusiones contienen hidrocarburos.

En el caso de la calcita de la muestra T3 (brecha hidráulica), que se caracteriza por presentar inclusiones de menor tamaño que Az22, obtenemos una distribución bimodal de temperaturas, con máximos a 150°C y 170°C muy similar a la que se ha obtenido para la fluorita lo cual nos hace pensar que esta bimodalidad refleja la existencia de dos generaciones ya que se reproduce de forma muy similar en los dos minerales.

Aplicando la fórmula de Hall et al. (1988), en los casos que hemos podido medir la temperatura de fusión del hielo (T_{hielo}), obtenemos salinidades

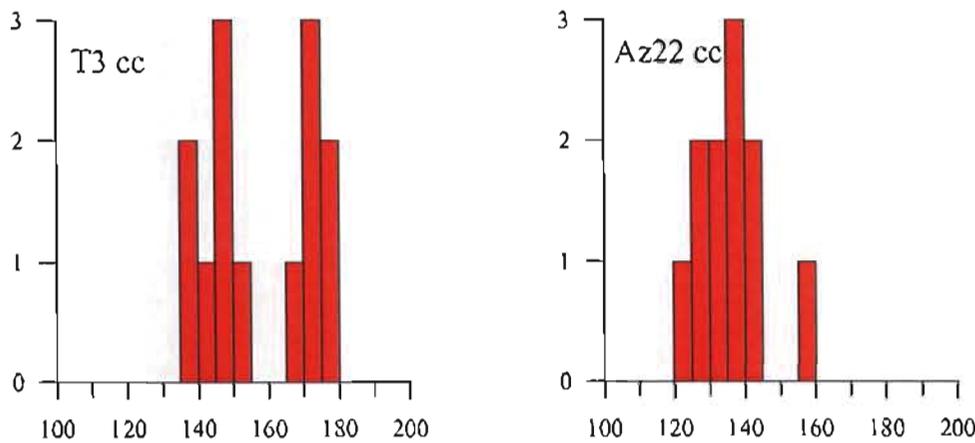


Figura 7.9. Histogramas de distribución de la temperatura de homogeneización para las inclusiones fluidas medidas en calcita (T3 y Az22) de la mina La Azul.

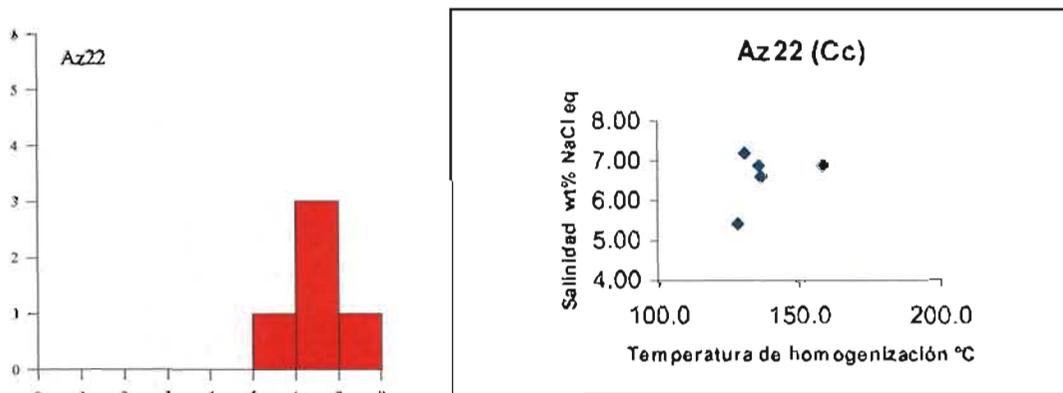


Figura 7.10. Histogramas de distribución de salinidad para las inclusiones fluidas medidas en calcita (Az22) de la mina La Azul.

entre 5 y 7 wt% NaCl Eq. (Figura 7.10). Ya que los datos de salinidad son escasos podemos sugerir dos hipótesis para interpretarlos: a) la calcita se formó a partir de un fluido con salinidades más elevadas, b) las inclusiones fluidas presentes en calcita no son suficientes para que los resultados sean representativos del rango real de salinidad, el cual podría ser similar al de la fluorita.

7.6. Discusión de resultados

En función de la localización de las muestras y con fines comparativos consideré dos agrupaciones de inclusiones fluidas en fluorita temprana. La primera corresponde a las muestras superficiales (muestras Az) y la segunda corresponde a las muestras extraídas de núcleos de barrenación (muestras T). Para el primer grupo los valores de la temperatura de homogeneización se sitúan entre 125 y 200°C y para las muestras T entre 110 y 215°C por lo que se puede concluir que no existen diferencias importantes entre ambos grupos ni una variación importante con la profundidad.

Dado que se trata siempre de yacimientos de baja profundidad (datos texturales y de geología de campo) no es necesario aplicar correcciones por presión y podemos considerar que la temperatura de homogeneización es comparable a la temperatura de formación o atrapamiento.

Algunas inclusiones pueden contener CO₂ en una proporción (2-3%) que no influye demasiado en los cálculos microtermométricos. Solo en algunas muestras se ha podido identificar la presencia de clatratos (hidratos de metano) y medir su temperatura de homogeneización (-23 a +10°C).

De todo lo mencionado se deduce que los resultados microtermométricos de fluorita y calcita son bastante coherentes entre sí.

Los principales problemas que nos hemos encontrado al interpretar los resultados del estudio microtermométrico de inclusiones fluidas son dos. Primero explicar la dispersión de datos obtenidos para la temperatura de homogeneización en fluorita. Segundo esclarecer si la distribución

bimodal de temperatura que presentan algunas muestras corresponde a la presencia real de dos fluidos diferentes o debe asociarse a problemas de modificación de las inclusiones en una etapa posterior a su atrapamiento, en el proceso de medición (menos probable) o incluso de preparación de las muestras.

Queremos mencionar que a pesar de que no podemos asegurar que todas las inclusiones medidas sean primarias, en todas las muestras se han podido medir algunas inclusiones ubicadas en zonas de crecimiento, considerando este aspecto como el más fiable respecto a su origen primario.

La fluorita es un mineral que podemos encontrar frecuentemente en diferentes ambientes (diagenético, magmático, hidrotermal) y que ha sido sometido a un extensivo estudio en relación a sus inclusiones fluidas. Los trabajos experimentales demuestran que es un mineral que puede experimentar reequilibrio térmico a temperaturas poco elevadas (Bodnar y Bethke 1984; Rowan et al. 1985). Según Roedder y Howard (1988) el reequilibrio térmico sufrido por la fluorita puede ser la causa de la dispersión de datos que observamos en la microtermometría de algunas muestras. De manera muy genérica se ha comprobado que el reequilibrio depende de la morfología (mínima en inclusiones irregulares) y del tamaño de la inclusión (máxima en las inclusiones más pequeñas).

Diferentes autores han comprobado, por comparación de diferentes minerales, que existe una correlación positiva entre la cantidad de calor requerida para que se produzca una decrepitación de las inclusiones y la dureza del mineral (Turgarinov y Vernadsky 1970). Así, para minerales poco duros como la fluorita que han sido calentados por encima de su temperatura de atrapamiento, es probable que algunas de las inclusiones se hayan reequilibrado. Sin embargo, para que todas ellas hayan experimentado este proceso el sobrecalentamiento tendría que ser muy alto y siempre conservaríamos inclusiones que nos proporcionarían la verdadera temperatura de atrapamiento del mineral. En la fluorita es muy frecuente el estrangulamiento de algunas inclusiones según los planos de exfoliación del mineral y un incremento de temperatura (superior

a Th) puede hacerlas decrepitar parcialmente y darnos temperaturas de homogeneización demasiado altas.

En algunos de los histogramas de Th se observan dos máximos, uno a unos 180-190°C y otro a 140°-150°C. En algunas muestras (T6, T9) es difícil interpretar que existan dos generaciones de inclusiones con diferente temperatura y de acuerdo a los datos geotermométricos isotópicos (Capítulo 8) de calcita-cuarzo (140-150°C) y microtermométricos en calcita (140°-170°C) considero que las temperaturas más altas pueden relacionarse con una modificación asociada al calentamiento durante los análisis. Sin embargo para otras muestras como la T3 (brecha hidrotermal) creemos que esta dispersión es real y se relaciona a la presencia de fluidos con diferentes temperaturas y salinidades.

Dado que las mediciones microtermométricas en calcita dan valores de temperatura entre 140°C y 170°C, consideramos dicho rango de temperaturas como el más probable y el que predominó durante el proceso de mineralización. En casos dudosos interpreto que los valores más altos de temperatura se deben a procesos de reequilibrio y a un posible estrangulamiento de algunas inclusiones fluidas.

Por lo que se refiere a su salinidad no puede evidenciarse la presencia de más de un fluido ya que el histograma de salinidades de todas las muestras da una distribución unimodal con un máximo importante a salinidades bajas (1-3 wt% NaCl eq.). Se evidencia la presencia de dos fluidos de diferente salinidad únicamente en T3 y de forma menos evidente en las muestras T7, T9, T33 y Az7. En general no se observa correlación entre datos de temperatura y salinidad (ver Figura 7.8).

Dada la dispersión de los datos de salinidad versus temperatura no se ha podido establecer ninguna relación entre los datos de inclusiones y la profundidad o posición estratigráfica de la mineralización.

Si proyectamos (Figura 7.11) todas las temperaturas de homogeneización (Th) respecto a las de fusión del hielo (Tm) observamos que la dispersión es considerable para Th (110-200°C) y

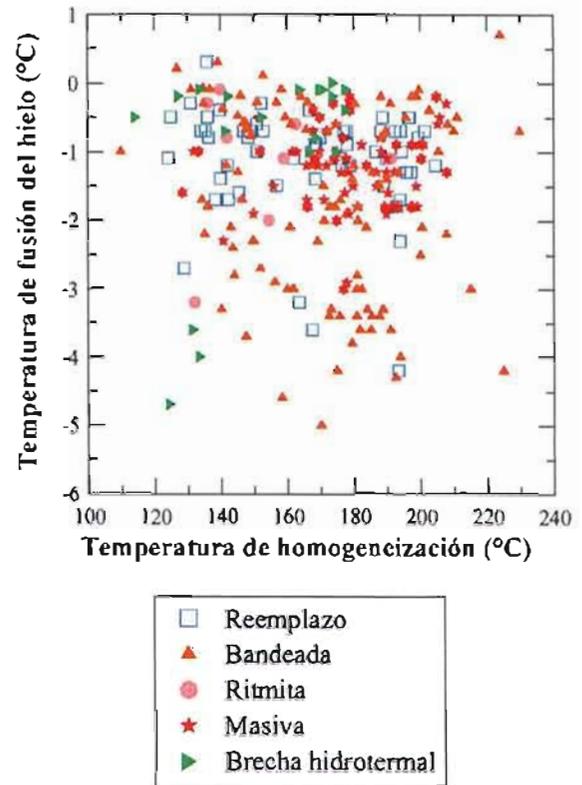


Figura 7.11. Diagrama de temperatura de fusión del hielo (T_f) respecto a temperatura de homogeneización, (T_h) para las inclusiones fluidas en fluorita con diferentes texturas de la mina La Azul.

menor para T_m (0 a -5°C). La dispersión mayor se observa para las muestras con textura bandeada y las que están asociadas al reemplazo del carbonto. Los valores más homogéneos son para las muestras masivas, que a su vez se caracterizan por presentar valores más altos de T_h y T_m . En el caso de la brecha hidrotermal se observa una bimodalidad ya que los valores se proyectan en dos grupos.

Con el fin de determinar qué procesos físicos modificaron a los fluidos mineralizantes se ha utilizado un diagrama en que se proyecta la temperatura de homogeneización respecto a la salinidad y se indica que evolución seguiría un fluido teórico al producirse diferentes fenómenos (Wilkinson 2001, Figura 7.12). Podemos comparar este diagrama con los datos obtenidos para las muestras del distrito minero de Taxco

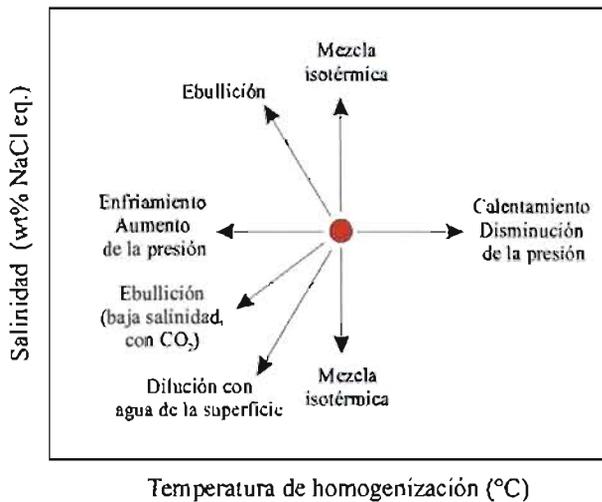


Figura 7.12. Evolución del fluido en un diagrama de temperatura de homogeneización ($^{\circ}\text{C}$) – salinidad (wt% NaCl eq.). Modificado de Wilkinson (2001).

(Figura 7.6). Debemos mencionar que la interpretación en base al mismo será válida siempre que no existan problemas de reequilibrio térmico o mezcla de datos de inclusiones de diferentes tipos, aspecto que no podemos asegurar para todas las muestras analizadas. Las conclusiones de la comparación son:

1. Comparando el diagrama teórico con el del conjunto de muestras no podemos determinar la posible existencia de ningún proceso ya que la dispersión de datos es muy grande.
2. Para la muestra T3 podemos considerar que los posibles procesos son: a) mezcla isotérmica, y b) cambios de temperatura y/o de presión.
3. Para la muestra T6 solo podemos considerar un calentamiento-enfriamiento y/o cambios de presión.
4. Para la muestra T7 podemos considerar procesos de: a) mezcla isotérmica o b) un calentamiento-enfriamiento y/o cambios de presión.
5. Para la muestra T33 podemos considerar los mismos procesos que en T7 pero con mayor claridad.

6. Para T1 solo podemos considerar un calentamiento-enfriamiento y/o cambios de presión.
7. Para T7 existen poco datos para hacer una comparación fiable.
8. En Az20 al igual que en T6 y T1 solo podemos considerar un calentamiento-enfriamiento y/o cambios de presión.
9. En T34 a) un calentamiento-enfriamiento y/o cambios de presión y b) una mezcla.
10. Finalmente en T9 a) un calentamiento-enfriamiento y/o cambios de presión.

En la figura 7.13 se han proyectado datos bibliográficos (Wilkinson 2001) de temperatura y salinidad para diferentes tipos de depósitos. En este diagrama observamos que cada tipo de yacimiento mineral se caracteriza por un rango más o menos grande de estos dos parámetros microtermométricos, que nos están informando en términos generales de cómo eran los fluidos asociados a la mineralización.

Los yacimientos de Taxco se aproximan al campo de los depósitos epitermales que son depósitos formados por fluidos meteóricos que han circulado a diferente profundidad por áreas de régimen frágil de la corteza donde existe un alto flujo de calor y una alta permeabilidad. Se forman a baja profundidad a partir de fluidos poco salinos y de temperatura baja-intermedia. Se considera que la temperatura de atrapamiento es similar a la de homogeneización. Los mecanismos de precipitación para estos depósitos son frecuentemente de dos tipos.

1. Mezcla de fluidos (“isothermal mixing”)
2. Ebullición o eferescencia.

En general podemos considerar que los procesos que experimentó en su evolución el fluido serían las variaciones de temperatura y presión y la mezcla con fluidos de temperatura similar (“isothermal mixing”). Considero poco probable la ebullición porque no he observado evidencias de este proceso en las inclusiones fluidas.

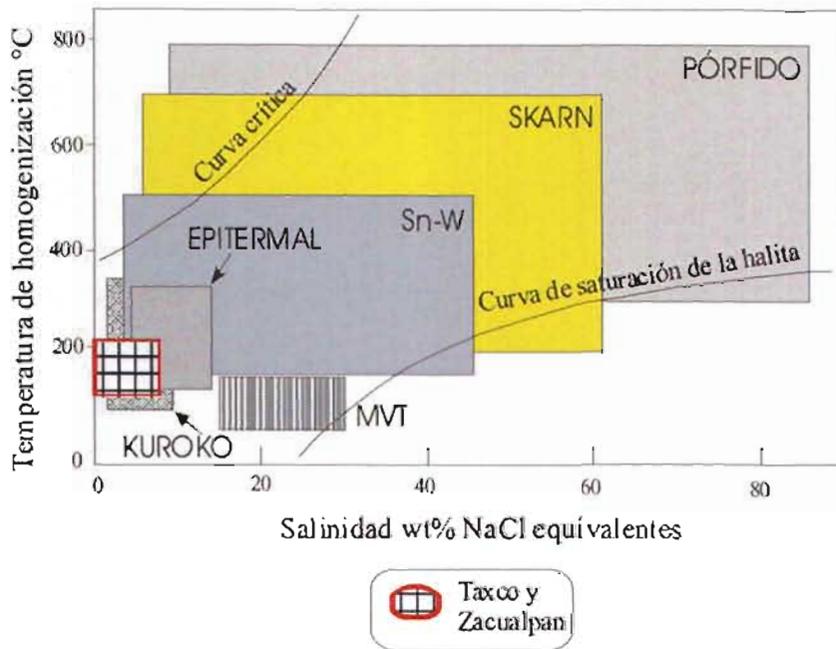


Figura 7.13. Tipos de depósitos según diagrama salinidad (wt%NaCl eq.) – temperatura (°C), modificado de Wilkinson (2001).

Únicamente el proceso de mezcla isotérmica se ha podido identificar, aunque de forma deficiente, en algunas de las muestras analizadas.

A futuro se pretende realizar una caracterización más detallada de los componentes orgánicos de las muestras (tipos de compuesto, isótopos estables, cuantificación) y establecer su relación con el transporte y fijación del uranio.

Interpreto que la materia orgánica en fluorita se debe relacionar con la remobilización de la que existía en las series sedimentarias encajantes pero solo estudios más detallados de la composición e isotopía de estas inclusiones pueden probar esta hipótesis (Roedder et al. 1968).

7.7. Estudios microtermométricos de las inclusiones de las mineralizaciones de fluorita de Zacualpan y su comparación con los datos obtenidos en otros distritos mineros

De las dos láminas que se realizaron para mediciones microtermométricas del distrito Zacualpan solo pude identificar inclusiones primarias en la muestra Zal. La selección de las

inclusiones se hizo con los mismos criterios que para las del distrito minero de Taxco.

Para las mineralizaciones de Zacualpan se han identificado inclusiones primarias únicamente en fluorita.

Se trata siempre de inclusiones bifásicas de pequeño tamaño (<10µm) y formas subredondeadas con un alto grado de relleno (~0.8 a 0.9). En general predominan las inclusiones de origen secundario o pseudos-secundario y a menudo es difícil diferenciar las asociaciones.

En total se pudo medir la temperatura de homogeneización de ~30 inclusiones primarias en fluorita y se obtuvo para todas ellas un rango de valores homogéneo entre 170 y 200 °C (Figura 7.14). Existe poca dispersión de los datos y ninguna evidencia de reequilibrio térmico, lo cual puede estar relacionado entre otros aspectos con la naturaleza más uniforme (tamaño, forma) que presentan las inclusiones fluidas en la fluorita de Zacualpan.

La temperatura de fusión del hielo solo pudo ser medida de forma precisa en 10 inclusiones de fluorita y siempre nos da valores entre 0 y -1 °C.

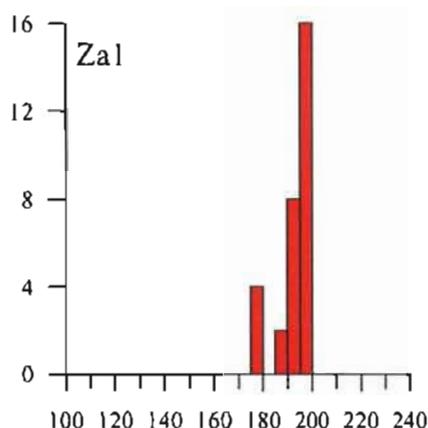


Figura 7.14. Temperatura de homogenización para las inclusiones fluidas medidas en fluorita (Zal) de la mina General Escobedo (Zacualpan).

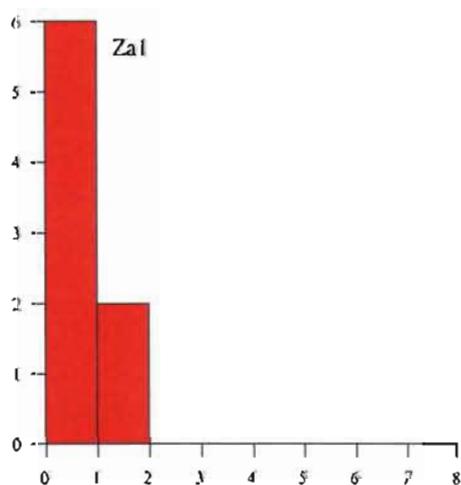


Figura 7.15. Salinidad de las inclusiones fluidas medidas en fluorita (Zal) de la mina General Escobedo (Zacualpan).

Aplicando la fórmula de Hall et al. (1988) a estos valores se determinan valores de salinidad muy bajos, que nunca llegan a un 2 wt% NaCl eq. (Figura 7.15).

En el caso de Zacualpan consideramos que la precipitación de fluorita se produjo de una forma simple por enfriamiento y en menor grado despresurización de la solución. No hay evidencias de mezcla de fluidos.

7.7.1 Comparación datos microtermométricos de Taxco-Zacualpan

Si comparamos los datos microtermométricos obtenidos para la fluorita de las mineralizaciones de Taxco con los obtenidos en la fluorita de Zacualpan observamos que para en estos últimos obtenemos valores más altos y homogéneos de temperatura de homogeneización y más bajos y homogéneos de salinidad. Este dato son concordantes con el origen hidrotermal que proponemos para la fluorita de este distrito minero, en el que los depósitos no pueden relacionarse directamente ni con el volcanismo terciario ni con el reemplazo de carbonato.

En el caso del distrito minero de Taxco obtenemos valores menos homogéneos de salinidad y temperatura aspecto que concuerda con otros datos (REE, texturas... etc.) que tenemos de estos depósitos y que en conjunto nos están indicando que es probable que los yacimientos de fluorita del distrito minero de Taxco se formaran a partir de un fluido: a) no totalmente homogéneo o b) formado por mezcla de fluidos diferentes. Para estos yacimientos debemos considerar una evolución más compleja y posiblemente más prolongada en el tiempo, que para los de Zacualpan.

7.7.2 Comparación de datos microtermométricos de los yacimientos de fluorita del Sur de México y otros yacimientos situados al norte de la faja volcánica mexicana.

En el distrito minero de las Cuevas Ruiz (1983) describe inclusiones fluidas con características muy similares a las de Taxco (tamaño, presencia de materia orgánica, etc). Sin embargo, dicho autor obtiene (ver detalles en Anexo C2) valores ligeramente más bajos y homogéneos para la temperatura (60-130°C) de homogeneización y la salinidad (0-3 wt % NaCl eq.). Levresse et al. (2003) reportan valores de salinidad superiores a 0.18 wt% NaCl eq. y temperaturas entre 60 y 110°C para la fluorita botroidal y la calcita tardías del denominado depósito "G" de las Cuevas.

Para el depósito de la Purísima situado al norte de México, Partida et al. (2002) definen tres

grupos de inclusiones: a) ricas en petróleo (L_1+V); b) acuosas (L_2+V) y c) ricas en líquidos inmiscibles (L_1+L_2+V); y reportan valores de salinidad de 5.7 a 18.3 wt% eq. y temperaturas de homogeneización de 75 a 155°C para las inclusiones acuosas que son las únicas de origen primario.

Para los depósitos de la Encantada-Buena Vista Partida et al. (2003), realizan un estudio detallado (microtermometría, espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia Raman, fluorescencia con luz ultravioleta y microscopía confocal) de los diferentes tipos de inclusiones fluidas y reportan valores de salinidad entre 7.8 y 15.4 wt% NaCl eq. y temperaturas de homogeneización entre 45 y 170°C.

En definitiva, los valores microtermométricos determinados en el Sur de México son similares a los descritos por diferentes autores (Ruiz 1983;

Levresse et al. 2003) para el distrito minero de Las Cuevas. En los otros distritos de fluorita del norte de México (Partida et al. 2003) se reportan en general valores de salinidad superiores. En el Anexo C se incluye una comparación más exhaustiva entre los depósitos de fluorita de Taxco y los de las Cuevas, por ser este el mayor distrito minero del país y por ser el único del que disponemos de datos de isótopos radiogénicos y de lantánidos.

Finalmente, si comparamos los datos microtermométricos obtenidos en los depósitos de fluorita del Sur de México y los de los depósitos denominados Mississippi Valley-type o MVT, observamos que las temperaturas son ligeramente más altas y las salinidades y la densidad del fluido mucho más bajas que las que se describen como características de este tipo de depósitos (ver detalles en Anexo C3).

7.8. Conclusiones

- En el distrito minero de Taxco predominan las inclusiones de unos 10-15 μm de tamaño. En Zacualpan son en general inferiores a 8 μm y muchas son de origen secundario.
- En ambos distritos predominan las inclusiones de forma redondeada o lenticular y bifásicas (líquido-vapor). En Taxco las inclusiones presentan una distribución irregular y grados de relleno que van de 0.65 a 0.9. En Zacualpan el grado de relleno observado es más alto (0.8 y 0.9).
- Todos los depósitos estudiados tienen valores bajos-intermedios de temperatura y valores muy bajos de salinidad.
- La microtermometría de más de 300 inclusiones fluidas en fluorita temprana (F1) y calcita de los yacimientos de fluorita de Taxco, determinó temperaturas de homogeneización entre 140-200°C y salinidades de 0 a 7 wt% NaCl eq. con predominio de los valores más bajos (< 3 wt% NaCl eq.). Las fluoritas más tardías (F2) de este distrito presentan temperaturas de homogeneización menores.
- La fluorita de Zacualpan presenta valores más altos de temperatura (hasta 200°C) y mínimos de salinidad (<2 wt% NaCl eq.).
- En Taxco la dispersión observada en los datos microtermométricos es importante. En general esta dispersión no se relaciona con estrangulamiento (stretching), ni reequilibrio térmico de las inclusiones y puede asociarse a la presencia de fluidos no homogéneos y puntualmente a procesos de mezcla de fluidos.
- En Zacualpan la dispersión observado para los datos de temperatura y salinidad es mínima y no existe ninguna evidencia de mezcla de fluidos.

CAPÍTULO 8. Geoquímica de isótopos estables

8.1. Introducción.....	141
8.2. Metodología.....	141
8.3. Isótopos estables en carbonatos.....	142
8.3.1. Introducción.....	142
8.3.2. Reservorio.....	142
8.3.3. Datos.....	142
8.3.4. Interpretación.....	143
8.4. Isótopos estables en silicatos.....	145
8.4.1. Introducción.....	145
8.4.2. Reservorios.....	145
8.4.3. Datos.....	145
8.4.4. Discusión.....	145
8.5. Análisis isotópicos del sulfato.....	146
8.6. Análisis isotópico de anfíboles de las rocas volcánicas.....	149
8.7. Geotermometría isotópica.....	149
8.8. Discusión: origen del fluido.....	151
8.9. Conclusiones.....	153

Índice de Figuras

Figura 8.1. Representación gráfica de los datos isotópicos de C y O en carbonatos de la mina La Azul.....	144
Figura 8.2. Valores isotópicos de azufre de los diferentes tipos de rocas y del agua oceánica.....	147
Figura 8.3. Representación esquemática de la relación isotópica sulfuro-sulfato.....	147
Figura 8.4. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los minerales con azufre en depósitos hidrotermales de origen diverso.....	148
Figura 8.5. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ para depósitos masivos de sulfuro asociados a volcanismo submarino.....	148
Figura 8.6. Valores de temperatura obtenidos utilizando los geotermómetros cuarzo-agua y calcita-agua.....	150
Figura 8.7. Valores del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido que posiblemente estuvo en equilibrio con el cuarzo y la calcita analizados.	151
Figura 8.8. Valores del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio con calcita y cuarzo a 150°C en La Azul.....	152

Índice de Tablas

Tabla 8.1. Valores isotópicos de C y O en carbonatos de la mina La Azul.....	143
Tabla 8.2. Datos isotópicos de oxígeno en silicatos de la mina La Azul.....	146
Tabla 8.3. Composición isotópica del S y O en barita de la mina La Azul.....	147
Tabla 8.4. Datos isotópicos (O e H) de los anfíboles de roca volcánicas de Taxco (Fm. Tenería).	149
Tabla 8.5. Geotermómetros isotópicos calcita-agua, cuarzo-agua, barita-agua y calcita-cuarzo.....	150

8.1. Introducción

En los últimos años los estudios detallados de isótopos estables se han convertido en una herramienta básica en los trabajos de caracterización de los depósitos minerales. A partir del estudio isotópico de C, H, O, y S podemos obtener información sobre el origen de los fluidos, la fuente de los elementos (magmática, cortical, orgánica), las temperaturas de equilibrio (geotermómetros isotópicos), los mecanismos de deposición (mezcla de fluidos, interacción con el encajante, etc) y otras condiciones físico-químicas. Ohmoto (1986) y Taylor (1987, 1997) han revisado la aplicación de los isótopos estables al estudio genético de los depósitos minerales.

Hasta la década de los 60 se creía que la mayoría de depósitos de minerales metálicos se formaban por procesos magmáticos y se clasificaron en función de su distancia al magma. Posteriormente se descubrió que hay depósitos formados por actividad bacteriana, por la acción de aguas meteóricas o marinas en circulación y que muchos de ellos se enriquecen en constituyentes por interacción con las rocas y con fluidos relacionados con procesos de diagénesis y metamorfismo. En la actualidad conocemos que los procesos de mezcla y la interacción de los fluidos con el encajante son importantes como mecanismos de deposición.

De esta forma y a diferencia de las ideas dominantes durante la primera mitad del siglo, en la actualidad se cree que muchos depósitos se formaron en ambientes cercanos a la superficie donde se produce una circulación importante de fluidos, metales, azufre, cloro y carbono. El agua es el componente fundamental de estos fluidos, pero existen diferentes tipos de agua según su origen (meteórica, magmática, marina, metamórfica, agua de formación) y los isótopos estables nos ayudan a determinar el tipo o tipos de agua que intervienen en la formación de un yacimiento y por tanto a descifrar como se formó.

Debe tenerse en cuenta que el estudio de los isótopos estables en yacimientos minerales no debe usarse como única herramienta para determinar la génesis de los mismos. A parte de

los datos isotópicos se requiere de datos mineralógicos (textura y paragénesis), elementos traza, composición de isótopos radiogénicos, inclusiones fluidas y obviamente estudios geológicos que nos permitan caracterizar la composición, estructura y textura de la roca encajante y su relación con el cuerpo mineralizado.

Las relaciones entre isótopos estables de una sustancia se refieren siempre a un estándar y se expresan en tanto por mil respecto al mismo:

$$\delta = (R_x - R_{\text{estándar}}) / (R_{\text{estándar}}) \cdot 10^3$$

Donde R_x y $R_{\text{estándar}}$ son la relación isotópica (por ejemplo $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ o $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) en la muestra y en el estándar respectivamente. También se define un parámetro α que se denomina factor de fraccionamiento, que es la división entre las relaciones isotópicas de un elemento en dos fases A y B:

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

Las diferencias isotópicas entre varias especies minerales permiten la utilización de los isótopos estables en geotermometría siempre que se usen pares minerales con fraccionamiento distinto y en equilibrio isotópico. Los aspectos a considerar en el estudio isotópico de un yacimiento mineral son:

- Condiciones físicas (temperatura y presión) de formación de los depósitos.
- Aspectos hidrogeológicos incluyendo el origen y composición de los fluidos y duración de la actividad hidrotermal.
- Mecanismos de transporte y deposición.

8.2. Metodología

Hay dos formas de determinar la composición isotópica de los fluidos asociados a una mineralización:

a) Análisis isotópicos de los minerales y cálculos de la composición de fluidos asumiendo que los minerales precipitaron en condiciones de equilibrio isotópico con dichos fluidos.

b) Mediciones directas de estos isótopos a partir de los fluidos atrapados en las inclusiones fluidas primarias de los minerales. En este caso los fluidos y gases de las rocas pueden extraerse por trituración (*crushing*) en un dispositivo adecuado.

Los datos de isótopos estables de las mineralizaciones de fluorita del sur de México se obtuvieron según el primer método, por lo que se intentó seleccionar minerales cuyas texturas nos permiten presuponer un equilibrio químico entre los mismos.

Disponemos de un total de 67 análisis de isótopos estables de muestras de la mina La Azul, distribuidos de la siguiente forma: 24 de O y C en carbonatos; 15 de O en silicatos, dos de O y D en anfíboles de rocas volcánicas de la Fm. Tenería (Taxco) y uno de O y S en barita. Para los análisis de O y C se seleccionaron tanto carbonatos sedimentarios (Fm. Morelos) como carbonatos hidrotermales procedentes de muestras de superficie (Az o A) y muestras procedentes de núcleos de barrenación (T).

La reproducibilidad de los resultados es de 0.2‰ para los datos de C, 0.2‰ para los de O y 0.5‰ para los de S.

8.3. Isótopos estables en carbonatos

8.3.1. Introducción

El carbono es un elemento muy abundante en la corteza terrestre y es el constituyente básico de los organismos vivos. Se presenta en forma reducida en compuestos orgánicos.

En forma oxidada el carbono lo encontramos en el CO₂, en los iones carbonato de las soluciones acuosas y en los carbonatos. En formas más reducidas se encuentra principalmente en los hidrocarburos y también como elemento nativo en el grafito y el diamante. El carbono tiene dos isótopos estables (¹²C y ¹³C) que son fraccionados por muchos procesos biológicos y geológicos. El estándar utilizado para los isótopos de C es el gas obtenido por la reacción de los belemnites cretácicos de la Pee Dee Formation (PDB) con ácido fosfórico al 100% a 25°C. La relación

¹³C/¹²C en dicho estándar es de 0.0112372. Dado que este estándar está completamente agotado se han definido nuevos estándares que siempre se refieren al PDB.

8.3.2. Reservorio

Para poder interpretar los datos isotópicos obtenidos, éstos deben ser comparados con los que se consideran característicos de los principales reservorios. El rango composicional del valor δ¹³C observado en la naturaleza es muy amplio [+20‰ en CO₂, a -90‰ en CH₄] y se ha comprobado que el mayor fraccionamiento se produce entre especies con diferente estado de oxidación. El rango del δ¹³C para las rocas corticales va de -5 a -40‰, para las rocas del manto se sitúa entre -5 y -10‰. Los compuestos orgánicos presentan valores entre -10 y -35‰ y el valor de δ¹³C atmosférico es aproximadamente -7‰ (Hoefs 1997).

En el agua marina (pH = 8.3) el CO₂ atmosférico se disuelve mayoritariamente como HCO₃⁻ que está enriquecido en ¹³C respecto al CO₂. Muchos carbonatos marinos, independientemente de su edad, presentan valores constantes de δ¹³C (0 a +4‰) próximos a los del agua marina, mientras que en aguas dulces los valores tienden a ser más negativos y variables (-2 a -10‰).

En sistemas hidrotermales los carbonatos presentan un amplio rango del δ¹³C. Debemos mencionar que el valor de δ¹³C en carbonatos hidrotermales es un parámetro complejo, pues depende de la temperatura, del pH y de la concentración total de carbono. De esta forma las variaciones pueden explicarse en base a las características fisicoquímicas del fluido y a diferentes procesos, como son la mezcla de agua con C de diferentes fuentes y los procesos cinéticos de fraccionamiento isotópico.

8.3.3. Datos

Disponemos de 24 análisis isotópicos de C y de O en carbonatos de la mineralización de fluorita La Azul (Tabla 8.1). Se muestrearon carbonatos hidrotermales asociados a las

mineralizaciones de fluorita y carbonatos sedimentarios del encajante en zonas próximas y distales de la mineralización.

Todos los datos isotópicos de carbonatos disponibles se han proyectado en la Figura 8.1 donde puede observarse que los carbonatos estudiados (hidrotermales y sedimentarios), se proyectan en los campos de las calcitas hidrotermales y de los carbonatos marinos respectivamente. En conjunto podemos considerar que existe poca dispersión de los datos. Para estas muestras se ha determinado los siguientes rangos composicionales respecto al SMOW: $\delta^{18}\text{O}$ entre 18.0 y 24.3‰ y $\delta^{13}\text{C}$ entre +0.4 y -9.6‰

Por lo que respecta a los valores de $\delta^{13}\text{C}$ podemos diferenciar dos conjuntos de valores:

a) valores cercanos a 0‰ (0.4‰ a -2‰) se observan en los carbonatos sedimentarios (principalmente calcita) de la Fm. Morelos

b) valores negativos (-2.2‰ a -9.6‰) con predominio de los valores próximos a -5‰ en carbonatos (calcita) hidrotermales.

8.3.4. Interpretación

El rango obtenido para el segundo grupo se aproxima al que se considera característico de los carbonatos hidrotermales (-6‰ a -9‰) (Hoefs 1997). En este tipo de sistemas el carbono reducido puede ser la fuente de carbono principalmente en los procesos de oxidación (superficie) e hidrólisis ($2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 +$

Muestra	Origen	Material	Comentarios	$\delta^{13}\text{C}$ VPDB	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW
T4a	Hidrotermal	Calcita	Impura. Pequeñas cantidades de fluorita	-5.7	19.63
T5a	Hidrotermal	Calcita blanca	No alteración	-2.2	18.06
T5b	Sedimentario	Calcita	No alteración	-0.6	21.87
T6a	Hidrotermal	Calcita	Impura. Pequeñas cantidades de óxidos y fluorita	-2.9	18.58
T6ap	Sedimentario	Calcita	No alteración	-0.4	23.20
T6ap2	Hidrotermal	Calcita	No alteración. Pura	-2.7	19.10
T7a	Hidrotermal	Calcita tardía	No alteración	-2.7	19.92
T7b	Hidrotermal	Calcita	Pura. Relleno de cavidades	-6.2	21.35
T9a	Hidrotermal	Calcita	Pura. Relleno de cavidades	-5.6	21.12
T9b	Hidrotermal	Calcita	No alteración	-5.0	19.38
T9	Hidrotermal	Calcita	No alteración. Pura	-5.4	20.50
T9	Hidrotermal	Calcita	No alteración. Pura	-5.9	22.70
T14a	Hidrotermal	Calcita transparente	No alteración	-4.9	19.74
T14b	Sedimentario	Clasto calcita	Pura. Brecha	-2.6	19.92
T20	Sedimentario	Calcita	No alteración. Pura	+0.4	23.60
T20	Sedimentario	Calcita + cuarzo	Impura	-1.5	21.20
T34	Hidrotermal	Calcita + fluorita	Impura	-4.6	24.30
Az22	Hidrotermal	Calcita	No alteración. Pura	-5.9	21.00
Az22a	Hidrotermal	Calcita	No alteración	-6.3	22.28
Az22b	Hidrotermal	Calcita	No alteración	-6.1	21.87
Az19	Hidrotermal	Calcita	Pura. No alteración	-5.7	22.70
Az19	Hidrotermal	Calcita	No alteración. Pura	-4.1	19.10
Az14	Hidrotermal	Calcita	No alteración. Pura	-5.6	23.50
Az9	Hidrotermal	Calcita	No alteración. Pura	-9.6	21.50

Tabla 8.1. Valores isotópicos de C y O en carbonatos de la mina La Azul.

CH₄). Sin embargo, pensamos que los carbonatos del encajante son la fuente principal de CO₂ de los fluidos tanto por disolución (condiciones superficiales) como por reacciones de decarbonatación.

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -6‰ y -3‰ pueden considerarse como hidrotermales con pequeñas variaciones por el fraccionamiento existente en el sistema CaCO₃ - CO₃²⁻ - HCO₃³⁻ - CO₂(g) (Taylor 1987).

El ligero incremento observado en el $\delta^{13}\text{C}$ de los carbonatos que rellenan cavidades y se formaron en los estadios más tardíos de la mineralización primaria puede deberse a: 1) decremento de la temperatura y/o 2) se incrementa la contribución del CO₂ de otras fuentes como puede ser la disolución de los carbonatos del encajante.

En la figura 8.1a los carbonatos medidos se proyectan en el mismo campo que los carbonatos de los depósitos de tipo MVT.

En la Figura 8.1b observamos que existen dos tendencias claramente diferenciadas:

- Para las muestras sedimentarias se observa una correlación lineal negativa entre los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y de $\delta^{18}\text{O}$.
- Para las calcitas hidrotermales observamos una tendencia más compleja. En primer término tenemos una disminución de $\delta^{13}\text{C}$ y un incremento de $\delta^{18}\text{O}$, y en segundo lugar un incremento simultáneo de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$.

Las tendencias pueden significar que hay al menos 3 procesos controlando la composición isotópica de los carbonatos:

- mezcla sedimentario + hidrotermal
- mezcla hidrotermal + orgánico
- cambios de temperatura.

El punto de intersección de las dos primeras tendencias corresponde a la temperatura más alta y al carbonato "más magmático".

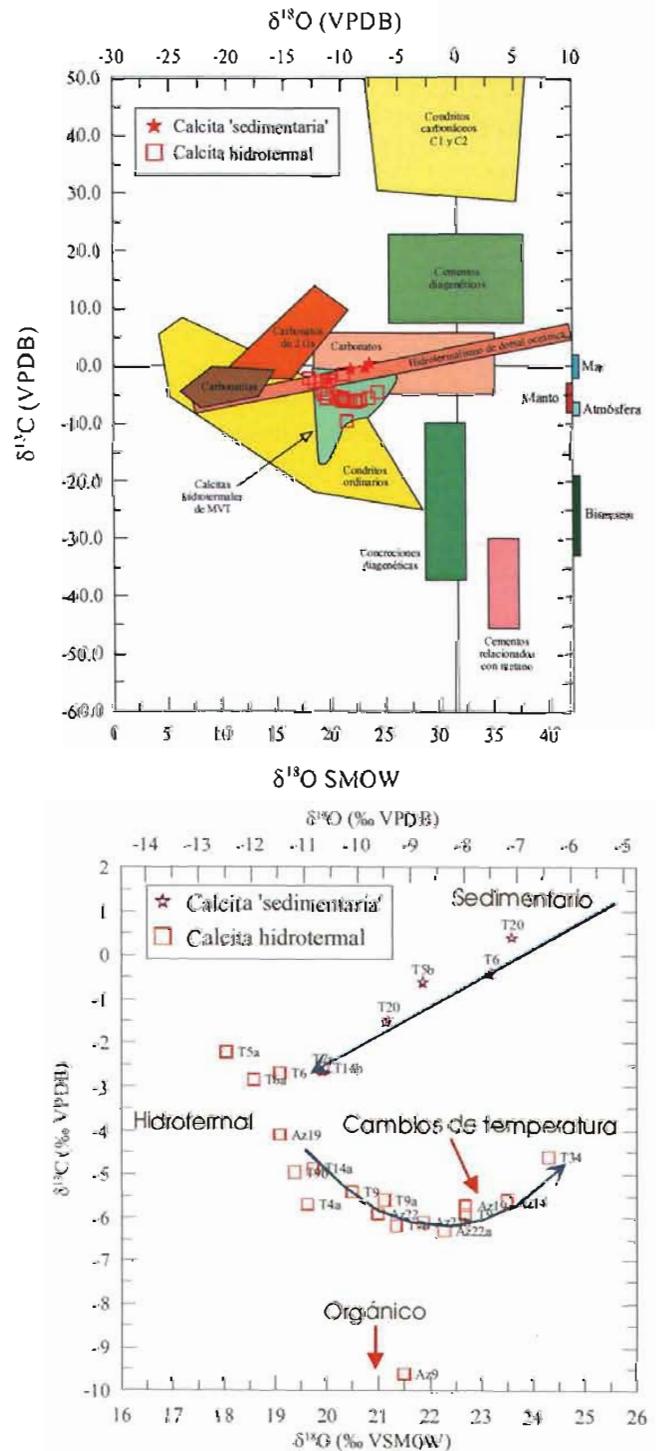


Figura 8.1. Representación gráfica de los datos isotópicos de C y O en carbonatos sedimentarios e hidrotermales de la mina La Azul. a) Rango completo de los valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$. (Hudson 1977; Baker y Fallick 1989; Stakes y O'Neil 1982 y Deines y Gold 1973). b) Ampliación de a.

8.4. Isótopos estables en silicatos

8.4.1. Introducción

Los isótopos de O e H son una potente herramienta para el estudio de procesos geológicos en los que interviene el agua.

El oxígeno tiene tres isótopos estables (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) siendo el primero y el último los más abundantes. El estándar más utilizado es el SMOW (Standard Mean Ocean Water). El hidrógeno tiene dos isótopos estables (^1H y D) y el estándar más utilizado es también el SMOW.

En casi todos los estadios de mineralización pueden precipitar minerales con oxígeno, mientras que los que contienen hidrógeno (biotita, clorita, sericita, caolinita, jarosita, alunita) son menos abundantes.

Algunos de los estudios isotópicos de oxígeno e hidrógeno más importantes fueron recopilados en un volumen especial de *Economic Geology* (vol. 69, n. 6, 1974) y han sido revisados por otros autores (Taylor 1987; Ohmoto 1986).

8.4.2. Reservorios

De una forma muy genérica se diferencian tres reservorios importantes para el oxígeno e hidrógeno (Hoefs 2003):

- 1) El manto: $\delta^{18}\text{O} \approx 6\text{‰} \pm 1\text{‰}$; $\delta\text{D} \approx -80\text{‰} \pm 5\text{‰}$.
- 2) La hidrosfera: $\delta^{18}\text{O} \approx 0\text{‰}$ a -50‰ ; $\delta\text{D} \approx 0\text{‰}$ a -450‰
- 3) Rocas sedimentarias químicas y biogénicas: $\delta^{18}\text{O} \approx 20\text{‰}$ a 40‰ ; $\delta\text{D} \approx 30\text{‰}$ a -40‰

Para interpretar los resultados de los isótopos de oxígeno e hidrógeno, debemos recordar que la composición isotópica de los minerales depende siempre de la de los fluidos con que se equilibraron.

Los fluidos hidrotermales pueden tener diferentes orígenes y diferentes variedades de agua pueden intervenir en la formación de un depósito (meteórica, agua oceánica, agua connata, o metamórfica y magmática).

El hidrógeno es un componente minoritario de muchas rocas y en los procesos de interacción agua roca, exceptuando relaciones fluido/roca muy bajas, su composición isotópica es muy sensible a la composición isotópica de H del agua. Esto determina que en general, el hidrógeno (a pesar de tener el máximo fraccionamiento) tenga más limitaciones en su aplicabilidad que el oxígeno.

8.4.3. Datos

En el caso de los yacimientos de fluorita estudiados, las únicas fases con hidrógeno (caolinita, sericita) son más tardías que la mineralización principal de fluorita y no se encuentran nunca totalmente puras. En relación a estas consideraciones se han realizado únicamente análisis isotópicos de oxígeno de los silicatos.

Disponemos de 13 análisis de oxígeno en cristales de cuarzo asociados a la mineralización y 2 análisis del cuarzo del encajante volcánico afectado por la circulación de los fluidos asociados a la mineralización (A12 y Az50). El rango composicional del $\delta^{18}\text{O}$ es más amplio (12.3‰ a 24.5‰) en el cuarzo que en los carbonatos (18.1‰ a 24.3‰). Debemos tener en cuenta que el fraccionamiento isotópico del oxígeno es más acusado a bajas temperaturas ($< 50^\circ\text{C}$) y mínimo a alta temperatura ($> 800^\circ\text{C}$) y depende también en gran medida de la naturaleza de los enlaces químicos de los minerales que están precipitando. Los valores más bajos del $\delta^{18}\text{O}$ corresponden a los análisis de riolitas alteradas (muestras A12 y Az50) que no conservan la composición original.

8.4.4. Discusión

Los datos de la Tabla 8.2 sugieren una afinidad cortical para las rocas volcánicas del encajante y una mezcla de aguas de diferentes orígenes (agua meteórica + agua magmática o metamórfica) para generar el fluido mineralizante.

Por otra parte no se observan variaciones importantes del $\delta^{18}\text{O}$ del cuarzo asociado a la

Análisis	Muestra	Mineral	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ SMOW	%SiO ₂
F-21	A11	Q	15.0	97
F-22	Az34	Q+F	18.5	50
F-23	A13	Q+F	18.0	13
F-24	Az1	Q+F	18.0	11
F-25	Az13	Q+F	16.5	25.5
F-26	Az16	Q+F	19.5	24
F-27	Az19	Q+F	23.5	10.5
F-28	Az2	Q+F	24.5	10
F-29	Az3	Q+F	20.0	5
F-30	Az35	Q+F	17.5	4
F-31	Az4	Q+F	19.5	23
F-32	Az51	Q+F	20.9	45
F-33	T2	Q+F	18.1	34
F-36	A12	Q+Caolinita	15.5	98
F-37	Az50	Q	12.3	100

Tabla 8.2. Datos isotópicos de oxígeno en silicatos de la mina La Azul referidos al SMOW. Q = cuarzo, F = fluorita. El %SiO₂ ha sido calculado a partir del gas extraído durante la fluorinación.

mineralización, lo que nos induce a pensar que dicho fluido mantuvo una composición isotópica estable durante todo el proceso de mineralización.

La disminución de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ muestran también el papel del agua meteórica en los procesos de mineralización. El agua atmosférica pobre en $\delta^{18}\text{O}$ reacciona con la roca encajante de forma que disminuye $\delta^{18}\text{O}$ el de la misma.

8.5. Análisis isotópicos del sulfato

El azufre tiene cuatro isótopos estables (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S y ^{36}S). En general se mide la relación isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ por ser estos dos isótopos los más abundantes. Como estándar se usa el meteorito del Cañón del Diablo, con una relación $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ de $1/22.22 = 0.0450$ (Jensen y Nakai 1962). Para interpretar los datos isotópicos de azufre se consideran básicamente dos reservorios:

- Manto terrestre: se considera bastante homogéneo en lo que se refiere a la composición isotópica de azufre ($\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰} \pm 0.5\text{‰}$).
- Agua marina: en el mar el azufre se encuentra como sulfatos, con un valor promedio de $\delta^{34}\text{S}$ de 20‰.

El contenido promedio de azufre de las rocas sedimentarias (5000 ppm) es superior al de las rocas magmáticas y metamórficas de alto grado (200 ppm), esto nos induce a pensar que existe un reciclaje importante de este elemento y que el azufre marino puede tener un papel importante en la génesis de diferentes tipos de depósitos.

Dado que los cristales de sulfuros (pirita, marcasita) que se han encontrado en las mineralizaciones de fluorita estudiadas son muy pequeños, la medición del $\delta^{34}\text{S}$ se ha realizado únicamente en cristales de barita (BaSO_4).

Se considera que el valor de $\delta^{34}\text{S}$ de un sulfato refleja directamente las proporciones y los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos acuosos (SO_4^{2-}) disueltos,

ya que no se produce un fraccionamiento importante durante su precipitación.

Muestra	$\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$
Az49	9.8	4.2

Tabla 8.3. Composición isotópica del S y O en barita de la mina La Azul.

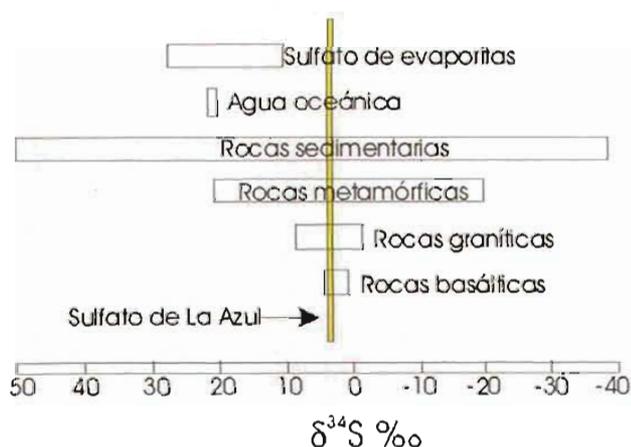
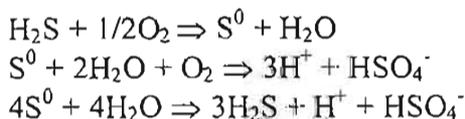
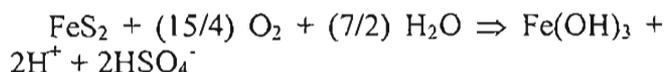


Figura 8.2. Valores isotópicos de azufre de los diferentes tipos de rocas y del agua oceánica (Hoefs 1997).

Observamos que el valor de $\delta^{34}\text{S}$ de la barita (Tabla 8.3) es bastante bajo para ser de origen marino (Figura 8.2), lo que nos permite suponer que dicho sulfato se formó por oxidación de H_2S o de sulfuros. En sistemas hidrotermales subaéreos la oxidación de H_2S por parte de aguas subterráneas ricas en oxígeno determina la formación de aguas ácidas ($\text{pH} \approx 2\text{-}3$) ricas en sulfato que pueden precipitar azufre según las siguientes reacciones:



En ambientes supergénicos la alteración de uno o varios sulfuros genera también aguas ácidas ricas en sulfato:



En estas reacciones los valores de $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato son casi idénticos a los de H_2S o de los sulfuros preexistentes (Figura 8.3, basada en Ohmoto y Goldhaber 1997). En base a esto los valores de $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato pueden explicarse si consideramos que se formó por oxidación de sulfuros (pirita) y por tanto el valor isotópico de la pirita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfuro}}$) debe ser muy próximo al de la barita ($\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfato}} \approx 4\text{‰}$).

Si se compara el valor isotópico del sulfato de La Azul con el rango de valores de diferentes tipos de rocas, se observará (Figura 8.2) que la barita tiene un $\delta^{34}\text{S}$ similar al de las rocas ígneas y muy diferente al de los sulfatos evaporíticos, lo que coincide con la interpretación dada anteriormente.

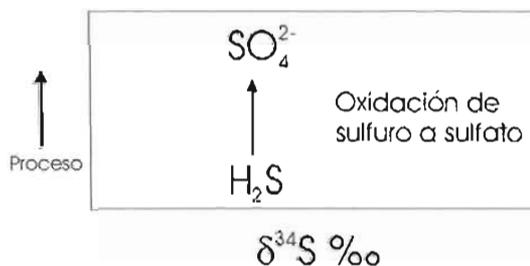


Figura 8.3. Representación esquemática de la relación isotópica sulfuro-sulfato (Ohmoto y Goldhaber 1997).

En la Figura 8.4 se han proyectado los valores promedio del $\delta^{34}\text{S}$ de los diferentes minerales con azufre (sulfuros, sulfatos) de algunos depósitos hidrotermales. En el caso estudiado de los depósitos de fluorita del distrito minero de Taxco hemos deducido un valor próximo a 4‰ para el $\delta^{34}\text{S}$ de la pirita por lo que nos encontramos cerca del campo del azufre magmático, más alejados del azufre de origen marino y sin relación con el sulfuro procedente de la reducción orgánica del azufre marino.

En ninguno de los ejemplos presentados en este diagrama se observan valores tan bajos del valor $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato como los obtenidos en la barita del distrito minero de Taxco. Por ejemplo, si comparamos nuestros datos con los de los depósitos de tipo Mississippi Valley observamos

que para la barita de estos depósitos se obtienen valores isotópicos próximos a los del sulfato marino y nunca del sulfuro magmático.

En la Figura 8.5 podemos observar que el valor obtenido para el $\delta^{34}\text{S}$ de la pirita es similar al que se observa por ejemplo en depósitos de sulfuros masivos asociados a volcanismo submarino.

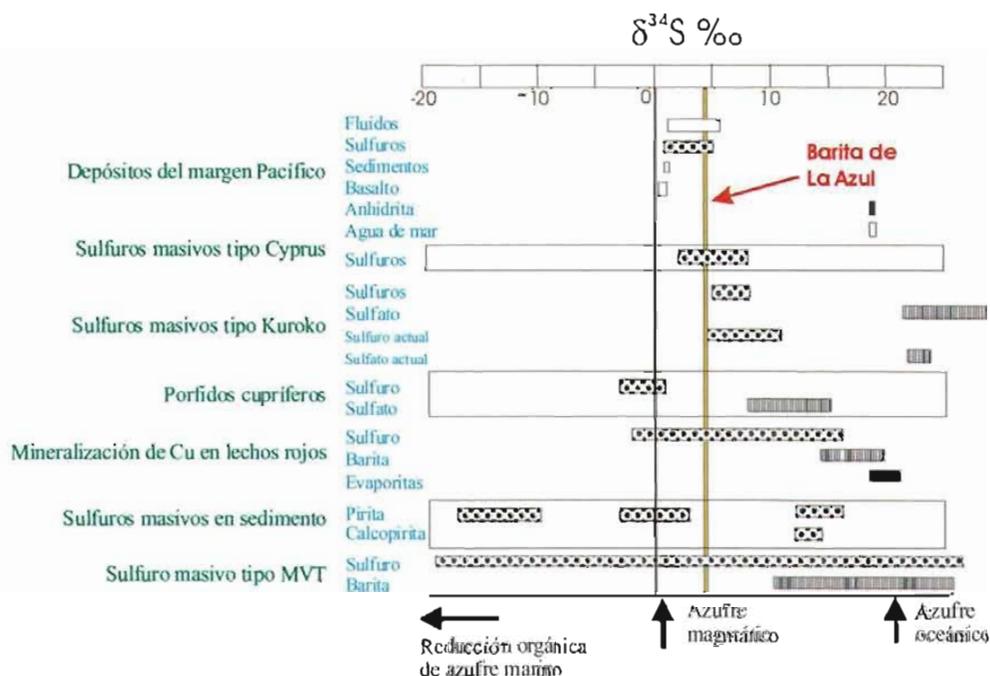


Figura 8.4. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los minerales con azufre en depósitos hidrotermales de origen diverso. Datos de Kerridge et al. (1983), Ohmoto y Rhe (1979), Halbach et al. (1989), Taylor et al (1987) y Eldridge et al. (1988).

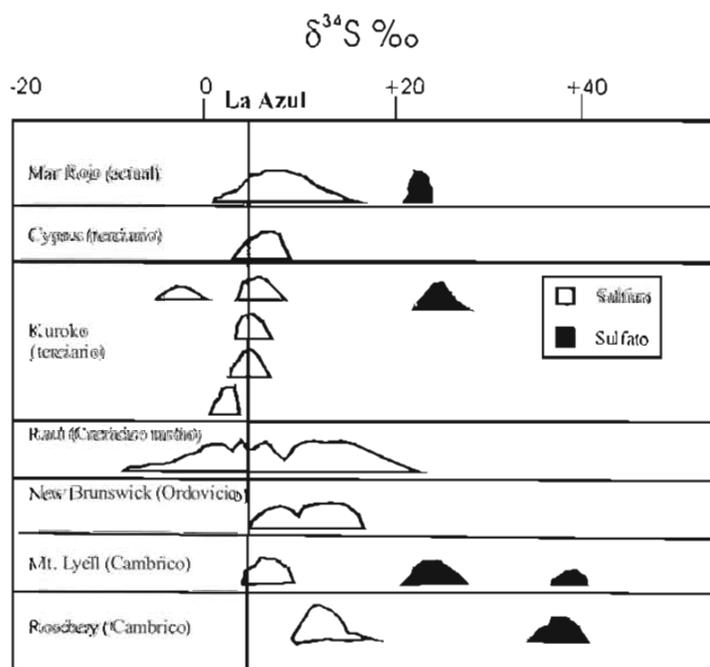


Figura 8.5. Valores de $\delta^{34}\text{S}$ para depósitos masivos de sulfuro asociados a volcanismo submarino. Solomon et al. (1969), Rye y Ohmoto (1974), Shanks y Bishoff (1975) y Ohmoto (1977).

8.6. Análisis isotópico de anfíboles de las rocas volcánicas

Se han realizado dos análisis isotópicos de H y O en concentrados puros de anfíbol de roca volcánica de naturaleza riolítica del distrito minero de Taxco. Las dos muestras son de la Fm. Tenería y fueron recolectadas en zonas alejadas de las mineralizaciones de fluorita. Sin embargo observamos que los valores obtenidos para estos anfíboles no son magmáticos, dado que la composición isotópica de oxígeno es mayor y la de hidrógeno inferior a la que se ha medido para los anfíboles magmáticos en sistemas volcánicos ($\delta^{18}\text{O} \approx 6 \text{‰}$; $\delta\text{D} \approx -60\text{‰}$; Taran et al. 1997). Consideramos que estos valores deben interpretarse como hidrotermales y nos están indicando que existió algún proceso de alteración de los mismos que incrementó su relación isotópica de oxígeno y disminuyó la de deuterio.

Muestra	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	δD (SMOW)
Taxcola	14.5	-95
Taxco2b	16.0	-106

Tabla 8.4. Datos isotópicos (O e H) de los anfíboles de roca volcánicas de Taxco (Fm. Tenería).

8.7. Geotermometría isotópica

La geotermometría de isótopos estables puede darnos la temperatura de la mineralización. Sin embargo, la imprecisión en la determinación isotópica de temperaturas es de un 15% y se debe a la incertidumbre de los factores de fraccionamiento y a los errores analíticos. El estudio de las inclusiones fluidas nos proporciona la temperatura mínima (Capítulo 7). En este caso la temperatura real se encontrará en la isocora definida a partir de la composición del fluido y las propiedades P-V-X. Para usar la geotermometría isotópica en los depósitos minerales deben cumplirse los siguientes requisitos:

1) Los factores de fraccionamiento están bien calibrados y son fuertemente dependientes de la temperatura.

2) Las especies minerales estaban en equilibrio isotópico en el momento de la deposición.

3) Se mantuvo la composición isotópica que los minerales tenían desde su formación.

Estos geotermómetros son fórmulas obtenidos en general a partir de datos experimentales de diferentes reacciones y procesos (síntesis, intercambio isotópico, precipitación, intercambio catiónico, mezcla...) y cuya fórmula general es:

$$1000 \ln \alpha \approx \delta_x - \delta_y = A + B (10^6/T^2) \quad (1)$$

En que x e y son dos fases con cierto fraccionamiento isotópico entre ellas y A y B son parámetros calculados experimentalmente.

Utilizando los geotermómetros isotópicos (Tabla 8.5) calcita-agua (O'Neil et al. 1969) y cuarzo-agua (Clayton et al. 1972, Matsuhisa et al. 1979) y tomando de la bibliografía (Cortés et al. 1997) la composición isotópica del agua meteórica actual ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -8\text{‰}$), se han obtenido valores de temperatura superficial (Figuras 8.6 y 8.7). Dado que las inclusiones fluidas nos indican temperaturas entre 150 y 200°C podemos imaginar que las aguas no eran únicamente meteóricas, que la precipitación no se produjo en equilibrio o bien que la composición isotópica del agua meteórica en el momento de la mineralización era diferente de la actual (condiciones paleoclimáticas).

Utilizando el geotermómetro barita-H₂O (Kusakabe y Robinson 1977, Tabla 8.5) y tomando de la bibliografía (Cortés et al. 1997) la composición isotópica del agua meteórica ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -8\text{‰}$) actual, se han obtenido valores de temperatura inferiores a 100°C. No tenemos datos microtermométricos de inclusiones fluidas en este mineral que nos permitan contrastar este dato.

Utilizando el geotermómetro calcita-cuarzo (Sharp y Kirschner 1994, Tabla 8.5) en la muestra Az19 donde estos dos minerales se presentan en equilibrio, obtenemos un valor aproximado de temperatura de 150°C que podemos considerar concordante con los valores de temperatura obtenidos del estudio microtermométrico (140-200°C) de inclusiones fluidas.

Par	Rango de Temperatura	Factor A	Factor B	Autor
<i>calcita-agua</i> $\Delta = \delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	0-700°C	-3.39	+2.78	O'Neil et al. (1969)
<i>cuarzo-agua</i> $\Delta = \delta^{18}\text{O}_{\text{Cuarzo}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	200-500°C	-3.40	+3.38	Clayton et al. (1972)
<i>cuarzo-agua</i> $\Delta = \delta^{18}\text{O}_{\text{Cuarzo}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	200-500°C	-3.31	+3.34	Matsuhisa et al. (1979)
<i>cuarzo-agua</i> $\Delta = \delta^{18}\text{O}_{\text{Cuarzo}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	180-550°C	-2.71	+3.306	Zhang et al (1989)
<i>barita-agua</i> $\Delta = \delta^{18}\text{O}_{\text{BaSO}_4} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	110-350°C	-5.3	+2.64	Kusakabe y Robinson (1977)
<i>calcita-cuarzo</i> $\Delta = \delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_2}$	100-700°C	0	+0.87	Sharp y Kirschner (1994)

Tabla 8.5. Geotermómetros isotópicos calcita-agua, cuarzo-agua, barita-agua y calcita-cuarzo. Los factores A y B se usan en la fórmula (1).

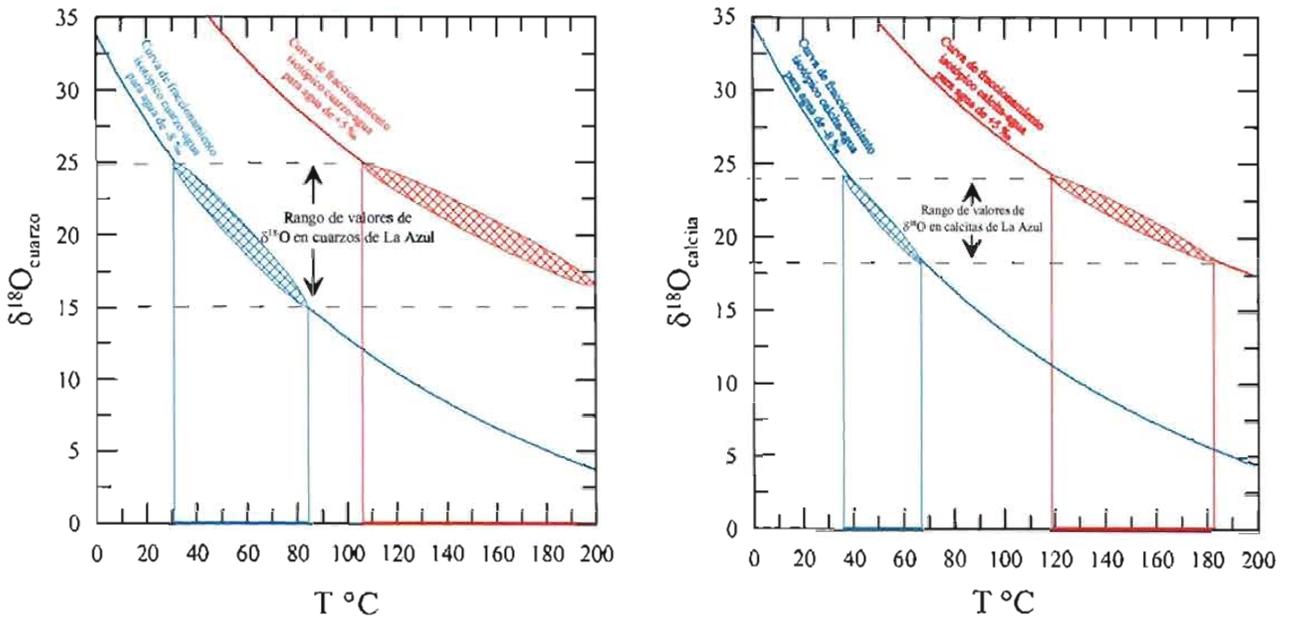


Figura 8.6. Valores de temperatura obtenidos utilizando los geotermómetros cuarzo-agua (Clayton et al. 1972 y Matsuhisa et al. 1979) y calcita-agua (O'Neil et al. 1969).

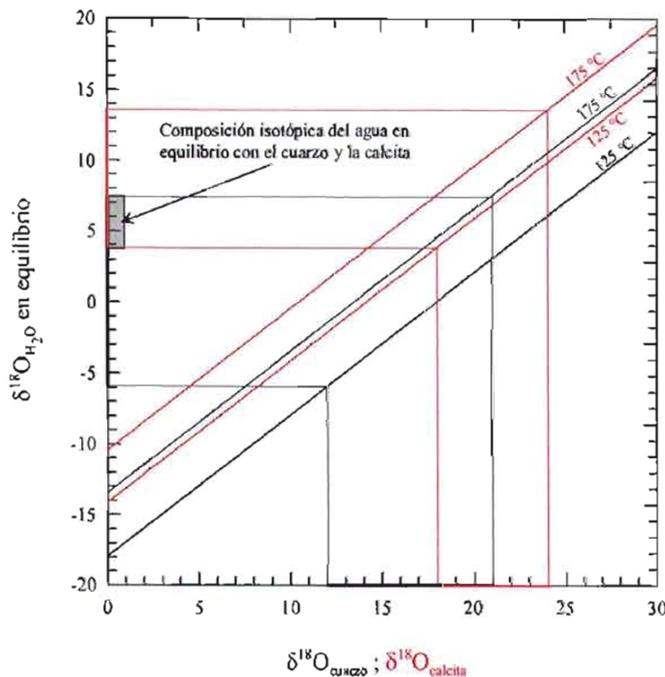


Figura 8.7. Valores del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido que posiblemente estuvo en equilibrio con el cuarzo y la calcita analizados. Valores calculados a partir de los geotermómetros cuarzo-agua (Clayton et al. 1972 y Matsuhisa et al. 1979) y calcita-agua (O'Neil et al. 1969). Se han tomado los valores de temperatura obtenidos de la microtermometría de inclusiones fluidas (125 a 175 °C).

8.8. Discusión: origen del fluido

La aplicación más importante de las relaciones D/H y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en el estudio de depósitos hidrotermales es como indicadores del origen y de la historia de los fluidos hidrotermales. En general se compara la composición isotópica de los fluidos con la que presentan las aguas naturales de diferentes orígenes: meteóricas, marinas, magmáticas, connatas, metamórficas y con los valores de las rocas del encajante no alteradas.

Un factor de error es el desconocimiento de como la geoquímica del fluido influye en los valores de fraccionamiento mineral-agua, ya que se ha visto que la salinidad modifica estos valores.

Las diferencias isotópicas observadas en estos depósitos se deben a: a) la composición isotópica inicial del encajante; b) la composición isotópica inicial del fluido hidrotermal; c) la relación fluido/roca (átomos O/H intercambiados) y d) la temperatura de equilibrio que determina el fraccionamiento entre la roca y el agua. En

general se produce un equilibrio que da como resultado minerales hidrotermales con una composición diferente de ^{18}O . Las rocas alteradas están empobrecidas en ^{18}O . La interacción de aguas meteóricas empobrecidas con un encajante enriquecido produjo un enriquecimiento del fluido a costa del encajante ("positive O-shift").

Los análisis isotópicos de minerales permiten conocer la composición isotópica del fluido en equilibrio con los minerales analizados a una temperatura determinada (Fredman y O'Neil 1977; Kyser 1987). A baja temperatura el equilibrio no siempre se consigue y debemos tomar los valores obtenidos en estos casos con mucha precaución. Los problemas más importantes en este caso se deben básicamente al desconocimiento de la T de deposición y de los factores de fraccionamiento mineral-agua. Tampoco se conocen en detalle los efectos de la composición geoquímica del fluido en los factores de fraccionamiento.

Los fluidos mineralizantes pueden tener diferentes orígenes. Siendo los más importantes:

a) agua marina; b) meteórica; c) magmática; cada una de las cuales presenta una composición isotópica característica.

Si en los geotermómetros calcita-agua, cuarzo-agua y barita-agua introducimos los valores de temperatura obtenidos del estudio microtermométrico de inclusiones fluidas (rango 125 a 175°C) y consideramos los valores máximos y mínimos del $\delta^{18}\text{O}$ del cuarzo ($\delta^{18}\text{O}$ entre 12 y 20‰) y de los carbonatos ($\delta^{18}\text{O}$ entre 18 y 24‰) podemos obtener el rango del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio con dichos minerales (Figura 8.6 y 8.7). La composición del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio con cuarzo nos da entre -6‰ y +7‰ (Figura 8.6). El fluido en equilibrio con la calcita tendría una composición de $\delta^{18}\text{O}$ entre +4‰ a +14‰ (Figura 8.6) y el que precipitó en equilibrio con la barita un $\delta^{18}\text{O}$ entre -3.8‰ y +3.3‰ (no mostrado en la Figura 8.6). De esta forma y considerando que los tres minerales se formaron en equilibrio isotópico

con el fluido, el valor del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido que los precipitó estaría próximo a 3-4‰ (Figura 8.7).

Podemos considerar que un fluido con dicha composición isotópica se puede formar por mezcla entre agua meteórica ($\delta^{18}\text{O} \approx -8‰$) enriquecida en $\delta^{18}\text{O}$ por interacción agua-roca o por mezcla con agua magmática ($\delta^{18}\text{O} \approx +6‰$).

En los depósitos minerales las relaciones $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y D/H se utilizan conjuntamente como indicadores del origen y de la historia de los fluidos mineralizantes. Con esta idea se han proyectado los datos en el diagrama O/D de la Figura 8.8 donde se observa que el fluido en equilibrio con cuarzo y calcita pudo generarse efectivamente por mezcla entre una agua magmática y una de origen meteórico. Sin embargo, dado que no disponemos de datos de D no podemos acotar totalmente el campo de interacción entre estas aguas.

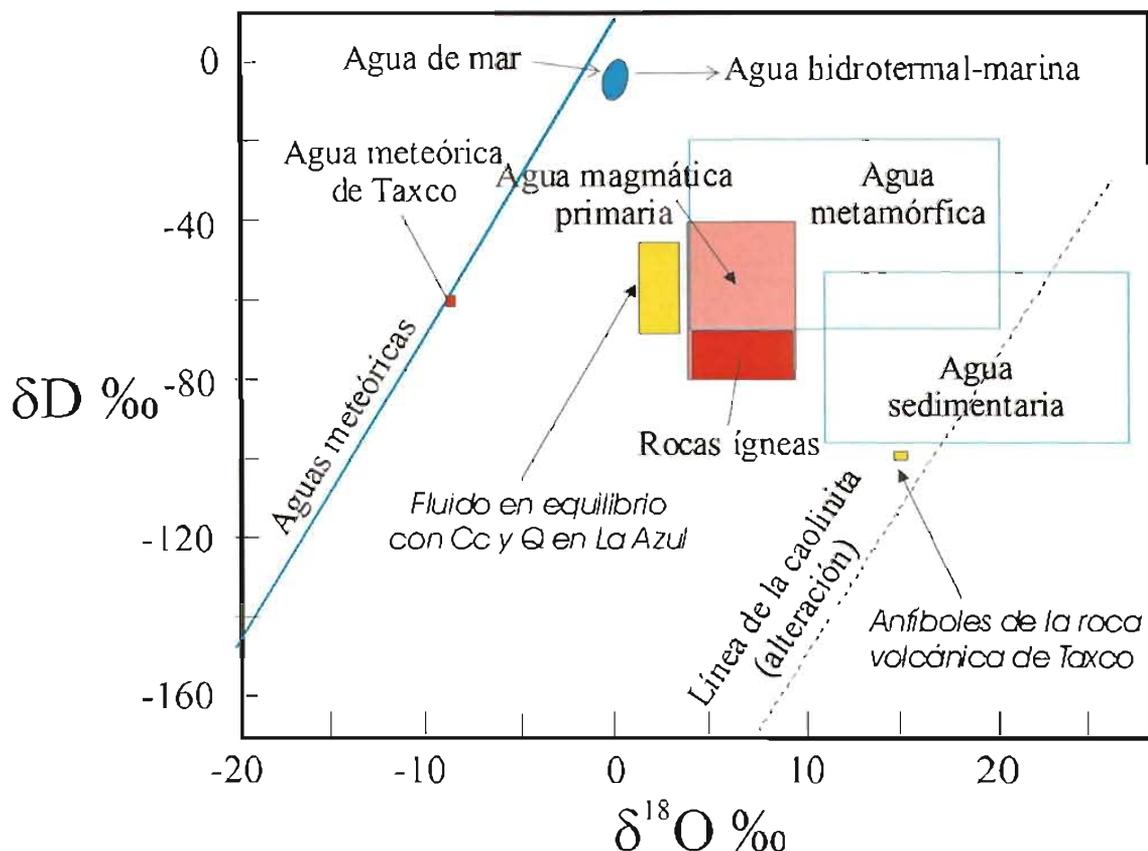


Figura 8.8. Valores del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en equilibrio con calcita y cuarzo a 150°C en La Azul.

8.9. Conclusiones

- En base a los datos isotópicos de oxígeno y carbono, los carbonatos estudiados –hidrotermales y sedimentarios–, se clasifican como calcitas hidrotermales y carbonatos marinos respectivamente.
- En conjunto los carbonatos presentan los siguientes rangos composicionales respecto al SMOW: $\delta^{18}\text{O}$ entre 18.0 y 24.3‰ y $\delta^{13}\text{C}$ entre +0.4 y -9.6‰. Estos rangos son similares a los que se reportan en la bibliografía para depósitos de tipo MVT.
- Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ próximos a 0‰ se observan en los carbonatos sedimentarios de la Fm. Morelos y los valores más negativos en carbonatos hidrotermales.
- Hay al menos 3 procesos controlando la composición isotópica de los carbonatos: a) mezcla sedimentario + hidrotermal; b) mezcla hidrotermal + orgánico; y c) cambios de temperatura.
- El rango composicional del $\delta^{18}\text{O}$ en silicatos es de 12.3‰ a 24.5‰.
- La interacción de aguas meteóricas con un encajante isotópicamente enriquecido produjo un enriquecimiento isotópico del fluido (“positive O-shift”).
- Por geotermometría isotópica obtenemos un valor aproximado de temperatura de 150°C en concordancia con los valores obtenidos del estudio microtermométrico (140-200°C) de inclusiones fluidas.
- La barita tiene un $\delta^{34}\text{S}$ similar al de las rocas ígneas y muy diferente al de los sulfatos evaporíticos.
- El valor del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido que precipitó cuarzo, calcita y barita (suponiendo equilibrio entre estas fases), estaría próximo a 3-4‰.
- Una mezcla de aguas de diferentes orígenes (agua meteórica + agua magmática o metamórfica) podría generar fluidos mineralizantes con las características isotópicas encontradas.

CAPÍTULO 9. Geoquímica de isótopos radiogénicos

9.1. Introducción.....	157
9.2. Método Rb/Sr.....	157
9.2.1. Rb/Sr del encajante de las mineralizaciones.....	157
9.2.2. Relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en carbonatos.....	158
9.2.3. El Sr en minerales hidrotermales.....	159
9.2.4. Discusión.....	160
9.3. Método Sm/Nd.....	162
9.3.1. Datos.....	163
9.3.2. Discusión.....	164
9.4. Método K-Ar.....	165
9.5. Conclusiones.....	167
9.5.1. Distrito minero de Taxco.....	167
9.5.2. Distrito minero de Zacualpan.....	167

Índice de Figuras

Figura 9.1. Curva de variación de la composición isotópica del Sr del agua de mar	159
Figura 9.2. Relación isotópica de Sr en función del tiempo, para las mineralizaciones y el encajante volcánico.....	161
Figura 9.3. Diagrama de mezcla de fluidos.....	162
Figura 9.4. Diagrama de isócrona Sm/Nd de las muestras de fluorita analizadas.....	164
Figura 9.5. Diagrama $\epsilon_{Nd} - {}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ para fluorita y encajante de Taxco y Zacualpan.....	165
Figura 9.6. Diagrama de mezcla de fluidos.....	165

Índice de Tablas

Tabla 9.1. Relaciones de Sr en carbonatos de la mina La Azul.....	158
Tabla 9.2. Relaciones de Sr y concentraciones de Sr y Rb de fluoritas de Taxco y de Zacualpan.....	160
Tabla 9.3. Relaciones isotópicas y concentraciones absolutas de Sm y Nd de fluoritas de Taxco y Zacualpan.....	163
Tabla 9.4. Dataciones K/Ar de diferentes muestras asociadas a las mineralizaciones de fluorita de Taxco.....	166

9.1. Introducción

Los isótopos radiogénicos se aplican principalmente en dos aspectos básicos del estudio de los yacimientos minerales:

a) Geocronología (K/Ar, Ar/Ar, U/Pb, Re/Os, Lu/Hf, Rb/Sr, Sm/Nd).

b) Caracterización geoquímica y origen de los fluidos (principalmente Rb/Sr, Sm/Nd, Pb/Pb).

El fraccionamiento isotópico de los elementos de número atómico igual o superior al potasio es muy pequeño en la mayoría de los procesos involucrados en la formación de depósitos minerales. Son por tanto muy útiles en la determinación de la fuente de algunos de los elementos formadores de minerales y como método de datación de la roca encajante o de la propia mineralización.

La radioactividad es una función del tiempo y de la constante de desintegración del elemento, pero no de otros factores como la temperatura, la presión, la concentración o las actividades químicas, a pesar de que se ha descubierto que algunos de estos efectos también existen. Un elemento como el Sr o el Nd es una mezcla del isótopo radiogénico y de otro/s que no lo son y la cantidad del primero lógicamente se incrementa a lo largo del tiempo. La relación entre los isótopos padre/hijo depende de la historia de la muestra, de su edad y de la cantidad inicial del isótopo padre, por lo que su determinación nos proporciona información sobre la naturaleza y origen de los fluidos asociados a las mineralizaciones.

9.2. Método Rb/Sr

El Rb es un elemento alcalino de gran radio iónico (1.6 Å) que no puede acomodarse en muchos minerales y que puede ser substituido por iones de menor tamaño como son el Na⁺ y el K⁺. Como elemento incompatible, el Rb es extraído del manto superior y acumulado en la corteza continental. Por comparación, el estroncio es un elemento alcalino-térreo solo ligeramente mayor al Ca (1.1 Å respecto 1.0 Å), que puede entrar de forma estable en la estructura de plagioclasas,

anfíboles, piroxenos, granates y en el caso que nos interesa, en fluorita.

Las relaciones isotópicas iniciales de Sr se han calculado a partir de los análisis de meteoritos y de su estudio se dedujo que la relación isotópica de Sr (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) más probable para el material planetario a partir del cual se diferenciaron la corteza y el manto terrestres (reservorio uniforme o UR) es 0.699. La relación actual del manto puede determinarse a partir de los análisis de xenolitos o de los basaltos y gabros de ambiente oceánico. Muchas de estas rocas presentan relaciones isotópicas entre 0.702 y 0.706 con un promedio de 0.704 (la dispersión indica que el manto seguramente no es homogéneo). Conociendo la edad de la roca y el contenido en Rb podemos determinar la relación inicial de Sr (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_{inicial}) por el método de la isócrona. Con este valor los yacimientos minerales asociados a intrusiones pueden ser inmediatamente relacionados con una fuente mantélica o crustal.

Si una roca intrusiva proviene directamente del manto la relación isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_{inicial}, corregida según su edad, se encuentra en el rango 0.700-0.704. Si esta roca magmática ha asimilado rocas corticales en su ascenso la relación ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr_{inicial} será mayor (hasta 0.750) y aún será más alta (0.750 a más de 1.0) si esta roca proviene de la fusión de rocas de la corteza.

9.2.1. Rb/Sr del encajante de las mineralizaciones

Los yacimientos de fluorita del distrito minero de Taxco se relacionan principalmente con carbonatos del Cretácico (Fm. Morelos) y rocas volcánicas del Terciario que presentan relaciones de estroncio de 0.705 a 0.707 (Morán-Zenteno et al. 1998).

En el caso del distrito Zacualpan los yacimientos de fluorita se encajan en rocas metamórficas de las cuales no se conoce bien ni la composición isotópica de Sr ni la edad. Solo tenemos información sobre las lavas (andesitas y basaltos) de la secuencia de Teloloapan (Talavera et al. 1995). Estas rocas se caracterizan por relaciones de Sr más mantélicas (~ 0.704) que las de Taxco.

9.2.2. Relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en carbonatos

El valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en los océanos modernos es 0.70906 ± 0.00033 y parece ser constante en todas las aguas marinas actuales. Los análisis de los carbonatos marinos indican que esta relación ha variado sistemáticamente desde el Paleozoico y esta variación puede interpretarse en términos de cambios en el tiempo de la proporción de Sr que procede de diferentes fuentes (volcánica, cortical, marina).

Si se analiza la relación isotópica de Sr de la serie carbonatada en la que encaja una mineralización podremos establecer de forma aproximada (no siempre de forma unívoca) su edad mínima por comparación con la curva de variación del Sr marino en el tiempo.

Se han realizado por espectrometría de masas (LUGIS) análisis de las relaciones de Sr de tres carbonatos de la mina La Azul (Tabla 9.1). La muestra Cm-Mo-cb es un carbonato sedimentario de la Fm. Morelos que mediante microscopía óptica y difracción de rayos X se ha identificado como calcita pura (sin arcillas). Comparando el valor obtenido de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de esta muestra (0.707532 ± 0.000034) con la curva de las variaciones de la relación de Sr en el mar (Figura 9.1) obtenemos para esta roca una edad de 80 ± 2.4 Ma correspondiente al Campaniano

(Cretácico). Sin embargo este dato no concuerda con el estudio bioestratigráfico detallado realizado recientemente en el límite superior de la Fm. Morelos (Aguilera-Franco 2003) que confirma una edad mínima de Cenomaniano ($> 92-93$ Ma) para la Fm Morelos. Esto nos induce a pensar que la muestra de carbonato que se analizó estaba afectada por un proceso de diagénesis tardía o, de forma no visible, por los fluidos asociados a la mineralización de fluorita.

La muestra Az21cb es un carbonato sedimentario claramente afectado por el proceso de mineralización. Observamos que presenta un valor de la relación inicial de Sr considerablemente más alta (0.708454 ± 0.00045) que la que correspondería por edad al carbonato original (Figura 9.1, Tabla 9.1).

La muestra T6cc es una calcita hidrotermal obtenida de un núcleo de barrenación de la mina y nos da una relación de Sr muy similar a la obtenida para las fluoritas (ver apartado 9.2.2) de la misma mineralización. Este dato nos induce a pensar que la fluorita y la calcita hidrotermal se formaron a partir de fluidos con características isotópicas de Sr similares y que el carbonato sedimentario de la Fm. Morelos presenta una composición isotópica de Sr modificada (recristalizada) en todas las zonas próximas a la mineralización.

MUESTRA	Tipo de carbonato	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	1sd	2SE(M)	n
Az21cb	Carbonato sedimentario recristalizado	0.708454	45	12	51
T6cc	Calcita hidrotermal	0.707886	38	10	53
CM-Mo-cb	Carbonato sedimentario recristalizado	0.707532	34	9	57
C Morelos 1	Carbonato sedimentario	0.7073-0.7074*	-	-	-
C Morelos 2	Carbonato sedimentario	0.70738 [#]	-	-	-

Tabla 9.1. Relaciones de Sr en carbonatos de la mina La Azul (Taxco). 1sd = una desviación estándar. 2SE(M) = $2sd/\text{raiz}(n)$. n = número de relaciones medidas. * Valor de la relación de Sr deducido de la curva de variación del Sr marino y considerando una edad bioestratigráfica del Cenomaniano. [#] Valor comunicado por Leticia Alba-Aldave. Los análisis se realizaron en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS)

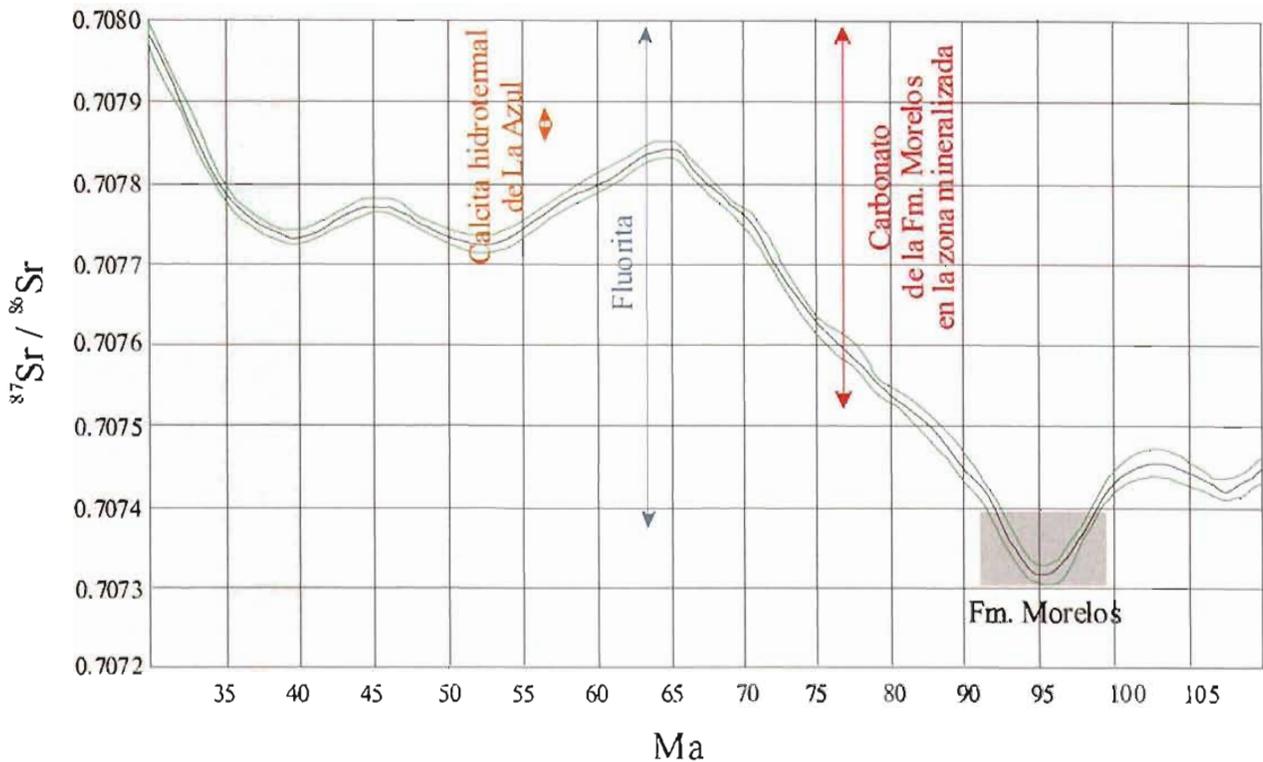


Figura 9.1. Curva de variación de la composición isotópica del Sr del agua de mar para el Cretácico superior-Eoceno. Curva tomada de McArthur et al. (2001). Se han señalado los rangos de composición de los carbonatos de la Fm. Morelos y de la fluorita. Utilizamos el término recristalizado para el carbonato sedimentario que no preserva la composición isotópica inicial de Sr de la Fm. Morelos. Los análisis se realizaron en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS).

9.2.3. El Sr en minerales hidrotermales

Un método de datación indirecta en minerales con relación Rb/Sr baja y encajados en rocas con una relación Rb/Sr alta, se basa en suponer que los minerales hidrotermales adquieren una composición isotópica de Sr semejante a la del encajante en el momento de la mineralización.

El Sr es un buen trazador en sistemas hidrotermales. La fluorita, calcita y barita presentan relaciones Rb/Sr muy bajas y no fraccionan al Sr durante el proceso de precipitación. De esta forma la relación isotópica de Sr de estos minerales puede ser utilizada como indicador de la composición isotópica del fluido inicial.

Diversos autores (Ruiz et al. 1988; Tuta et al. 1988) han utilizado la relación Rb/Sr para datar de forma indirecta depósitos que se encuentran en rocas ricas en Rb utilizando calcita y fluorita

(minerales ricos en Sr y muy pobres en Rb) y han obtenido edades próximas aunque con errores considerables, a las obtenidas en otros minerales por K-Ar y Rb-Sr.

He medido la relación isotópica de Sr de 8 muestras de fluorita, 7 del distrito Taxco (La Azul) y una del distrito de Zacualpan (Tabla 9.2). De las 7 muestras de Taxco 6 son de fluorita temprana (A20, Az7, T1, T1II, Az21 y Az 25) y 1 de fluorita tardía (Az48B). Todas las muestras (menos A20) son muy pobres en Rb pero observamos que las muestras tempranas son más ricas en Sr que las que se forman más tardíamente. Creemos que el valor anómalamente alto de Rb de la muestra A20 solo puede explicarse con la presencia de micro inclusiones de alguna fase rica en Rb (posiblemente micas) cogenética a la fluorita. El enriquecimiento de Sr de la fluorita primaria respecto a la más tardía, se debe a que la primaria está directamente relacio-

nada con el reemplazo de los carbonatos. Ya que la fluorita analizada es pobre o muy pobre en Rb y joven no es necesario recalcular la composición isotópica inicial de Sr dado que esta va a cambiar muy poco por desintegración radioactiva del Rb desde el momento de formación de este mineral.

De la muestra Az21 se analizó la composición isotópica de Sr de la fluorita (0.7078) y del carbonato sedimentario recristalizado que se encuentra en contacto a la misma (0.7084). Los valores son bastante próximos y nos muestran que el proceso de mineralización modificó de forma notable por recristalización la composición isotópica original del carbonato sedimentario del cual se conoce la edad y por tanto la relación isotópica inicial.

En las fluoritas analizadas del distrito Taxco obtenemos valores de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.7074 y 0.7081.

Esto nos indica que tanto la fluorita temprana como la tardía precipitaron a partir de fluidos con características isotópicas de Sr similares. Sin embargo, la variación observada es suficiente para suponer la existencia de diferentes fuentes para el Sr.

9.2.4. Discusión

Al intentar establecer la relación con el encajante, observamos que la relación isotópica

inicial del carbonato (no recristalizado) asociado a las mineralizaciones (Fm. Morelos) es de 0.7073-0.7074 (L. Alba-Aldave comunicación personal) y que el rango composicional de la relación isotópica de Sr de las rocas volcánicas en el distrito Taxco (Morán et al. 1998) es de 0.705 a 0.706. Es decir, valores inferiores en ambos casos a los que hemos determinado para las fluoritas (ver Figura 9.2 y 9.3).

La serie metamórfica de la zona de Taxco (esquistos) presenta una composición isotópica de Sr variable (Centeno et al. 1993 y comunicación personal 2004) ya que es una unidad litológicamente heterogénea. Las metalavas de esta unidad resentan valores actuales de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.7086. A unos 32 Ma (edad aproximada de las fluoritas) estas rocas presentaban una composición isotópica de Sr de 0.7079. Para las areniscas del esquistos Taxco (Centeno-García et al. 1993) se han medido relaciones de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.7141. A unos 32 Ma esta relación era de ~ 0.712 .

Todo lo anteriormente mencionado nos induce a pensar que la mayor parte del Sr (y Ca) de la fluorita primaria procede del carbonato Cretácico (recristalizado o no), pero que forzosamente debe existir otro componente más radiogénico (esquistos Taxco?) que participa en pequeña proporción como fuente de los fluidos mineralizantes que proceden de diferentes fuentes con diferente composición isotópica.

Muestra	Código	Mineral	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	1σ	n	Rb (ppm)	Sr (ppm)
Az25	923T	Fluorita	0.002	0.707845	36	55	0.25	414
Az7	926T	Fluorita	0.005	0.707779	38	56	0.76	406
A20	954T	Fluorita	1.676	0.707613	46	56	21.8	37.7
T1	1335 TP	Fluorita	0.016	0.708132	42	59	1.19	220
Az21	1336 TP	Fluorita	0.007	0.707806	41	54	0.73	310
Az48B	1338 TP	Fluorita	0.015	0.707367	44	56	0.20	40.4
T1FII	1339 TP	Fluorita	0.016	0.708072	34	57	1.21	214
Za1	1337 TP	Fluorita	0.013	0.712589	43	57	0.32	74.6

Tabla 9.2. Relaciones de Sr y concentraciones de Sr Y Rb de 7 fluoritas del distrito minero de Taxco y una (Za1) del distrito minero de Zacualpan. 1σ = una desviación estándar en las dos últimas cifras. n = número de mediciones. Los análisis se realizaron en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS).

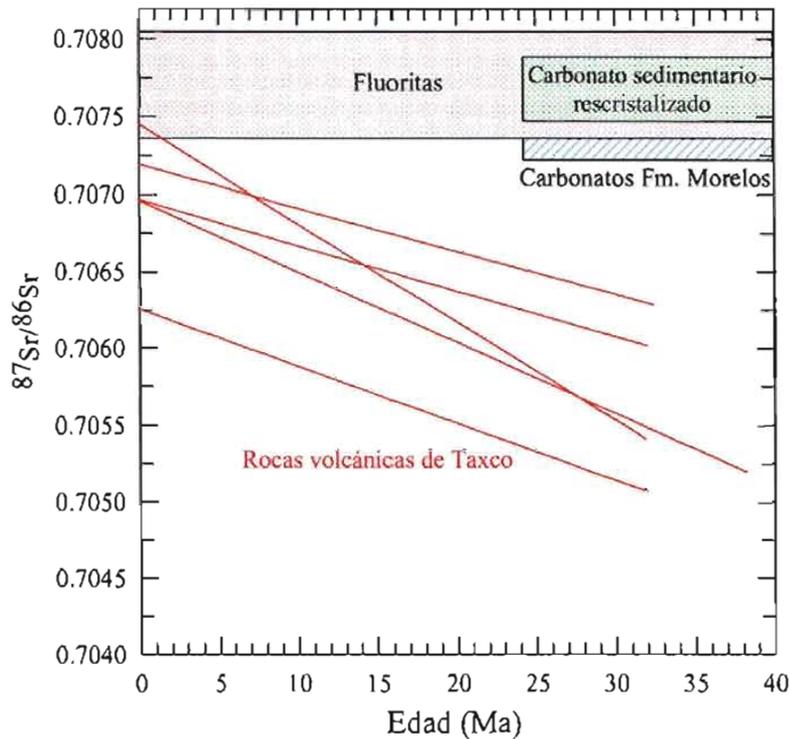


Figura 9.2. Relación isotópica de Sr en función del tiempo, para las mineralizaciones (fluorita y calcita) y el encajante volcánico (Morán et al. 1998) y sedimentario (carbonatos) de los yacimientos de fluorita del Distrito minero de Taxco. Los análisis se realizaron en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS)

Las relaciones de Sr más elevadas (>0.708) también podrían indicar la presencia de un basamento continental antiguo en la zona, aunque la serie metamórfica de Taxco tiene valores isotópicos de Sr suficientemente elevados para explicar los resultados obtenidos.

Si se dibujan los datos en un diagrama de relación isotópica inicial de Sr versus $1/Sr$, las posibles mezclas se representan mediante rectas. En la Figura 9.3 puede observarse éste diagrama en el cual se han dibujado los puntos correspondientes a la fluorita y los diferentes tipos de encajante (roca volcánica, rocas metavolcánicas y metasedimentarias y carbonato) de los que se dispone de datos isotópicos. En base a este diagrama podemos imaginar diferentes procesos de mezcla entre los diferentes componentes del encajante para formar los fluidos responsables de la precipitación de fluorita temprana:

a) Mezcla lineal entre un componente metasedimentario del esquisto Taxco y el carbonato Cretácico de la Fm. Morelos, en una proporción de 12 y 87% respectivamente.

b) Mezcla de tres componentes (carbonato, roca volcánica, esquisto Taxco) en una proporción aproximada de 80:10:10 respectivamente.

Para la muestra Zal de Zacualpan obtenemos un valor de 0.7126 de la relación isotópica de Sr y un contenido inferior en Sr que para las muestras de Taxco, lo cual nos indica que en este distrito los yacimientos se formaron a partir de un fluido más radiogénico. Estos yacimientos se encuentran encajados en rocas metavolcánicas y metasedimentarias.

Es importante mencionar que se desconocen los valores isotópicos de la componente metasedimentaria de la secuencia metamórfica de Zacualpan y la naturaleza del basamento en esta zona. En la zona de Tejupilco Elías (2004) menciona la presencia de granitos sintectónicos con valores de $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0.707 y ϵNd de -3.5. Solo se dispone de información de la composición isotópica de las secuencias metavolcánicas (Talavera et al 1992; Centeno et al. 1993). Para estas rocas se ha reportado una composición isotópica de Sr próxima a 0.704 y por tanto

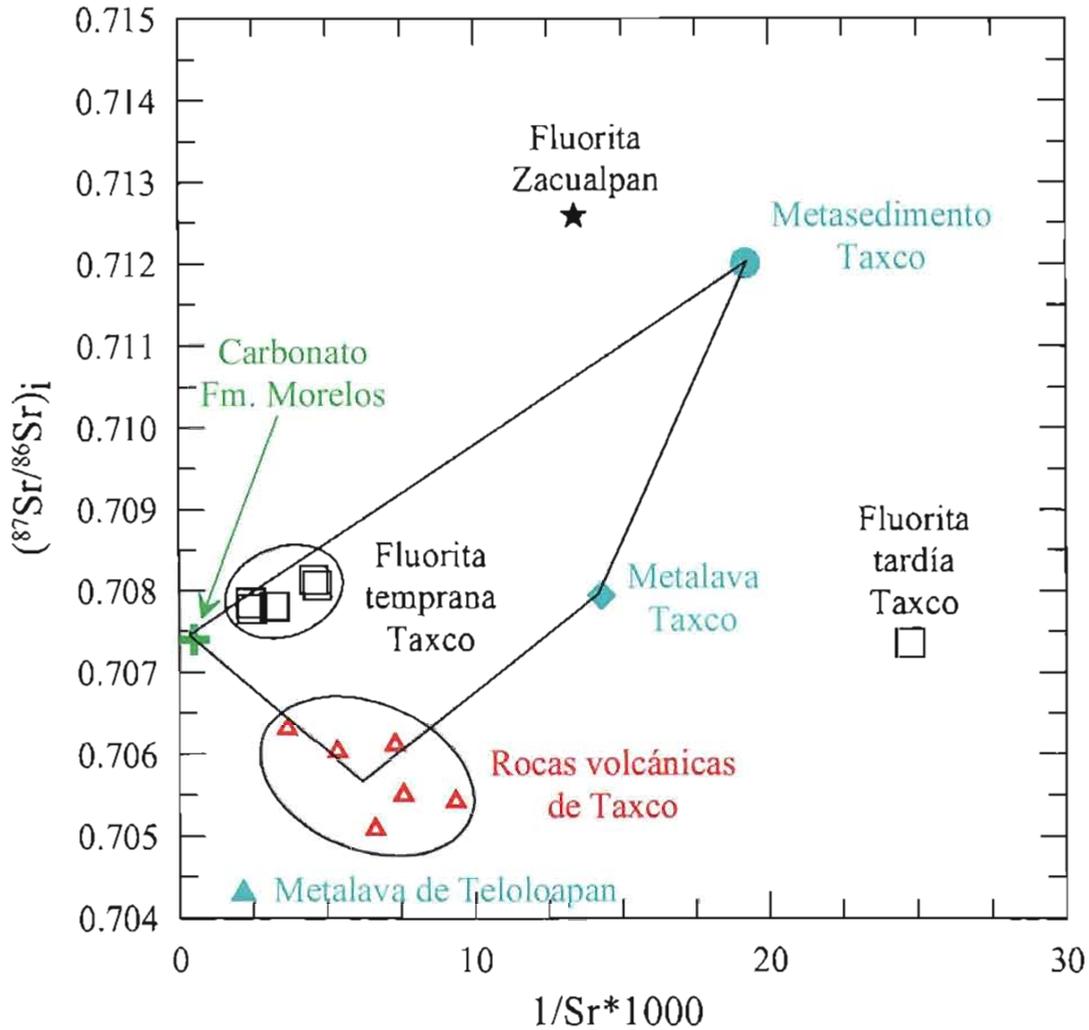


Figura 9.3. Diagrama de mezcla de fluidos. Los valores isotópicos de las rocas volcánicas de Taxco se tomaron de Morán-Zenteno et al. (1998). Los valores de los metasedimentos y metalavas son de Centeno-García et al. (1993; y comunicación personal). Los análisis se realizaron en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS). El error analítico siempre es inferior al tamaño de los puntos.

inferior a la determinada para el esquisto Taxco y en cuanto a su origen se han asimilado a arcos de islas intraoceánicas. Dado que no conocemos la composición isotópica del componente metasedimentario podemos interpretar los altos valores de la relación isotópica de Sr de la fluorita de Zacualpan de dos formas: a) los fluidos se equilibraron en parte con los metasedimentos de la secuencia volcánica y b) en la zona existe un basamento con una relación alta de Sr por ser antiguo o altamente diferenciado.

9.3. Método Sm/Nd

El Sm y el Nd son elementos del grupo de los REE. A diferencia de los sistemas K/Ar y el Rb/Sr, el Sm/Nd es útil en rocas y minerales máficos y ultramáficos por tener estos materiales una relación Sm/Nd más alta que los de composición ácida e intermedia.

El isótopo radiogénico es el ^{143}Nd y el de referencia el ^{144}Nd . Al igual que para el Sr la relación isotópica inicial $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ se ha obtenido a partir de los análisis de meteoritos. Admitimos que la Tierra era un reservorio

uniforme de composición condritica denominado CHUR (“chondrite uniform reservoir”). Diferentes autores dan un valor distinto de esta relación pero el más aceptado es el de 0.5068 y la relación isotópica actual correspondiente al mismo será 0.5126.

La relación isotópica del Nd varía con el tiempo de forma inversa a la del Sr ya que el Nd se mueve con preferencia respecto al Sm hacia los diferenciados félsicos. Así cuando la relación isotópica medida es grande, la muestra deriva probablemente del manto y si es baja nos está indicando la presencia de un componente cortical.

En sistemas hidrotermales los isótopos de Nd se han utilizado para identificar la fuente de los fluidos utilizando minerales como la fluorita (Halliday et al. 1986; Galindo et al. 1995) carbonato, granate o scheelita. Por otra parte diversos autores han datado por el método Sm-Nd fluoritas ricas en REE y que presentan una relación Sm/Nd mayor que el de las condritas (Chesley et al. 1991; Galindo et al. 1997; etc). Las isócronas de Sm/Nd en fluorita también pueden ser sensibles a los procesos hidrotermales tardíos (Nägler et al. 1995).

Siempre que se quieran datar fluoritas mediante este método geocronológico es importante resolver

si la composición isotópica de la fluorita viene dominada únicamente por la composición isotópica del fluido o también por la naturaleza de la roca encajante (Nägler et al. 1995).

9.3.1. Datos

Para las muestras de las que se analizó la composición isotópica de Sr también analizamos la concentración de Sm y Nd y la relación isotópica $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Tabla 9.3) con el fin de intentar identificar la fuente de los fluidos y verificar si es posible el fechamiento de estos yacimientos terciarios de fluorita.

Para las muestras de Taxco la concentración de Sm es siempre inferior a 1 ppm mientras que en Nd puede presentar un enriquecimiento un poco superior (1 a 3 ppm). La muestra Za1 del distrito Zacualpan es ligeramente más rica en Sm (1.38 ppm) y en Nd (5.05 ppm).

En la Figura 9.4 se han proyectado los resultados obtenidos para las muestras del distrito de Taxco en un diagrama de isócrona donde se observa una dispersión considerable de la relación isotópica $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

Muestra	Mineral	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	1σ	n	ϵNd	Sm (ppm)	Nd (ppm)
Az25	Fluorita	0.183	0.512582	33	59	-1.09	0.34	1.11
Az7	Fluorita	0.126	0.512539	91	49	-1.93	0.18	0.89
A20	Fluorita	0.118	0.512453	49	9	-3.61	0.57	2.90
T1	Fluorita	0.127	0.512345	71	45	-5.72	0.09	0.41
Az21	Fluorita	0.116	0.512509	24	38	-2.52	0.16	0.86
Az48B	Fluorita	0.143	0.512574	23	60	-1.25	0.65	2.74
T1FII	Fluorita	0.141	0.512501	60	42	-2.67	0.09	0.37
Za1	Fluorita	0.165	0.512338	15	54	-5.85	1.38	5.05

Tabla 9.3. Relaciones isotópicas y concentraciones absolutas de Sm y Nd de 7 fluoritas del distrito minero de Taxco y una (Za1) del distrito minero de Zacualpan. 1σ = una desviación estándar. n = número de mediciones. Los análisis se realizaron en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS).

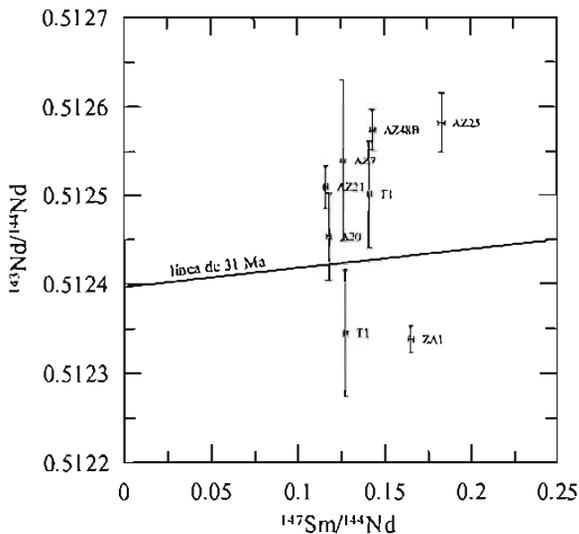


Figura 9.4. Diagrama de isócrona Sm/Nd de las muestras de fluorita analizadas. Los análisis se realizaron en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS)

9.3.2. Discusión

Se ha observado que la fluorita temprana de Taxco es ligeramente más pobre en Sm y Nd que la tardía (Az48). Esto concuerda con nuestra hipótesis de que la fluorita temprana (más rica en Sr) se relacionan con el reemplazo del encajante carbonatado (pobre en Sm y Nd).

Para interpretar porque los análisis Sm/Nd no dan una isócrona de edad podemos considerar diferentes motivos como son:

1. Las muestras no son cogenéticas (esto es válido para las muestras primarias respecto a las secundarias).
2. No todas las fluoritas se formaron a partir del mismo fluido. Esta causa está relacionada con la anterior y con posibles heterogeneidades iniciales del fluido. Es probable que la composición isotópica de las fluoritas esté determinada en parte por la naturaleza del encajante.
3. La isócrona de Sm-Nd se ha visto modificada por procesos hidrotermales tardíos dado que se trata de depósitos multiepisódicos.

En nuestro caso, dado que tenemos sistemas hidrotermales con diferentes eventos, varios tipos de encajante y múltiples procesos (fallamiento,

mineralización, disolución...), la causa real puede ser una mezcla de las citadas anteriormente. Por otra parte, dadas las bajas concentraciones que tienen las muestras en Sm y Nd, tenemos que sumar el problema de un error analítico importante (T1, Az7, Az21).

En base a otros datos (lantánidos, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$...) consideramos que la dispersión no puede interpretarse únicamente en términos de una heterogeneidad inicial preexistente y es probable que en la misma hayan participado los procesos secundarios de disolución y reprecipitación dado que no todos los cristales de fluorita analizados pueden relacionarse exactamente con el mismo evento de mineralización. Creemos que para las fluoritas estudiadas la composición isotópica de Nd está muy influenciada por la del encajante, lo cual dificulta que dicho método pueda ser utilizado para el fechamiento absoluto de estos depósitos, pero sí como trazador isotópico del origen del fluido mineralizante.

Se conoce que en sistemas hidrotermales con procesos de disolución y reprecipitación los fluidos secundarios pueden lixiviar y fraccionar al Sm y al Nd. Según Nägler et al. (1995) el sistema Sm-Nd en fluoritas puede verse alterado incluso a bajas temperaturas si existen estos fluidos.

En definitiva las bajas concentraciones de Sm y Nd, la limitada variación de la relación Sm/Nd y la edad terciaria imposibilitan el fechamiento de estos depósitos de fluorita mediante este método.

A partir de las relaciones isotópicas medidas se calcularon valores de epsilon neodimio (ϵNd) y edades modelo.

Los valores de ϵNd de las fluoritas analizadas del distrito minero de Taxco están entre -1 y -5. Para la muestra de Zacualpan se obtuvo un valor de ϵNd próximo a -6, lo cual evidencia una contribución de material de la corteza ligeramente superior que en Taxco y en concordancia con los datos de Sr nos obliga a considerar que los fluidos mineralizantes interactuaron con una componente cortical que podría ser las rocas metasedimentarias o bien un basamento más antiguo.

Las edades modelo nos dan valores variables y sin significado geológico ya que en la formación de estos depósitos se produjeron procesos de

mezcla de fluidos de diferente naturaleza y difíciles de interpretar en un sistema de tipo hidrotermal.

A menudo las relaciones isotópicas se expresan en un diagrama combinado de Sr y Nd (Figura 9.6) en el cual las coordenadas son las relaciones isotópicas $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ o los valores ϵ . Un valor de 0 en estos parámetros indica que el material deriva directamente del reservorio mantélico. Los valores de ϵ tienen la ventaja de que si son positivos indican enriquecimiento y si son negativos deficiencia. Todas las muestras de fluorita analizadas se proyectan en el cuadrante inferior derecho (altas relaciones de Sr y bajas de Nd) y se relacionan con procesos de contaminación o interacción con material cortical pero poco importante.

En la Figura 9.5 observamos que para el distrito minero de Taxco la fluorita secundaria (Az48B) es la más próxima al campo de la rocas volcánicas. Desafortunadamente no disponemos de valores de ϵNd para el carbonato. La fluorita de Zacualpan no se relaciona con la roca

volcánica y si con un componente cortical con altas relaciones de Sr y valores bajos de ϵNd .

Si proyectamos los datos en un diagrama de relación isotópica inicial de Nd versus $1/\text{Nd}$, las posibles mezclas se representan mediante rectas. En la Figura 9.6 puede observarse éste diagrama en el cual se han dibujado los puntos correspondientes a la fluorita de Taxco y Zacualpan y los diferentes tipos de encajante de los que se dispone de datos isotópicos. En este diagrama observamos que la composición isotópica de Nd de las rocas metamórficas de Taxco no es homogénea y creo que esto puede contribuir en parte a la variabilidad observada en la fluorita.

9.4. Método K-Ar

Para datar algunas rocas volcánicas y minerales se ha utilizado el método K/Ar porque permite datar rocas o minerales de forma individual sin necesidad de construir isócronas. En la Tabla 9.4 se presentan los resultados de las

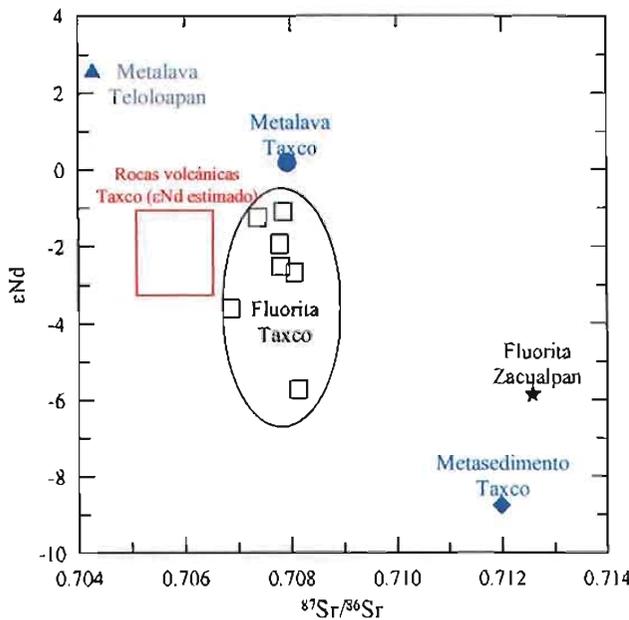


Figura 9.5. Diagrama $\epsilon\text{Nd} - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para fluorita y encajante de Taxco y Zacualpan. Los análisis se realizaron en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS). El error analítico siempre es inferior al tamaño de los puntos.

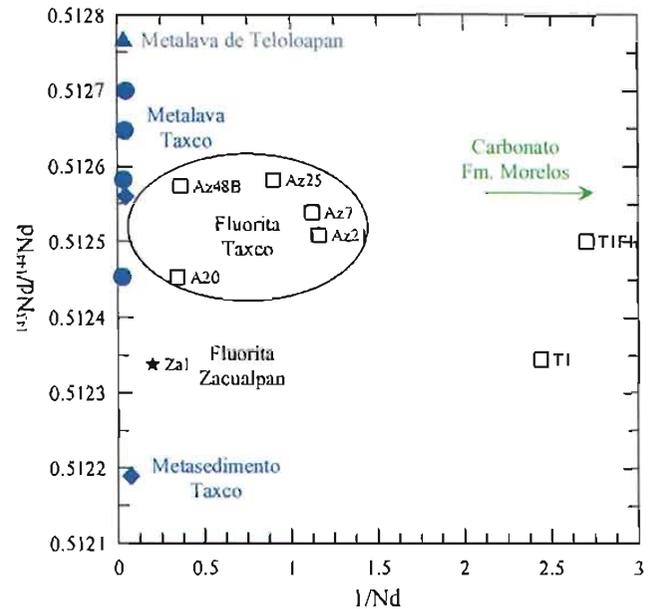


Figura 9.6. Diagrama de mezcla de fluidos. Los valores de los metasedimentos y metalavas son de Centeno-García et al. (1993; y comunicación personal). Los análisis se realizaron en el Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica (LUGIS). El error analítico siempre es inferior al tamaño de los puntos.

dataciones K/Ar de diferentes muestras de las mineralizaciones de fluorita del distrito minero de Taxco y a continuación la descripción e interpretación que hacemos de las mismas:

1. Se ha fechado por duplicado una muestra de sericita asociada a la mineralización de la mina Los Tréboles del distrito Taxco, obteniendo una edad de 30 ± 2 Ma. Debemos tener en cuenta que la sericitización es un proceso de alteración característica de muchos yacimientos que suele ser ligeramente posterior al evento principal de mineralización y consideramos esa edad como la edad mínima del evento principal de mineralización.
2. También se ha fechado por duplicado el feldespato de una muestra correspondiente a la Fm. Balsas (Az46). Obtenemos una edad de 72.2 ± 1.2 Ma que interpretamos como la edad original de este feldespato detrítico, y nos está indicando la edad máxima de ésta formación. Este dato concuerda bien con la edad eocena que se ha atribuido a la misma (Edwards 1955). Sin embargo es una formación muy extensa y sería necesario fecharla de forma más precisa utilizando los niveles volcánicos que en diferentes lugares se encuentran intercalados (Morán-Zenteno, comunicación personal).
3. Se ha fechado una muestra de barita de la mina La Azul mediante K-Ar. Es la primera vez que se prueba el fechamiento K-Ar de este mineral, y a pesar de que el error es muy grande – ya que la muestra es muy pobre en potasio y contiene mucho argón atmosférico – los resultados son esperanzadores. La datación K-Ar de barita, previo tratamiento de la muestra (eliminación de una parte del aire mediante fragmentación en vacío), y utilizando la dilución isotópica para medición del K parece viable. Esto abre una puerta al fechamiento directo de muchos yacimientos minerales ya que la barita es un mineral muy frecuente.
4. Finalmente he fechado por duplicado una muestra de vitrófido encontrado en la mineralización La Azul. No se trata de una muestra *in situ* si no de un fragmento de vitrófido situado en una brecha de colapso que relacionamos con procesos de hundimiento cárstico de la zona. Por su edad se correlaciona con la Fm. Tenería (Alaníz et al. 2002).

Muestra	Nota	Mineral	%K	Análisis	Peso (mg)	$^{40}\text{Ar}^*$ moles/g	$^{40}\text{Ar}^*$ %	Edad (Ma $\pm 1\sigma$)
LT1	1	sericita + caolinita	1.00	133	41.45	5.25E-11	56.11	30.2 \pm 1.4
				311	38.12	2.50E-11	18.2	29.9 \pm 1.8
Az46	2	feldespato	1.05	275	61.56	1.35E-10	57.9	72.7 \pm 3.0
Az49	3	baritina	0.045	840	8.962	2.80E-12	4.6	35.5 \pm 22
Vitrófido	4	roca entera	2.39	792	6.289	1.31E-10	95.7	31.3 \pm 0.7
				837	6.135	1.33E-10	96.9	31.7 \pm 0.7

Tabla 9.4. Dataciones K/Ar de diferentes muestras asociadas a las mineralizaciones de fluorita del Distrito minero de Taxco. La columna "nota" se refiere a la explicación en el texto. Los análisis se realizaron en el laboratorio de gases nobles del Instituto de Geología de la UNAM.

9.5. Conclusiones

9.5.1. Distrito minero de Taxco

- Los datos de Sr demuestran que la calcita hidrotermal y la fluorita se formaron a partir de fluidos con características isotópicas de Sr similares, y que el carbonato sedimentario de la Fm. Morelos presenta una composición isotópica de Sr modificada en todas las zonas próximas a la mineralización.
- La fluorita temprana o F1 relacionada con el reemplazo de los carbonatos, es más rica en Sr que la fluorita más tardía o F2.
- La composición isotópica inicial de Sr (a unos 30 Ma) de las rocas volcánicas y del carbonato del encajante es inferior, en todos los casos, a la que presentan las fluoritas analizadas.
- La mayor parte del Sr (y del Ca) procede del carbonato cretácico pero existe otro componente más radiogénico – esquistos Taxco y/o basamento cortical o antiguo – que participa como fuente de los fluidos mineralizantes.
- Todas las muestras de fluorita analizadas (especialmente las de fluorita temprana o F1) están empobrecidas en Sm y Nd.

- Todas las muestras de fluorita analizadas se relacionan con procesos de “contaminación” o interacción con material cortical poco importantes.
- La datación K-Ar en sericita nos da una edad mínima para los depósitos de fluorita del distrito minero de Taxco.
- La datación de barita mediante K-Ar puede ser viable.
- Todas las muestras de fluorita analizadas (especialmente las de fluorita temprana o F1) están empobrecidas en Sm y Nd.

9.5.2. Distrito minero de Zacualpan

- La fluorita de Zacualpan es más pobre en Sr y presenta una relación isotópica de Sr más alta que la de Taxco, de lo que se deduce que se formó a partir de fluidos más radiogénicos en un encajante no carbonatado.
- La fluorita de Zacualpan está ligeramente enriquecida en Sm y en Nd respecto a la fluorita estudiada en Taxco.

CAPÍTULO 10. Autoradiografía y caracterización geoquímica de la uraninita

10.1. Introducción	171
10.2. Las trazas nucleares en sólidos	171
10.2.1. Definición y antecedentes.....	171
10.2.2. Modelo de formación de las trazas.....	172
10.2.3. Trazas de fisión en fluorita	172
10.2.4. Detectores sólidos de trazas (DTS).....	173
10.3. Distribución de U y Th en la fluorita del distrito minero de Taxco: autoradiografía.	174
10.3.1. Antecedentes y definición	174
10.3.2. Metodología.....	174
10.3.3. Resultados de la autoradiografía alfa mediante CR-39.....	174
10.4. Caracterización geoquímica de la uraninita.....	179
10.4.1. Introducción.....	179
10.4.2. Resultados de microsonda y microscopio electrónicos.....	179
10.4.3. Datación química de uraninita mediante análisis cuantitativos de microsonda.....	180
10.5. Conclusiones	182

Índice de Figuras

Figura 10.1. Cristal de fluorita con inclusiones de uraninita en las zonas de crecimiento del cristal.	171
Figura 10.2. Modelo de formación de trazas en sólidos.	172
Figura 10.3. Muestras de mano y autoradiografía mediante CR-39 de las muestras de la Tabla 10.1.	178
Figura 10.4. Cristales de uraninita con morfología esférica en cristales de fluorita.....	179

Índice de Tablas

Tabla 10.1. Descripción de las muestras pulidas utilizadas para las autoradiografías alfa	175
Tabla 10.2. Composición química aproximada de tres inclusiones de uraninita y edad química obtenida para las mismas.	181

10.1. Introducción

En este capítulo se presenta una síntesis de los estudios realizados con el fin de conocer la distribución del uranio en la fluorita –mediante la técnica de la autoradiografía– y determinar si las fluoritas ricas en uranio de los yacimientos estudiados podían ser fechadas con trazas de fisión o por otros métodos basados en la desintegración radioactiva del uranio.

También se incluyen los datos de caracterización geoquímica de los minerales de uranio y torio (principalmente uraninita) mediante microsonda electrónica con el fin de obtener información genética de estos minerales e intentar datarlos químicamente (Bowles 1990).

En las muestras de fluorita estudiadas se ha comprobado que las fluoritas más oscuras son más ricas en uranio que las transparentes y que las fluoritas violáceas son las que en general presentan el contenido más elevado de este elemento (hasta 100 $\mu\text{g/g}$). Debemos mencionar que únicamente las fluoritas de los depósitos monominerales del distrito minero de Taxco son ricas en este elemento, por lo que dicho estudio no se realizó para las muestras del distrito minero de Zacualpan.

El U y el Th entran de forma isomórfica en la estructura de la fluorita dada la similitud de radios iónicos de estos elementos respecto al Ca (Ca^{2+} : 0.99Å; U^{4+} : 0.97Å y Th^{4+} : 1.02Å). Sin embargo, la presencia de fuentes puntuales de radiación en la fluorita de color violáceo nos está indicando que el uranio y torio no se encuentran únicamente en sustitución isomórfica del calcio. Cuando no todos los átomos de estos elementos pueden entrar en la estructura de la fluorita, se forman pequeñas inclusiones de minerales de uranio (Figura 10.1) que encontramos principalmente en fracturas y zonas de crecimiento de los cristales de fluorita (Fayziyev y Koplus 1987).

En los yacimientos de fluorita de Taxco la distribución de U y Th en muestra de mano se estudió mediante autoradiografía de partículas alfa y la naturaleza y distribución de las inclusiones ricas en uranio dentro de los cristales de fluorita, mediante microscopía y microsonda electrónica.

10.2. Las trazas nucleares en sólidos

10.2.1. Definición y antecedentes

El paso de partículas nucleares y de iones pesados a través de los cuerpos semiconductores sólidos crea patrones finos de daño intenso a escala atómica, y es el origen de lo que denominamos “trazas nucleares en sólidos”.

Las primeras trazas fueron descritas por Young (1958) y Silk y Barnes (1959) pero este campo de estudio se desarrolló gracias a los trabajos de investigación de tres importantes físicos: Robert L. Fleisher, Buford Price y Robert M. Walker, quienes trabajaban en los laboratorios de investigación de la compañía General Electric, en Nueva York. Sus resultados fueron publicados en 1975 bajo el título “Nuclear Tracks in solids, principles and applications” y se relacionan con las primeras observaciones de las trazas realizadas mediante microscopía de transmisión. Estos mismos autores también descubren (Price y Walker 1962), que un proceso de ataque químico (“etching”) permitía revelar las trazas.

Las trazas producidas por las partículas son huellas estables formadas por “centros de tensión”

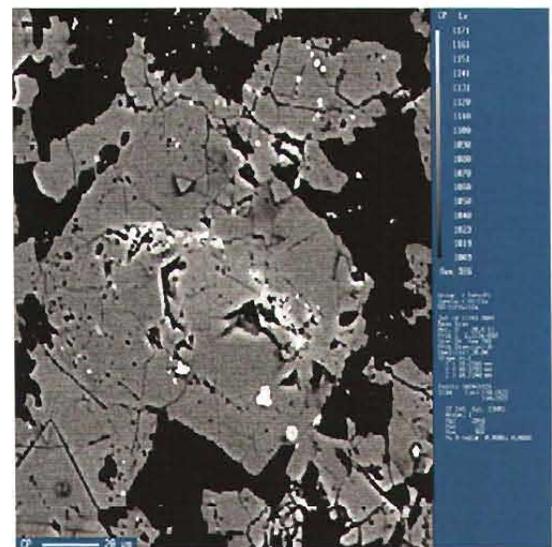


Figura 10.1. Cristal de fluorita con inclusiones de uraninita (color claro) en las zonas de crecimiento del cristal (SEM-BSE). Muestra Az4.

formados básicamente por desplazamientos atómicos (Fleisher et al. 1965).

Al moverse el ión en el sólido se pueden producir esencialmente dos tipos de colisiones en función de la velocidad. A alta velocidad la interacción predominante es la fuerza eléctrica entre el ión y los átomos del sólido que puede determinar una excitación de los electrones a niveles de energía superior o bien su pérdida. A menor velocidad puede producirse una colisión atómica y el desplazamiento de un átomo que generará vacancias atómicas.

10.2.2. Modelo de formación de las trazas

Para explicar como se forman las trazas en sólidos se utiliza el modelo de Fleisher et al. (1965) (Figura 10.2), según el cual se sugiere que por ionización se forma una orientación inestable electrostática y una repulsión de los iones desde sus posiciones originales a sitios intersticiales. La formación de iones intersticiales y de sitios vacantes en la red determinan que se extienda el esfuerzo a ambos lados de la trayectoria de la partícula nuclear. Los efectos en la estructura de este esfuerzo se pueden observar mediante un microscopio electrónico de transmisión y mediante un microscopio óptico si se atacan químicamente.

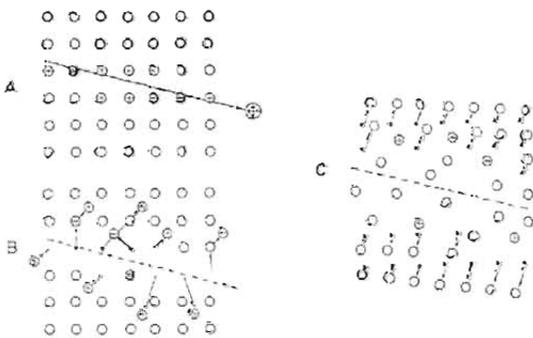


Figura 10.2. Modelo de formación de trazas en sólidos (Fleischer et al. 1965). A) ionización de los átomos de la celda por los movimientos de partículas cargadas, B) desplazamiento de los iones a posiciones intersticiales por repulsión de cargas según la ley de Coulomb, C) la región afectada se relaja distorsionando a la zona más próxima.

El modelo de Fleisher et al. (1965), es una simplificación y Chardderton (1988) presenta un modelo más detallado basándose en los principios de la mecánica cuántica y considerando que las trazas solo pueden explicarse considerando un modelo cristalográfico concreto.

La formación de la traza mediante el grabado químico consiste en la disolución química del material a lo largo de la huella de la partícula y una disolución de la superficie removida del material.

10.2.3. Trazas de fisión en fluorita

Las trazas de fisión se forman por la fisión espontánea del ^{238}U . Se ha comprobado que durante este proceso se liberan aproximadamente 200 MeV de energía y que los fragmentos resultantes de la fisión se mueven en direcciones opuestas disturbando el balance electrónico de los átomos que forman la estructura del mineral. Hay millones de átomos que decaen por emisión alfa por cada uno que sufre fisión espontánea. En general una vez formadas las trazas son estables si la temperatura no superó los 100°C . Un material podrá ser datado por trazas de fisión siempre que haya acumulado suficientes trazas desde su formación (suficiente uranio o suficiente edad). La densidad o número de trazas por unidad de superficie depende de la edad y concentración de U de la muestra. Para determinar la concentración del isótopo padre se irradia la muestra en un reactor de neutrones usando solo la zona de neutrones térmicos. La fisión así inducida se produce en una pequeña proporción de los átomos de ^{238}U . Estas trazas se cuentan de la misma forma que las producidas de forma natural. Debe tenerse en cuenta que las trazas se destruyen con el tiempo por un mecanismo de difusión ("annealing") poco estudiado, que se incrementa al subir la temperatura.

La fluorita es un mineral interesante por su amplia distribución en muchos tipos de depósitos de alta o baja temperatura y frecuentemente es un mineral rico en uranio (Spirakis et al. 1989). Los datos experimentales de borrado de las trazas en este mineral fueron obtenidos por Harder (1987) para un rango de temperaturas entre 250 y 350°C

y diferentes periodos de tiempo. N/N_0 es la relación entre las trazas después del calentamiento (N) y la densidad de las mismas (N_0) antes del mismo. Dicha relación se proyecta en función del logaritmo del tiempo y nos indica que la temperatura de "annealing" en este mineral es de unos 110°C .

Se prepararon dos muestras para intentar el fechamiento de la fluorita de los depósitos estudiados mediante trazas de fisión. Para el ataque químico se utilizó HNO_3 7% durante unos 10 minutos o bien HCl 5% durante el mismo intervalo de tiempo (Harder 1987). Sin embargo, observamos que el estudio de las trazas de fisión en fluorita es muy complejo dado que estas se confunden con otros rasgos presentes en la estructura de este mineral (inclusiones y exfoliación) y que la estructura de la fluorita repara los defectos producidos por las trazas en periodos cortos (Chadderton 2000 y comunicación personal). De hecho, menos de una decena de depósitos han podido ser fechados mediante el método de trazas de fisión en fluorita. En base a estos datos y a las comunicaciones personales de Harder (amplia experiencia personal en trazas de fisión en fluorita y apatita) y Chadderton (aspectos físicos de la fluorita) se optó por no continuar con los intentos de datación de la fluorita de los depósitos del Sur de México mediante este método. Sin embargo, las trazas sí se usaron para determinar la distribución de uranio de la muestra.

10.2.4. Detectores sólidos de trazas (DTS)

Existen diversos métodos de detección de radiación ionizante pero el sistema de detección de trazas en sólidos o DTS es simple y no necesita recursos tecnológicos caros. Este método se resume en tres partes:

- Exposición a la radiación ionizante
- Revelado químico de la traza
- Caracterización y lectura de la traza

10.2.4.1. Exposición a la radiación ionizante

Los DTS son solo sensibles a partículas alfa, protones, iones pesados y fragmentos de fisión, y

son básicamente ciegos a las partículas beta, rayos gamma y rayos X. Al exponer el material detector se crea la traza nuclear y permanece latente por cientos o miles de años.

10.2.4.2. Revelado químico de la traza

El material ya expuesto deberá ser sometido a un ataque químico de desgaste superficial presentándose un ataque preferencial en las zonas donde incidió la radiación ionizante, formándose un cono al cual se le denomina traza grabada. El tipo de revelado dependerá del tipo de detector.

10.2.4.3. Caracterización y lectura de la traza

Después del revelado obtenemos una huella o traza (10-100 micras) que debe ser leída y caracterizada. En general la lectura se hace mediante un microscopio óptico. El número de trazas por área nos informa del número de partículas incidentes y el tamaño del diámetro de la traza nos indica la energía de las partículas incidentes.

Para incrementar la sensibilidad del método se pueden realizar dos actividades adicionales que son el pregrabado o el grabado electrolítico.

a. Pregrabado (Tommasino et al. 1984): consiste en someter el material detector a un desgaste o ataque químico previo. Esto contribuye a eliminar las posibles impurezas de las capas externas y la región más externa que suele ser más rígida. Con este método podemos aumentar la sensibilidad en 10 y disminuir el ruido de fondo.

b. Grabado electroquímico: consiste en someter al material ya grabado a un campo eléctrico de corriente alterna, dentro de una solución química conductora, formándose una arborescencia por rotura del dieléctrico o material detector.

10.2.4.4. CR-39

A principios de los años 80 se descubre que el CR-39 (policarbonato) empleado en óptica y en la industria aerodinámica es un buen detector de las partículas alfa, con muy amplia respuesta a un

rango de energía entre 0.3 a 13 MeV. Las condiciones de grabado para este material fueron obtenidas experimentalmente (Sohrabi y Shirazi 1984) y se describen brevemente a continuación:

a. Pregrabado químico: 5 horas con KOH 6N a $60^\circ \pm 1^\circ\text{C}$, se remueven unas 10 micras del material

b. Grabado químico: 5 a 20 horas (función del diámetro de la traza) con KOH 6N a $70 \pm 1^\circ\text{C}$.

c. Grabado electroquímico: KOH lado por grabar y NaCl en el lado por no grabar, campo eléctrico 30KV/cm, frecuencia 2Hz, señal senoidal. Tiempo variable (2 a 15 horas) dependiendo del tamaño de la traza y las aplicaciones que se están buscando.

10.3. Distribución de U y Th en la fluorita del distrito minero de Taxco: autoradiografía.

10.3.1. Antecedentes y definición

Los detectores sólidos de trazas tradicionales se usaron en muestras geológicas (Kleeman y Lovering 1967) pero ya que no podían registrar partículas pesadas como las que se emiten por fisión de isótopos inestables, era necesario irradiar las muestras mediante un reactor de neutrones para inducir la fisión del ^{238}U .

En los años setenta se desarrolló la tecnología basada en detectores orgánicos que permitían detectar partículas ligeras sin carga. Basham y Easterbrook (1977) consideran que la autoradiografía alfa es mejor que los métodos fotográficos. Duane y Williams (1980) estudian mediante este método diferentes fases ricas en uranio.

De los 74 núcleos que emiten partículas alfa, en ciencias de la Tierra nos interesan básicamente tres: ^{238}U , ^{232}Th y ^{147}Sm .

En la mayoría de minerales el U y Th son elementos traza. En los yacimientos es frecuente encontrar minerales con contenidos en U y Th muy diferentes, así como un único mineral con variaciones importantes en el contenido de estos elementos.

Las partículas alfa que se producen por desintegración radioactiva pueden viajar algunos mm en el aire o unas pocas micras dentro del

crystal. Si en la superficie pulida de una muestra situamos un detector sólido adecuado vamos a registrar estas emisiones alfa.

La autoradiografía alfa puede definirse como una imagen bidimensional de la actividad alfa total de la muestra. Nos permite conocer de forma detallada la distribución de U y Th de la superficie de la muestra por lo que es un método económico, simple y conveniente que podemos utilizar en la selección de muestras que van a ser utilizadas por ejemplo en fechamientos U-Pb o (U-Th)/He.

10.3.2. Metodología

En este caso se utilizaron como detectores placas de CR-39 de 0.6 mm de grosor. Dicho material no es caro y puede recortarse al tamaño requerido para cada muestra, pero debe tratarse con precaución ya que se raya con facilidad.

Las muestras de mano previamente pulidas se pusieron en contacto con el detector CR-39. Ambos (detector+muestra) se ubicaron en un contenedor al vacío con el fin de evitar la interacción con el radón ambiental y un incremento de la señal de fondo (ruido).

Transcurridos 2-3 meses, los detectores fueron atacados químicamente mediante una solución 6 Molar de KOH a $60 \pm 1^\circ\text{C}$ en cuatro etapas de cinco horas cada una. Después de cada paso, los detectores se limpiaron con agua destilada y fueron secados con papel absorbente.

Finalmente, el detector y la muestra de mano se escanearon. Las imágenes obtenidas del detector y de la superficie de la muestra se modificaron mediante software para obtener el contraste necesario y poder establecer una comparación entre ambos.

10.3.3. Resultados de la autoradiografía alfa mediante CR-39

Se usaron muestras con diferentes tipos de texturas (brechas, cuerpos masivos, texturas bandeadas...). Son muestras con contenidos variables en uranio (4 $\mu\text{g/g}$ a 95 $\mu\text{g/g}$) y siempre pobres o muy pobres en Th, la textura de las cuales se describe brevemente en la Tabla 10.1.

En la Figura 10.3 podemos ver: a) las fotografías de los ejemplares de mano, b) la autoradiografía de cada muestra después del ataque químico.

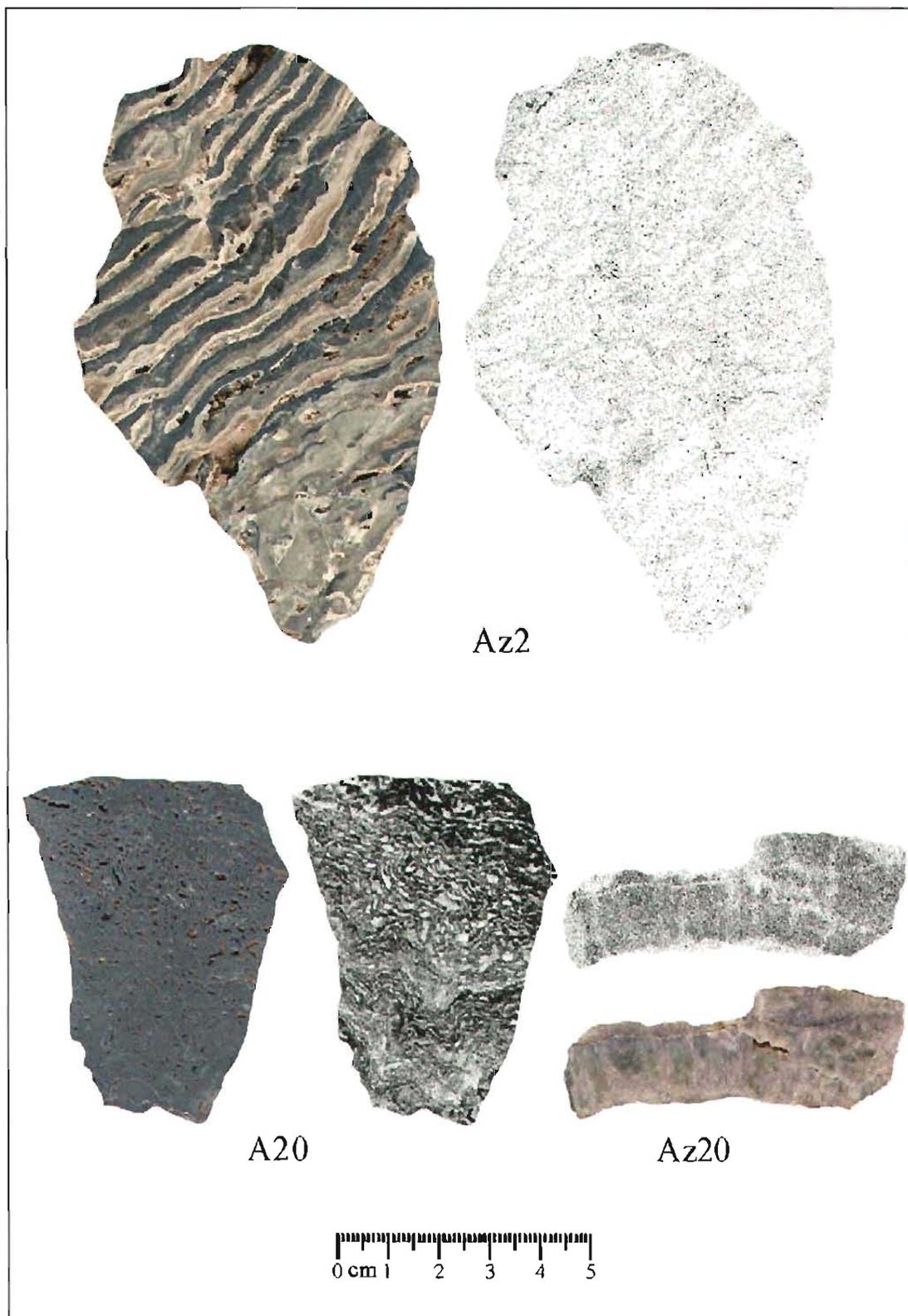
En las autoradiografías puede observarse que las áreas con alta densidad de trazas aparecen como más oscuras y que las de baja densidad

aparecen como áreas más claras.

La autoradiografía revela de forma clara (Pi et al. 2004), que la distribución de uranio en las muestras es heterogénea y nos permite determinar las áreas más uniformes para extraer las muestras que van a utilizarse en las determinaciones isotópicas y la datación (U-Th)/He.

Muestra	Color	Descripción	U μg/g	Th μg/g
Az7	Blanca y marrón	Muestra con bandas alternas de fluorita blanca y fluorita marrón-gris oscuro.	4.83	0.34
A20	Púrpura	Muestra con textura masiva y bandeada formada por fluorita violácea. Presenta porosidad secundaria rellena por fluorita tardía y minerales arcillosos. Con el microscopio óptico se puede detectar la presencia de pequeñas inclusiones de cuarzo.	68.5	0.68
Az20	Violeta-azul	Capa de 2 cm de grandes cristales de fluorita púrpura.	21	<0.06
Az92	Marrón y violáceo	Fluorita masiva con dos coloraciones diferentes que se distribuyen de forma irregular en la muestra.	51.4 a 94.4	<0.06
T3	Violáceo	Brecha hidráulica cementada por calcita con clastos angular de fluorita temprana.	26.9	0.06
Az53	Violáceo oscuro y marrón.	Brecha con clastos centimétricos de fluorita oscura en una matriz rojiza de cuarzo y caolinita. Se trata de una brecha de colapso formada en estadios tardíos de la mineralización.	28.1	0.22
T1	Violáceo oscuro	Muestra de fluorita violácea con dos áreas claramente diferenciadas. La primera con cristales pequeños de fluorita y la segunda con cristales de mayor tamaño que incluyen pequeños cristales de barita.	8.91	0.06
Az2	Violácea-marrón y gris	Ritmita de fluorita (violácea) y cuarzo (gris). Cavidades tardías con calcita.	4.02	0.09
Az5	Marrón-violáceo	Muestra de fluorita violácea y marrón con textura botroidal. Ambos tipos de fluorita se distribuyen de forma irregular. Restos de carbonato.	3.63	0.1

Tabla 10.1. Descripción de las muestras pulidas utilizadas para las autoradiografías alfa. El U y el Th fueron medidos mediante ICP-MS. El límite de detección del U es 0.01 μg/g y el del Th es 0.06 μg/g.





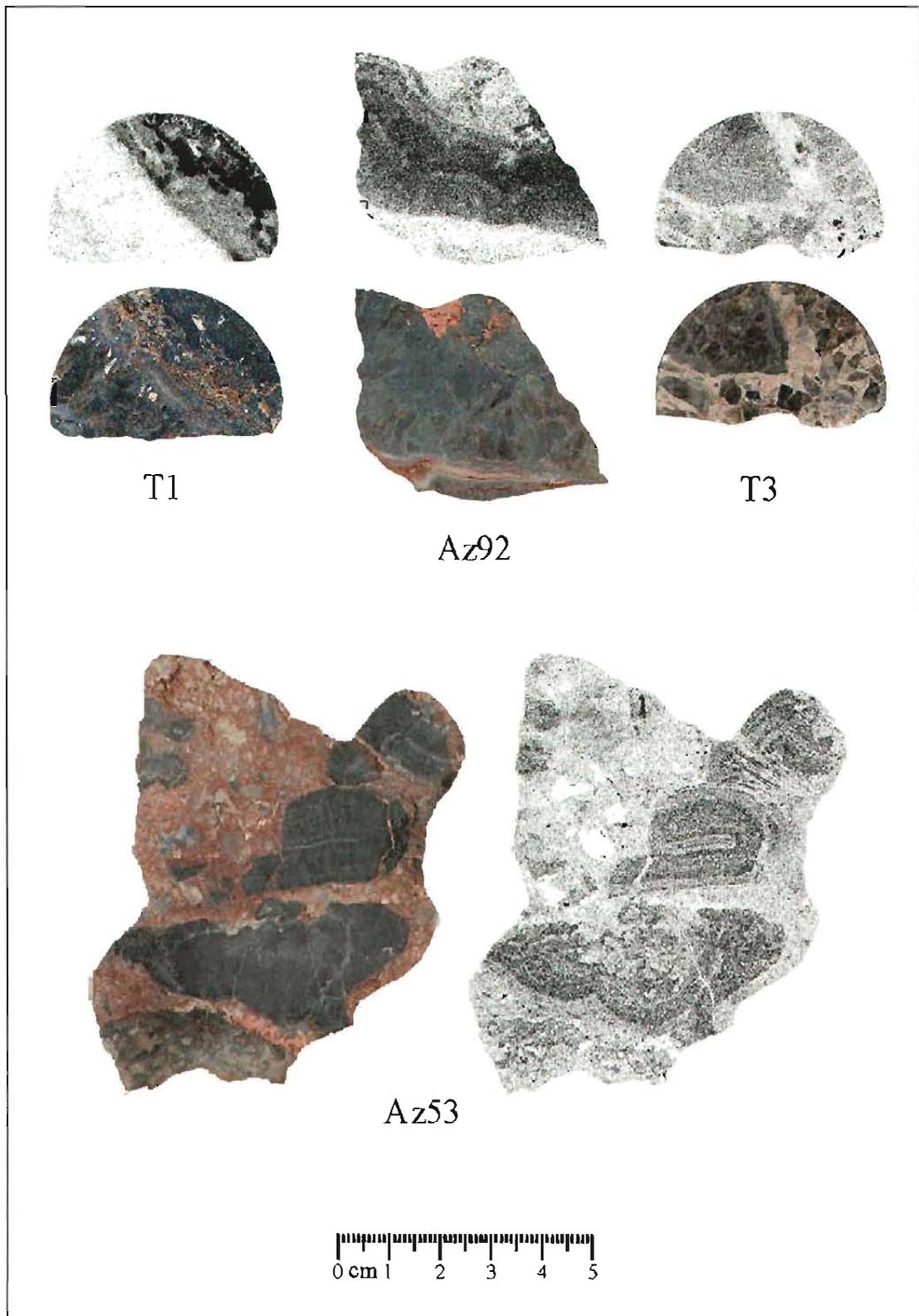


Figura 10.3. Muestras de mano y autoradiografía mediante CR-39 de las muestras de la Tabla 10.1.

10.4. Caracterización geoquímica de la uraninita

10.4.1. Introducción

Como mineral de U solo hemos podido identificar uraninita (UO_{2+x} , x entre 0.25 a 0.3) que es el óxido de uranio más común en la superficie terrestre. La uraninita se caracteriza por presentar diferentes tipos de sustituciones (lantánidos, Ca, Th, Pb, Y) y ser un mineral isoestructural con la fluorita (Fm3m). Se sabe que cuanto mayor es su estado de oxidación menor es el tamaño de su celda elemental. Frecuentemente no presenta una composición estequiométrica y puede contener diferentes tipos de sustituciones que dependen del ambiente y de las condiciones en que el uranio fue disuelto y transportado. Según su génesis se diferencian varios tipos de uraninita (Fron del 1958; McMillan 1978; Plant et al. 1999).

En general se consideran tres tipos genéticos de uraninita: a) ígnea o metamórfica; b) hidrotermal y c) de baja temperatura o sedimentaria. La uraninita magmática es mucho más rica en Th y REE que la de origen hidrotermal (Forster 1998, 1999). Esto se debe a que mientras el U se oxida a UO_2^{2+} y es transportado en esta forma en los fluidos, el Th y los REE son poco móviles y por tanto se produce un fraccionamiento del U respecto al Th en ambientes acuosos. La uraninita de medios sedimentarios puede ser rica en Pb y puede presentar microinclusiones de otros minerales como clorita y caolinita. La uraninita de medios hidrotermales se caracteriza por elevados contenidos de Ca. Se cree que dicho Ca se incorpora en la estructura de la uraninita para balancear el déficit de carga que se produce al formarse uraninita a partir de la reducción de U^{6+} a U^{4+} . Una alta concentración de P y Si puede indicarnos un proceso de alteración a coffinita ($USiO_4$) y a fosfatos de uranio.

De forma general la relación Th/U de la uraninita decrece al disminuir la temperatura de formación (Fayziyev y Koplus 1987) y el contenido en uranio de la fluorita decrece de las

primeras generaciones a las últimas (Fayziyev y Koplus 1987).

10.4.2. Resultados de microsonda y microscopio electrónicos

La caracterización geoquímica de la uraninita se ha realizado mediante una microsonda electrónica *JEOL Superprobe* del Instituto de Geofísica de la UNAM. El principal problema que nos hemos encontrado al realizar este estudio es el pequeño tamaño que siempre presentan las cristales de este mineral. Los cristales van de 1 a 6 μm por lo que estamos midiendo en el límite de resolución del haz de la microsonda.

Un aspecto muy interesante es la morfología que presentan estos granos de uraninita. En general son de forma esférica y a menudo, los granos de tamaño superior a 1 μm se han formado por coalescencia de cristales más pequeños (Figura 10.4).

En los cristales seleccionados se ha medido Mg, Ca, Na, U, F, Th, Al, Pb, Si, Fe Y y P mediante EDS y WDS (ver Anexo B4). Los resultados de WDS (Análisis U_{WDS} en Anexo B4) no cierran a 100% y creemos que esto se debe al pequeño tamaño de los cristales, por lo que utilizamos los datos obtenidos solo desde un

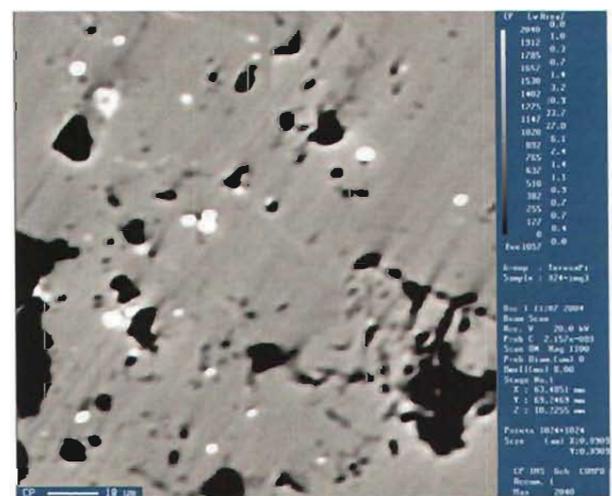


Figura 10.4. Cristales de uraninita con morfología esférica (color claro brillante) en cristales de fluorita. Imagen SEM-BSE.

punto de vista cualitativo (Análisis U_{EDS} en Anexo B4).

Se ha observado que el contenido en U es variable y depende claramente del contenido en Ca. Predominan los cristales de uraninita con 78 a 90% de UO_2 . Los contenidos de UO_2 inferiores a 60% se han determinado en cristales pequeños (U_{EDS1} , U_{EDS2} , U_{EDS3} , U_{EDS4} , U_{EDS5} , U_{EDS6} , U_{EDS10} , U_{EDS14}) y pueden deberse a contaminación de este mineral con la fluorita que le rodea ya que los contenidos en CaO son en todos estos casos muy altos (> 25%). Los valores de PbO_2 van de 0 a 1.5%. Los valores más altos de SiO_2 (0 a 5%) y P_2O_5 (0 a 1.5%) los relacionamos con una alteración del mineral a fosfatos de uranio y a coffinita, ya que en general ambos elementos se incrementan de forma conjunta. Tal y como se describe para la uraninita de origen hidrotermal, observamos altos contenidos en Ca y bajos a nulos contenidos en Th. Los valores de CaO (aprox 10%) son anómalamente altos. En un principio se pensó que en todos los casos se debía a una contaminación por el Ca de la fluorita. Sin embargo, esto se descartó en aquellos casos en que el contenido en U_2O es superior a 70% y no se pudo determinar mediante la microsonda la presencia de flúor (U_{EDS7} , U_{EDS8} , U_{EDS9} , U_{EDS13} , U_{EDS16} , U_{EDS17} , ...). Los valores de CaO próximos al 10% deben relacionarse con la presencia de microinclusiones no visibles de minerales (carbonatos) ricos en Ca.

Puntualmente también se han encontrado algunos cristales de minerales ricos en torio (Th1 a Th5 del Anexo B4) y con proporción muy variable de Al, Si y K. La composición de los mismos es anómala y no concuerda con la que se ha reportado de otros minerales de torio. Esta previsto caracterizarlos de forma detallada en un futuro próximo.

10.4.3. Datación química de uraninita mediante análisis cuantitativos de microsonda

Los contenidos en U, Pb y Th medidos con precisión mediante microsonda electrónica en los cristales de uraninita (Bowles 1990) nos permiten determinar una edad química de este mineral. En múltiples casos tomados de la bibliografía se ha

observado una coincidencia importante entre estas edades y las edades isotópicas de las muestras. Esta edad química se basa en considerar que todo el Pb de la muestra es radiogénico y procede de la desintegración del U y Th. Lógicamente esto no será válido para minerales con Pb inicial o que hayan experimentado algún proceso de remobilización de plomo. Sin embargo, podemos considerar que la uraninita no tiene o solo tiene una cantidad mínima de Pb inicial.

Las edades obtenidas por este método son muy útiles en depósitos con diferentes episodios de cristalización de uraninita ya que nos permite obtener la edad química de cada uno de ellos. Pavshrikov et al. (1975) describen la capacidad que presenta la uraninita de retener Pb radiogénico en su estructura lo cual favorece que los datos obtenidos sean coherentes y tengan significado geológico.

Tomando en cuenta las tres cadenas de desintegración que producen Pb radiogénico y considerando que en la actualidad 99.275% del U es ^{238}U y 0.7196% es ^{235}U podemos escribir una ecuación que nos da de forma aproximada la edad:

$$Pb = U[0.992745(\exp(\lambda_1 t) - 1) + 0.0072(\exp(\lambda_2 t) - 1)] + Th(\exp(\lambda_3 t) - 1)$$

El primer término de la ecuación se relaciona con la desintegración del ^{238}U a ^{206}Pb , el segundo término con la desintegración del ^{235}U a ^{207}Pb y el tercero con la desintegración del ^{232}Th a ^{208}Pb , siendo $\lambda_1 = 0.000155125 \text{ Ma}^{-1}$, $\lambda_2 = 0.00098485 \text{ Ma}^{-1}$ y $\lambda_3 = 0.000049475 \text{ Ma}^{-1}$ las tres constantes de desintegración (Jaffey et al. 1971).

Usando PbO , UO_2 y ThO_2 como variables de entrada se puede modificar la ecuación anterior, que quedará como sigue que será resuelta por iteración:

$$PbO \cdot 0.0044802987 = UO_2 \cdot 0.00370332 \cdot (0.992745(\exp(0.000155125 \cdot t) - 1) + 0.0072 \cdot (\exp(0.00098485 \cdot t) - 1)) + ThO_2 \cdot 0.003787347(\exp(0.000049475 \cdot t) - 1)$$

La precisión de la edad vendrá determinada por la precisión obtenida en las mediciones de U, Pb y Th de la microsonda (aproximadamente del 5%).

10.4.3.1. Resultados y discusión del cálculo de edad química

Dada la variabilidad observada en los diferentes análisis de uraninita, el resultado de la edad química obtenida aplicando las fórmulas anteriormente mencionadas es también muy variable. Ya que los resultados analíticos obtenidos mediante la microsonda son poco precisos solo vamos a usar un par de ejemplos para obtener de forma muy aproximada la edad química de este mineral.

De todos los cristales analizados se seleccionaron tres ejemplos (Tabla 10.2) que cumplieran los siguientes requisitos:

1. Tamaño superior a 1 μm .
2. No presentan un exceso de Ca ($\text{Ca} < 15\%$) que podría estar relacionado con inclusiones de calcita o contaminación por la matriz de fluorita (CaF_2).
3. Tienen algo de Pb y poco Th.

Los valores de SiO_2 y P_2O_5 en el primer análisis nos indican una posible alteración a fosfatos de uranio asociados a coffinita.

Óxido (%)	Az4-1	Az4-2	Az4-3
MgO	0.01	0.00	0.00
CaO	9.55	9.42	11.77
Na_2O	0.22	0.00	0.73
UO_2	81.0	84.7	85.1
F	0.00	0.00	1.00
ThO_2	0.00	0.00	0.00
Al_2O_3	0.00	0.00	0.00
PbO	0.32	0.38	0.79
SiO_2	6.63	5.01	0.57
FeO	0.00	0.00	0.00
P_2O_5	2.27	0.00	0.00
Edad química (Ma)	29.6	33.6	69.4

Tabla 10.2 Composición química aproximada (EDS) de tres inclusiones de uraninita y edad química obtenida para las mismas.

Las edades obtenidas son muy variables y dependen en gran medida de la precisión de los datos obtenidos. Concluimos que este método solo puede utilizarse de forma cuantitativa en cristales de uraninita más grandes o con métodos de medición más precisos.

10.5. Conclusiones

- Las trazas de fisión son un método poco óptimo para fechar fluorita.
- La autoradiografía utilizando detectores sólidos es un método poco costoso, no destructivo y muy conveniente para determinar la distribución de U y Th (emisores alfa) en muestras geológicas.
- La autoradiografía mediante CR-39 puede considerarse como una imagen en dos dimensiones de la actividad alfa de la muestra y nos permite seleccionar áreas con contenidos de U + Th homogéneos, aunque las muestras puedan ser texturalmente heterogéneas. Estas áreas se utilizarán en fechamientos como U/Pb o (U-Th)/He.
- La uraninita analizada es rica en Ca y pobre en Th. Esta composición es típica de uraninita de origen hidrotermal.
- El fechamiento químico preciso de uraninita mediante análisis de microsonda solo es posible para cristales mayores a 10 micras.

CAPÍTULO 11. Datación (U-Th)/He de la fluorita

11.1. Antecedentes	185
11.2. Métodos basados en la desintegración del U y el Th	185
11.3. Mecanismos de producción de helio	185
11.3.1. Fisión nuclear	186
11.3.2. Desintegración radioactiva tipo alfa	186
11.3.3. Procesos cosmogénicos	186
11.4. Datación (U-Th)/He	186
11.4.1. Descripción de método (U-Th)/He	186
11.4.2. Aplicaciones del método (U-Th)/He	187
11.4.3. Cálculo de la edad	187
11.4.4. Requisitos del método	188
11.4.5. Corrección de la pérdida de partículas alfa por emisión	188
11.4.6. Difusión del He	190
11.5. Datación (U-Th)/He de fluorita	191
11.5.1. Instrumentación	191
11.5.2. Selección y limpieza de las muestras	192
11.5.3. Fusión de la muestra y extracción de gases nobles	192
11.5.4. Medición del U y Th	192
11.5.5. Calibración del método	194
11.5.6. Difusión del He en la fluorita	194
11.6. Resultados	195
11.6.1. Fluorita temprana o F1	196
11.6.2. Interpretación de los datos	201
11.6.3. Fluorita tardía o F2	201
11.6.4. Dataciones (U-Th)/He de la fluorita del distrito minero de Las Cuevas	202
11.7. Otros métodos para la datación de fluorita	205
11.7.1. El método $^{238}\text{U}/\text{Xe}$	205
11.7.2. El método (U-Th)/ ^{22}Ne	205
11.8. Conclusiones	206

Índice de Figuras

Figura 11.1. Distribución del helio radiogénico en un cristal.....	189
Figura 11.2. Temperatura de cierre en distintos minerales.....	190
Figura 11.3. Instrumentación utilizada en la datación (U-Th)/He en fluorita.....	193
Figura 11.4. Gráfica de los datos de la Tabla 11.3 para los dos experimentos realizados.....	195
Figura 11.5. Muestras de fluorita temprana (F1) datadas por el método (U-Th)/He.....	200
Figura 11.6. Muestras de fluorita tardía (F2) datada por el método (U-Th)/He.....	204

Índice de Tablas

Tabla 11.1. Series de desintegración del U y el Th.....	187
Tabla 11.2. Resultados de la calibración experimental del ^4He usando el apatito de Cerro de Mercado (Durango).....	194
Tabla 11.3. Caracterización de las fluoritas tempranas (F1) fechadas mediante (U-Th)/He.....	198
Tabla 11.4. Edades (U-Th)/He de la fluorita temprana (F1).....	199
Tabla 11.5. Características de las fluoritas tardías (F2) fechadas mediante (U-Th)/He.....	203
Tabla 11.6. Edades (U-Th)/He de las fluoritas tardías (F2).....	203
Tabla 11.7. Datación (U-Th)/He de 2 muestras de diferente color de fluorita del distrito minero de Las Cuevas.....	203

11.1. Antecedentes

La fluorita es un mineral que se encuentra en muchas mineralizaciones y en rocas intrusivas, extrusivas y sedimentarias, llegando a formar a veces depósitos monominerales de gran tonelaje.

Dado que su composición química es muy simple (CaF_2) su datación isotópica se ha visto dificultada, a pesar de que la información que se obtendría con la misma puede ser muy importante. La datación directa de la fluorita solo ha sido posible hasta hoy por el método Sm/Nd (Halliday et al. 1990; Chesley et al. 1991; Chesley et al. 1994 y Galindo et al. 1997) y mediante trazas de fisión (Harder 1987). La imprecisión de las isócronas de Sm/Nd en rocas jóvenes, el rango limitado de la relación Sm/Nd existente en muchos depósitos de fluorita, la heterogeneidad inicial de Nd, las perturbaciones secundarias del sistema Sm/Nd (Nägler et al. 1995) y la dificultad de diferenciar las trazas de fisión de los defectos cristalinos y de las inclusiones fluidas (Harder, comunicación personal) son las principales limitaciones de estos métodos.

11.2. Métodos basados en la desintegración del U y el Th

El método (U-Th)/He ha experimentado una gran expansión durante la última década. Se empezaron a identificar fases minerales que retienen el helio de forma cuantitativa durante importantes periodos de tiempo. La gran producción de ^4He a partir de la desintegración radioactiva de U y Th permite datar, por ejemplo, minerales de 1 Ma que contengan solo $1 \mu\text{g/g}$ de U.

Para establecer de forma clara el origen de los depósitos de fluorita del Sur de México es importante conocer su edad. Por esto se planteó su datación mediante el método Sm/Nd y por trazas de fisión. En ambos casos los resultados no fueron satisfactorios (ver Capítulos 9 y 10) y eso llevó a plantear la posibilidad de investigar nuevos métodos de datación.

Algunas de las muestras de fluorita estudiadas son ricas en uranio (hasta $100 \mu\text{g/g}$). Este

característica hace factible, en principio, su posible datación aprovechando la desintegración radioactiva del U y Th.

Se pueden sugerir tres métodos de datación de la fluorita basados en los diferentes tipos de desintegración del U y Th y otros procesos asociados (Pi y Solé 2002). Todos ellos se basan en la determinación del U, Th y gases nobles.

- a) datación *radiogénica*: método (U-Th)/ ^4He
- b) datación *fisiogénica*: método $^{238}\text{U}/\text{Xe}$
- c) datación *nucleogénica*: método (U-Th)/ ^{22}Ne

Ninguno de estos métodos ha sido probado en fluorita, y además el último es un método inédito propuesto en Pi y Solé (2002). Sin embargo, con la instrumentación actual del laboratorio de gases nobles del Instituto de Geología sólo se ha podido llevar a término la datación radiogénica de la fluorita por el método (U-Th)/He. Se describe a continuación el método y los resultados obtenidos. Se espera poder seguir experimentando en este campo y realizar en un futuro próximo mediciones nucleogénicas de fluorita que complementarían y darían mayor sustento a las radiogénicas.

Otra opción era la datación U/Pb pues la concentración en U es suficiente para un fechamiento de este tipo. La principal limitación en este caso es que no tenemos ninguna forma de calcular el Pb común del sistema ya que algunos yacimientos de fluorita son prácticamente monominerales y no tienen sulfuros como la galena en proporción suficiente para establecer este parámetro.

11.3. Mecanismos de producción de helio

El He tiene dos isótopos naturales, de masas 3 y 4. El ^4He es equivalente a una partícula α y por tanto el He terrestre tiene un componente radiogénico, producido por la desintegración radioactiva de los elementos actínidos (y algunos lantánidos, Dickin 1995). El ^3He también puede producirse por desintegración radioactiva del Li (vía tritio), aunque en mucha menor proporción que el ^4He .

11.3.1. Fisión nuclear

Es el proceso principal en la formación de los dos isótopos de He (Dickin 1995). Debemos tomar en cuenta que este elemento se encuentra distribuido en todo el Sistema Solar. En diferentes galaxias se ha comprobado que el contenido en helio de la materia interestelar se mantiene constante, lo que nos lleva a pensar que se produjo en el momento de la formación del universo. La abundancia de helio primordial en las estrellas es tan grande que su relación isotópica (${}^3\text{He}/{}^4\text{He} \approx 10^{-4}$) no se ve modificada por los procesos nucleares. Este helio primordial se encuentra en los meteoritos, en el suelo lunar y en el interior de la Tierra.

11.3.2. Desintegración radioactiva tipo alfa

Este proceso determina un enriquecimiento en ${}^4\text{He}$ y se produce de forma continua en todos los materiales ricos en U, Th y Sm (Dickin 1995; Faure y Mensing 2005). La desintegración radioactiva puede estimular a su vez reacciones nucleares que producen ${}^3\text{He}$. Sin embargo, estas se dan en proporciones mucho más pequeñas.

La relación ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ en la atmósfera terrestre es de $1.4 \cdot 10^{-6}$ y en las rocas corticales puede ser bastante inferior (hasta 10^{-8}). El helio radiogénico se genera de forma continua en el manto y en la corteza terrestres. El valor del manto no es exactamente conocido pero se infiere que tiene un valor de aproximadamente 10^{-4} .

11.3.3. Procesos cosmogénicos

Se producen por la interacción entre la materia y los rayos cósmicos. Su intensidad decrece de forma muy acusada con la profundidad. Estas reacciones producen las relaciones ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ más altas que se conocen ($\cong 10^{-1}$). Este helio nos permite determinar las denominadas edades de exposición a los rayos cósmicos. La contribución de dicho proceso en la cantidad de ${}^3\text{He}$ atmosférico debe tomarse en cuenta.

Se ha comprobado que el helio cósmico que contamina los sedimento marinos puede pasar al manto en las zonas de subducción. Dicha

contaminación podría ser más importante en los periodos de impacto meteorítico, aunque un balance de masas indica que su efecto debe ser pequeño en el He terrestre total.

11.4. Datación (U-Th)/He

Dado que este método no se ha utilizado hasta el momento en México el objetivo de esta sección es hacer una breve descripción del mismo y detallar en los siguientes apartados los resultados obtenidos.

11.4.1. Descripción de método (U-Th)/He

El método (U-Th)/He se basa en la liberación de partículas α (núcleos de ${}^4\text{He}$) durante las cadenas de desintegración radioactiva del U y el Th. Si estos núcleos de ${}^4\text{He}$ se acumulan cuantitativamente en el cristal, podemos medir su concentración y por tanto la edad del mineral. La posibilidad de datar minerales por acumulación de ${}^4\text{He}$ procedente de la desintegración del U y Th fue reconocida a principios del siglo veinte (e.j. Strutt [Rutherford] 1905). Sin embargo, después de un cierto número de dataciones (U-Th)/He en diferentes fases (Damon y Kulp 1957; Fanale y Kulp 1962; Damon y Green 1963; Turekian et al. 1970; Bender 1973; Leventhal 1975; Ferreira et al. 1975...) el método se abandonó dado que en general se obtenían edades demasiado bajas o difíciles de interpretar geológicamente. Se consideró que la principal fuente de error era la pérdida de helio por difusión que sufren en diferente grado la gran mayoría de minerales. Este fenómeno es tan ubicuo que en los años cincuenta se consideró que no existía ningún mineral que retuviera el helio significativamente durante periodos geológicos largos.

Zeitler et al. (1987) reavivan el interés del método (U-Th)/He como termocronómetro para el caso concreto del apatito, considerando las edades obtenidas como edades de enfriamiento. A partir de este momento se empiezan a ver como posibles las dataciones (U-Th)/He gracias a los tres aspectos siguientes:

- a) Existencia de medidas y modelos expe-

rimentales de difusión de He, que nos han permitido descubrir que varios minerales importantes sí retienen el He de manera conveniente para ser utilizados como geocronómetros. Entre ellos están el apatito, circón, granate, anfíbol, aragonito, óxidos como la hematita y sulfuros como la piritita.

b) Conocimiento del concepto de temperatura de cierre de un mineral. Como tal se entiende el valor o el rango de temperaturas específico de cada mineral por debajo del cual el cristal actúa como un sistema casi cerrado, presentando un intercambio de isótopos o gases radiogénicos despreciable.

c) Mejoras analíticas de las mediciones de U, Th y He. Por ejemplo, la aparición de técnicas de extracción con láser ha servido para recuperar el método, pues con las líneas láser se pueden medir cristales mucho más pequeños y bien seleccionados, además de disminuir considerablemente el blanco analítico.

11.4.2. Aplicaciones del método (U-Th)/He

En base a los aspectos mencionados en el apartado anterior se redefine el interés del método en dos áreas particulares:

1. Termocronometría (U-Th)/He en apatito. Diferentes estudios (Zeitler et al. 1987; Lippolt et al. 1994; Wolf et al. 1996; Warnock et al. 1997) indican una temperatura de cierre de unos 100°C para este mineral. El primer intento de utilizar este método se debe a Wolf et al. (1996) quien encuentra en las Montañas San Jacinto, al Sur de California, edades que se incrementan con la elevación del terreno, de forma similar a lo que sucede con las edades de trazas de fisión en apatito (Wagner y Reiner 1972). Otros estudios más recientes (Warnock et al. 1997; House et al. 1999; Stockli et al. 2000; Farley 2000) demuestran que el apatito puede usarse como un termocronómetro muy sensible a baja temperatura.
2. Geocronometría (U-Th)/He en diferentes fases. La gran producción de He a partir de la desintegración de U y Th permite datar minerales muy jóvenes (hasta 2000 años siempre y cuando se corrija de forma adecuada

la falta de equilibrio secular), o con muy bajos contenidos de (U-Th) (Farley 2002). Por el momento se han obtenido resultados muy prometedores en las siguientes fases:

- Fosfatos
 - Apatito (Zeitler et al. 1987; Farley 2000)
- Silicatos
 - Circón (Farley 2000)
 - Titanita (House et al. 2000)
 - Granate (Dunai y Roselieb 1996)
- Óxidos
 - Hematita (Wernicke y Lippolt 1993; 1994)
 - Magnetita (Fanale y Kulp 1962)
 - Lateritas (Thomas et al., 2000)
- Sulfuros
 - Piritita (Fanale y Kulp 1962)
- Carbonatos
 - Aragonito (Bender 1973)

11.4.3. Cálculo de la edad

La formación de ^4He se produce principalmente por desintegración del ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th y, en menor proporción, del ^{147}Sm . En la Tabla 11.1 se observan las tres series principales de desintegración.

Proceso nuclear	Vida media
$^{238}\text{U} \rightarrow 8 \alpha + ^{206}\text{Pb}$	4.468 Ga
$^{235}\text{U} \rightarrow 7 \alpha + ^{207}\text{Pb}$	703.8 Ma
$^{232}\text{Th} \rightarrow 6 \alpha + ^{208}\text{Pb}$	14.01 Ga

Tabla 11.1. Series de desintegración del U y el Th.

La producción total se puede cuantificar mediante la siguiente ecuación:

$$^4\text{He} = 8 \ ^{238}\text{U} (e^{\lambda_{238}t} - 1) + 7 \ ^{235}\text{U} (e^{\lambda_{235}t} - 1) + 6 \ ^{232}\text{Th} (e^{\lambda_{232}t} - 1)$$

en la que ^{238}U , ^{235}U , y ^{232}Th se refieren a las cantidades actuales de dichos elementos medidas en átomos por gramo de roca.

Por otra parte dado que la relación actual $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ es constante e igual a 1/137.88, podemos simplificar la ecuación eliminando el factor ^{235}U :

$$^4\text{He} = 8 \ ^{238}\text{U} (e^{\lambda^{238}t} - 1) + 7 \ (^{238}\text{U}/137.88) (e^{\lambda^{235}t} - 1) + 6 \ ^{232}\text{Th} (e^{\lambda^{232}t} - 1)$$

Se puede transformar esta ecuación en otra más conveniente que tiene unidades de $\mu\text{g/g}$ para el U y Th y mol/g para el ^4He .

$$^4\text{He} = 0.0336 \ ^{238}\text{U} (e^{\lambda^{238}t} - 1) + 0.0298 \ (^{238}\text{U}/137.88) (e^{\lambda^{235}t} - 1) + 0.0258 \ ^{232}\text{Th} (e^{\lambda^{232}t} - 1)$$

Conociendo las concentraciones de U, Th y He de la muestra y utilizando las constantes (λ) de desintegración de estos elementos podemos calcular la edad (t) por iteración. Esta es la fórmula que se ha usado para calcular todas las edades (U-Th)/He de este trabajo.

Para simplificar el cálculo y eliminar la iteración, se pueden reescribir las ecuaciones anteriores y calcular los valores de la edad para diferentes valores de $^4\text{He}/(\text{U-Th})$ expresados en mol/g y $\mu\text{g/g}$ (ó ppm) obteniéndose una aproximación polinómica válida para edades entre 0 y 100 Ma, con una desviación inferior al 0.1%. Para ello primero calculamos el siguiente coeficiente:

$$\text{Th}_{\text{coef}} = 0.237497 - 1.6103 \ 10^{-5} t - 8.06469 \ 10^{-10} t^2 - 2.54226 \ 10^{-13} t^3$$

En este caso debemos asumir un valor inicial para la edad. Sin embargo el cambio en función de la edad es mínimo (10Ma – 0.237; 100Ma – 0.236; 200Ma – 0.24, etc). El polinomio tiene un error relativo máximo de 0.05% de 1 Ma a 3600 Ma. Después se calcula:

$$x = ^4\text{He} / (\text{U} + \text{Th}_{\text{coef}} \text{Th})$$

en que el U y el Th se expresan en $\mu\text{g/g}$ y el ^4He en mol /g. Ya finalmente podemos calcular la edad con el siguiente polinomio

$$t \text{ (Ma)} = 0.046524 + 1.8552 \ 10^{11} x - 3.04444 \ 10^{-18}$$

11.4.4. Requisitos del método

Para que los datos geocronológicos o termocronológicos obtenidos sean significativos deben cumplirse algunos requisitos básicos que se describen a continuación.

Es necesario que exista un equilibrio secular en la cadenas de desintegración del U y el Th. Para que esto se cumpla es necesario trabajar con materiales con una edad mínima de unos 350.000 años (Farley et al. 2002) o utilizar correcciones para este desequilibrio en muestras más jóvenes (Farley et al. 2002).

También es muy importante que no exista ^4He inicial en el material a datar. En general esto se cumple por que la concentración de He en la atmósfera es baja (~5 ppm contra ~1% para ^{40}Ar). Se considera poco probable la existencia de He heredado de otros procesos previos dada la alta difusividad del He en muchos sólidos. Sólo se ha confirmado la presencia de un exceso de helio considerable en minerales de grupo de los ciclosilicatos (Toyoda y Ozima 1988).

En algunas circunstancias las inclusiones fluidas que existen en el interior de los minerales pueden acarrear helio cortical o mantélico. En minerales ricos en U y/o Th como el apatito, circón y titanita este efecto no es importante. Sin embargo, en minerales que son pobres en U o son muy jóvenes sí deben tenerse en cuenta los contenidos de He de las inclusiones fluidas y la densidad de las mismas en la estructura del mineral ya que podrían afectar las edades obtenidas.

Por lo tanto, los resultados más óptimos se obtendrán si seleccionamos cristales grandes (poca pérdida de He por difusión) homogéneos y sin exceso de inclusiones fluidas (poca presencia de helio mantélico o cortical).

11.4.5. Corrección de la pérdida de partículas alfa por emisión

Un aspecto que dificulta la datación (U-Th)/He es el hecho que las partículas alfa producidas por desintegración del U y Th son emitidas con energía cinética, de forma que viajan varias micras dentro de la estructura del mineral

(emisión alfa) causando una separación entre los núcleos padre (U, Th) y los núcleos hijo (He). La distancia recorrida (*stopping distance*) es función de la energía liberada en el proceso de desintegración y de las características del material, principalmente su densidad. Si tomamos un cristal con un radio superior al de estas distancias la pérdida de partículas alfa por eyección es menor.

Por otra parte si existe una distribución no uniforme del U y/o Th en el material, se genera una variabilidad no deseada de la relación hijo/padre que se traduce en una heterogeneidad de edades dentro del material estudiado. El efecto solo se considera importante en cristales menores a 500 micras de diámetro (Farley et al. 1996).

Se puede considerar que la cantidad de helio existente en un cristal (Fig. 11.1) será el resultado del balance entre los procesos de *retención* de helio, *eyección* (pérdida de partículas α) e *implantación* (ganancia de partículas α procedentes de la desintegración del U y el Th de los cristales adyacentes al material a datar).

La parte más externa de los cristales es la que puede darnos edades menos verídicas dado que está afectada por los procesos de eyección e implantación de partículas alfa (Fig 11.1). Por

otra parte los bordes de grano son las zonas de mayor pérdida de helio por difusión. Es por este motivo que se sugiere siempre utilizar cristales grandes no zonados y eliminar siempre que sea posible las partes más externas de los mismos (excepto en estudios de termocronología).

Nosotros proponemos por primera vez que en las masas monominerales se compensan la pérdida de helio por eyección y la ganancia de helio por implantación en cristales adyacentes si consideramos que la distribución de U y Th es aproximadamente uniforme.

Como alternativa Farley et al. (2000) desarrollan un modelo cuantitativo para corregir las edades de helio. Este modelo se basa en la geometría y tamaño de los cristales y se aplica siempre que se puedan asumir dos premisas básicas:

1. La implantación de He procedente de la matriz es insignificante de forma que sólo la eyección debe ser considerada. En la mayoría de casos esa suposición se cumple ya que el mineral fechado es claramente más rico en U y/o Th que el encajante. En algún caso como el de algunos apatitos muy pobres en dichos elementos este principio puede no ser válido.
2. La distribución del U y Th en el cristal debe conocerse. Si no se conoce se considera una distribución homogénea (Farley et al. 1996) y por tanto se deben escoger los cristales aparentemente homogéneos (sin zonación, sin inclusiones, etc.) para que los valores de la corrección aplicada sean correctos.

Las variables más importantes para establecer el factor (F_T) que se aplica para corregir la pérdida de partículas alfa por eyección son la relación superficie/volumen (β) y la distancia de frenado (*stopping distance*). Si la relación β es pequeña la corrección será menor. La distancia de frenado dependerá del isótopo padre que genera la partícula de helio (cada proceso de desintegración se produce con una energía característica) y de la densidad del medio atravesado.

Para aplicar dicha corrección se utilizan cristales de morfología conocida y tamaño

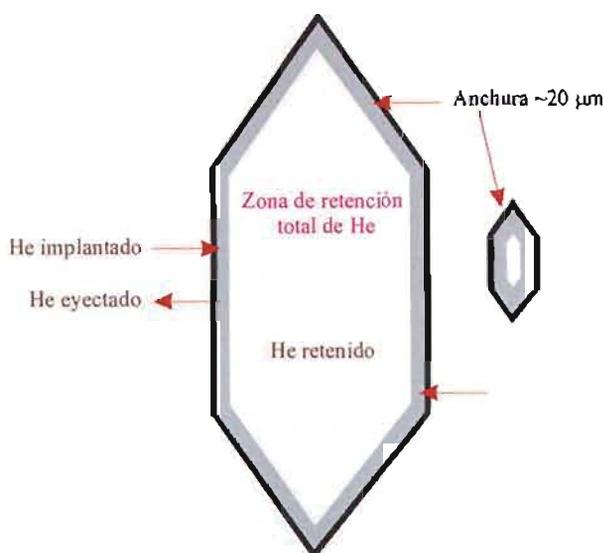


Figura 11.1. Distribución del helio radiogénico en un cristal. Modificado de Farley (2002).

homogéneo y se calcula un valor de corrección F_T basado en las dimensiones medidas y la densidad del mineral considerado.

La fluorita es un mineral con una densidad de 3.18 g/cm^3 . Este valor es parecido al del apatito (3.15-3.20), por lo que se puede suponer que la distancia de frenado es similar en ambos minerales, alrededor de $20 \mu\text{m}$.

11.4.6. Difusión del He

La difusión del He se ha investigado en diferentes fases. Por ejemplo se conoce que no hay retención de helio en el cuarzo (Trull et al. 1991), sanidina y moscovita (Lippolt y Weigel 1988) de forma que estos minerales no son potencialmente datables por este método. Sin embargo se cree que el helio sí es retenido por otros minerales como son el olivino (Trull et al. 1991), piroxeno (Lippolt y Weigel 1988), anfíbol (Lippolt y Weigel 1988), granate (Dunai y Roselieb 1996), circón no metamórfico (Hurley 1952; Damon y Kulp 1957), titanita no metamórfica (Hurley 1952; Reiners y Farley 1999), apatito (Zeitler et al. 1987), allanita (Wolf 1996), magnetita (Fanale y Kulp 1962), hematita (Wernicke y Lippolt 1994; Bahr et al. 1994), vidrio basáltico (Graham et al. 1987) y aragonito (Bender 1973). En algunos de estos minerales se conoce bien como retienen el helio en diferentes condiciones. Sin embargo en la mayoría no se conoce su comportamiento según se modifique la temperatura, el tamaño de los cristales y/o el grado de metamictización producido por el proceso de desintegración radioactiva.

Para utilizar estos minerales como termocronómetros es preciso conocer su comportamiento de difusión a diferentes temperaturas. Con este fin se realizan experimentos de laboratorio que nos permiten determinar los parámetros de la ecuación de tipo Arrhenius:

$$D/a^2 = D_0/a^2 e^{-E/RT}$$

En que D es la difusividad; D_0 la difusividad a temperatura infinita; E la energía de activación; R la constante de los gases; T la temperatura en grados Kelvin y " a " el radio de difusión (Fechting

y Kalbitzer 1966).

Si se cumple esta relación, las mediciones $\ln(D/a^2)$ en función del inverso de la temperatura se proyecta en una línea recta con intersección en $\ln(D/a^2)$. Si las mediciones de difusión no se proyectan en una línea recta esto nos indica que el comportamiento difusivo es más complejo. Por el momento solo se conoce en detalle el comportamiento difusivo del apatito. Diferentes laboratorios estudian como varía la difusión en algunas fases en función del tamaño y forma de los cristales, su composición química y los defectos o destrucción producidos por la radiación. Las temperaturas de cierre obtenidas para algunos minerales a partir de los experimentos de difusión son los siguientes (Fig. 11.2):

Apatito: temperatura de cierre de 100°C suponiendo una tasa de enfriamiento de 10°C/Ma (Zeitler et al. 1987; Lippolt et al. 1994; Wolf et al. 1996; Warnock et al. 1997; Farley 2000).

Hematita: se ha determinado una temperatura de cierre de 220°C en granos de hematita especular de unos $500 \mu\text{m}$ de diámetro (Lippolt et al. 1993; Bahr et al. 1994). En hematita botroidal de tamaño superior a $10 \mu\text{m}$ se ha estimado que la temperatura de cierre es solo de unos 120°C (Bahr

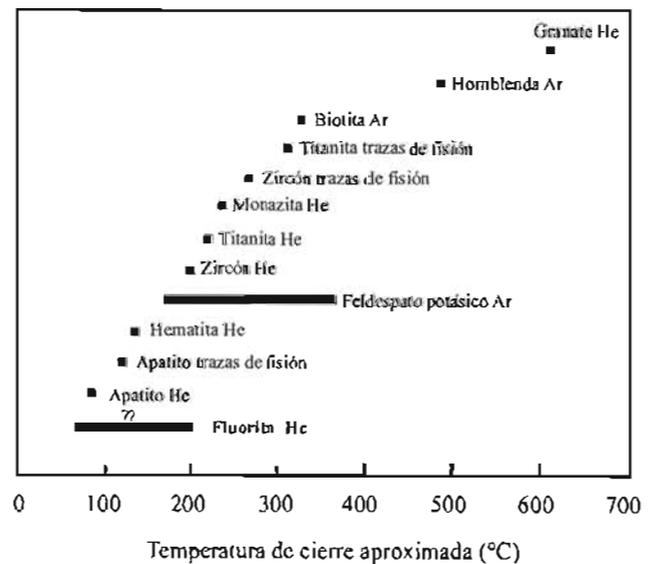


Figura 11.2. Temperatura de cierre en distintos minerales. Modificado de Farley (2002). El rango posible de la fluorita se establece en base a los datos de P. W. Reiners (comunicación personal) y de Evans et al. 2005.

et al. 1994; Wernicke y Lippolt 1994). Sin embargo el papel que juega la distribución de tamaños y los controles químicos en la difusión del He necesita de más investigación.

Titanita: Reiners y Farley (1999) estiman que la temperatura de cierre en granos de unos 500 μm se aproxima a los 200°C.

Circón: se tienen pocos datos de la difusión de He en circón dado que no presenta una relación de tipo Arrhenius. Reiners y Farley (2000) proponen una temperatura mínima de cierre de 180°C. Los procesos de metamictización deben ser importantes en este mineral.

Granate: Dunai y Roselieb (1999) proponen temperaturas de cierre muy altas para el granate (aprox 600°C). Hasta el momento no se conoce que efectos puede tener la composición química altamente variable en este grupo mineral.

11.5. Datación (U-Th)/He de fluorita

Dado que las fluoritas del Sur de México no pudieron ser fechadas mediante Sm/Nd ni trazas de fisión, intentamos datarlas por primera vez por el método (U-Th)/He. A continuación presentamos los resultados obtenidos por considerarlos de interés a nivel nacional y mundial dado que la metodología propuesta puede aplicarse a depósitos que tengan fluorita con concentraciones de U mayores que 1 $\mu\text{g/g}$.

La fluorita es adecuada para ser datada por este método ya que puede contener hasta decenas de $\mu\text{g/g}$ de U y Th en algunos depósitos. En el caso de los depósitos de fluorita del Sur de México se han identificado muestras de fluorita que contienen hasta 100 $\mu\text{g/g}$. El uranio se encuentra básicamente en la estructura de la fluorita en concentraciones bajas, probablemente no superiores a 10 $\mu\text{g/g}$ y en pequeñas inclusiones de uraninita (Capítulo 3) y es mucho más abundante en las variedades de color púrpura o muy oscuras. En todos los casos estudiados por nosotros los contenidos en Th (< 2 $\mu\text{g/g}$) son muy inferiores a los de U.

11.5.1. Instrumentación

La medida de las concentraciones de los gases nobles por espectrometría de masas sólo puede llevarse a cabo con gran precisión mediante dilución isotópica. Los métodos de "volumetría" (intensidad de la señal equivalente a presión) son posibles si se acepta un error igual o mayor al 1-2 %. Cualquier espectrómetro de masas de segunda generación (década de los 80) puede detectar y medir las relaciones isotópicas de todos los gases nobles excepto el He. Este presenta un problema particular. Mientras que la medición del ^4He es muy sencilla y no presenta interferencias significativas, el ^3He tiene una superposición isobárica con el HD^+ (y T^+ y H_3^+). La señal de esta interferencia puede llegar a ser superior a la señal del muy poco abundante ^3He , por lo que es indispensable separar ambos por su diferencia de masa. Para ello se requiere de un espectrómetro de gases nobles de radio igual o superior a unos 20 cm.

El espectrómetro de masas del Instituto de Geología de la UNAM, modelo MM1200, es una máquina de segunda generación que tiene resolución suficiente para medir todos los isótopos de los gases nobles menos el ^3He . El límite de detección para cada gas noble es diferente, pues depende de la facilidad con que la fuente de iones puede ionizarlo. Este límite disminuye al aumentar la masa, siendo para el MM1200 equipado con un detector Faraday de aprox. $2 \cdot 10^{-15}$ mol para el He, unos $2.5 \cdot 10^{-16}$ mol para el Ar y $1 \cdot 10^{-16}$ mol para el Xe. Un aspecto favorable es que el espectrómetro del Instituto de Geología tiene un efecto de memoria muy bajo para el He, por lo que pueden medirse concentraciones muy pequeñas.

El sistema láser infrarrojo de CO_2 permite extraer los gases nobles de cristales individuales de pequeño tamaño, trabaja con un blanco instrumental muy bajo y permite realizar análisis en menor tiempo fundiendo fácilmente minerales con alta temperatura de fusión (p.ej. la fluorita 1423°C). Una ventaja adicional del sistema láser es que nos permite visualizar que el proceso de fusión es completo y verificar que se extrajo todo el He que tenía la muestra. Desafortunadamente el

calentamiento por láser provoca la pérdida parcial del U y del Th. Reiners y Farley (1999) demuestran que al fundir titanitas incluso a baja potencia del láser se pierde una parte importante del U. Este elemento se vaporiza y deposita en alguna parte de la cámara de ablación. Un resultado similar fue obtenido por Stuart et al. (1999) en el caso de los apatitos. Esto dificulta la posibilidad de medir el U, Th y He en la misma alícuota si no se usa un empaquetamiento con metal (House et al. 2000). Dado que el láser de infrarrojo usado por nosotros tiene una longitud de onda ($10.6\mu\text{m}$) que presenta gran reflectividad para los metales (en general > 0.98) no es adecuado usar el método de empaquetamiento en hoja de metal.

11.5.2. Selección y limpieza de las muestras

La selección de muestras ha sido compleja dada la gran variedad textural de los depósitos (ver Capítulo 3). Las fluoritas primarias son masivas, bandeadas o coliformes. Como texturas secundarias se han identificado diferentes tipos de brechas, nódulos y sobrecrecimientos de pequeños cristales incoloros o amarillos.

La mayor parte de las mediciones se han realizado en fluoritas tempranas cuidadosamente seleccionadas. Para asegurarnos de la pureza y homogeneidad del material todos los cristales han sido inspeccionados mediante lupa binocular. Esta selección es crítica dado que se han medido por separado el He y el (U-Th).

Las muestras seleccionadas se limpiaron con ácido nítrico diluido durante 15-20 minutos en un baño de ultrasonidos. Este procedimiento disminuye la presencia de materia orgánica adherida a la superficie del cristal sin afectar a la fluorita.

11.5.3. Fusión de la muestra y extracción de gases nobles

Una vez limpias y secas, las muestras se pesaron en una balanza con precisión de 1 microgramo y se cargaron en un portamuestras de cobre de 5 cm de diámetro con 81 orificios (ver Figura 11.3). Este portamuestras se cubrió con una ventana de ZnSe para evitar que al ser

calentados los fragmentos de fluorita fueran eyectados a otros orificios. Todo el conjunto se situó en una cámara de acero inoxidable de alto vacío con un visor de CLEARTRAN (ZnS).

La cámara se calentó durante varias horas para mejorar el vacío, pero a baja temperatura (menor a 60°C) para evitar la pérdida de He por difusión, dado que no se conocen detalladamente las propiedades de difusión de la fluorita. La presión final de la línea de extracción después de 4-5 días de bombeo era inferior a los 4×10^{-9} Torr. Las muestras fueron fundidas mediante un láser de CO_2 de 50W de potencia desenfocado y con un diámetro del haz variable, de 1 a 3 mm. Los gases extraídos durante la fusión de las fluoritas se atraparon mediante una trampa fría (*cold finger*), una trampa con carbón activado –ambas enfriadas con nitrógeno líquido– y dos trampas de estado sólido SAES[®] NP10, una a temperatura ambiente y la otra a 400°C . Pasados 10 minutos de la fusión y atrapados todos los gases menos el He y Ne, estos se equilibran en el espectrómetro MM1200 operando en modo estático. La señal se adquirió mediante un multiplicador de electrones secundarios Balzers[®] 218. Este multiplicador está equipado con un dínodo de conversión al que aplicamos un voltaje de -2200V. El ajuste de la tasa de conversión de iones a electrones independientemente de la ganancia mejora la estabilidad de las mediciones. La ganancia del multiplicador es un factor de aproximadamente 70-80 respecto al detector Faraday. La sensibilidad es de unos 2×10^{-17} mol de ^4He . Se comprobó que los blancos (6×10^{-15} mol) contribuyeron en menos de un 1% a la señal analítica, excluyendo las muestras cuya señal fue excesivamente baja ($< 1\text{nA}$) y no han dado resultados confiables (ver sección 11.6).

11.5.4. Medición del U y Th

Dado que con la infraestructura actual no se puede medir el (U-Th) en la misma alícuota que el He se seleccionaron 200 mg de muestra para medir el U y Th mediante ICP-MS.

Se tomó esta cantidad relativamente grande de muestra para obtener un buen promedio del U y Th. En base a las mediciones realizadas en

estándares internacionales se asume para estas determinaciones un error máximo del 5%.

Las concentraciones de U y Th obtenidas para dos muestras de 200 mg del apatito de Durango son 13.5 y 256 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. Por otra

parte, para detectar diferentes inhomogeneidades que pudiera haber en la distribución de U y Th en la mayoría de casos se han realizado duplicados de las mediciones de ^4He , descartando los casos en que los duplicados dan valores muy diferentes.

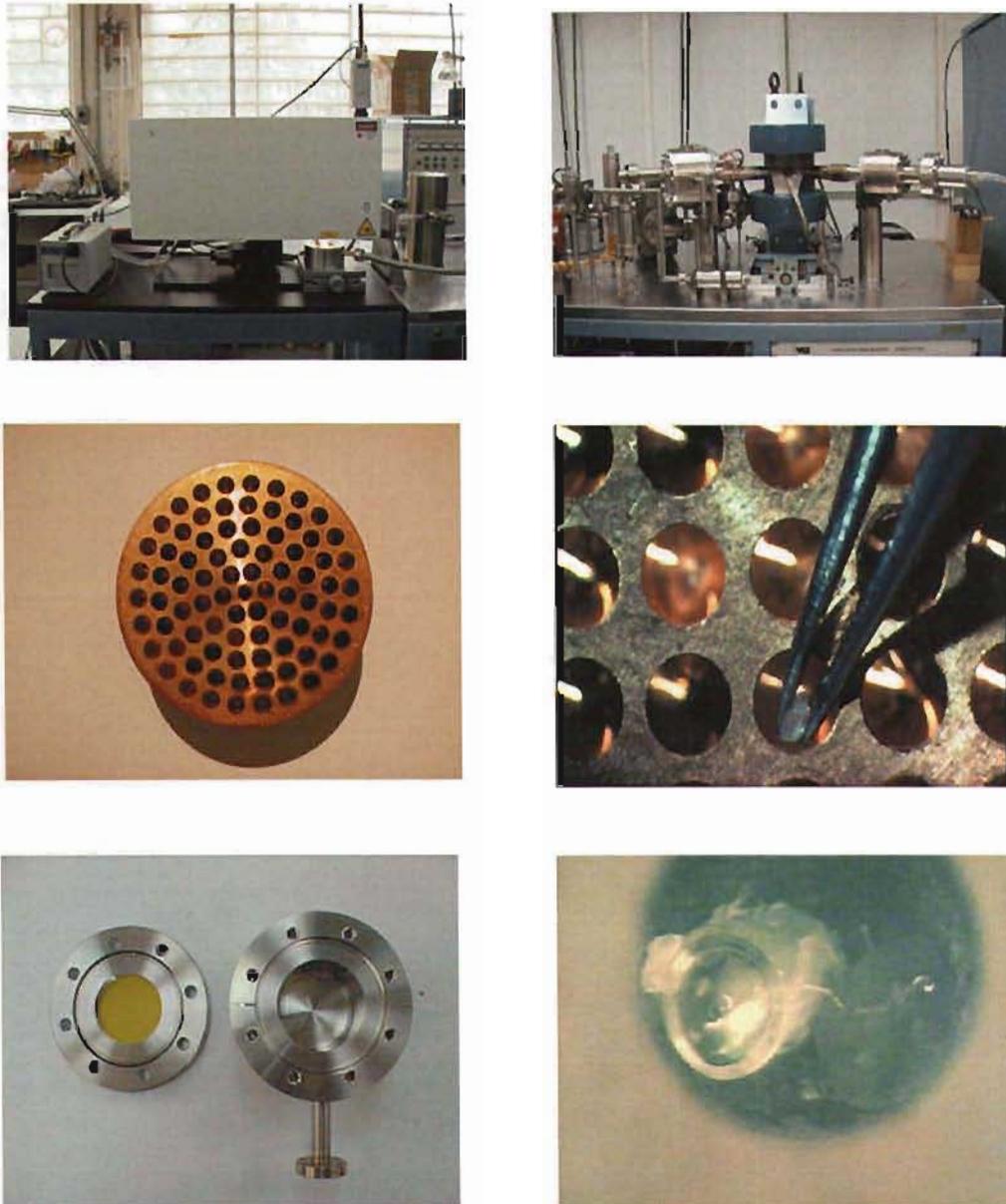


Figura 11.3. Instrumentación utilizada en la datación (U-Th)/He en fluorita
 1. Láser de infrarrojo Merchantek MIR-10-50W (emite en la longitud de onda de $10.6 \mu\text{m}$).
 2. Espectroméetro de masas MM1200 del Instituto de Geología. UNAM.
 3. Portamuestras de cobre de 5 cm de diámetro con 81 orificios.
 4. Proceso de carga de las muestras.
 5. Cámara de acero inoxidable de alto vacío con un visor de CLEARTRAN (ZnS).
 6. Proceso de fusión de fluorita mediante láser. Es remarcable la generación de una burbuja de ^4He durante el calentamiento a una temperatura próxima a la de fusión ($\sim 1450^\circ\text{C}$).

11.5.5. Calibración del método

No teniendo un trazador (spike) de ^3He , la cantidad de ^4He se determinó por un método empírico análogo a la calibración relativa del método Ar/Ar (ver sección 11.7). Para la calibración se utilizó el apatito de Cerro de Mercado (Durango, México) según la siguiente rutina:

Se seleccionó un apatito grande no fracturado y se limpió. Se marcó su parte externa con tinta y se fragmentó eliminando todos los fragmentos pintados (es decir la periferia). Se limpiaron en agua destilada y ultrasonidos. Se pesaron con precisión de microgramo diferentes fracciones (0.2-4 mg) y se montaron en el portamuestras de cobre de la misma forma que se ha descrito para las muestras de fluorita. Se calentaron y fundieron con el láser. Se separaron dos fracciones para medir U y Th mediante ICP-MS, obteniéndose valores promedio de 13.5 y 256 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. También se midió el Sm, dando un valor de 240 $\mu\text{g/g}$, que se ha usado para calcular su contribución alfa (aproximadamente 0.8% del total).

La concentración de He en el apatito se calcula a partir de su edad (31.4 Ma) y sus contenidos de

U, Th y Sm, obteniéndose $1.26 \cdot 10^{-8}$ mol/g. La señal obtenida (nA) para el apatito fue convertida a mol de He usando el valor anterior, el peso de cada alicuota y la recta obtenida (Tabla 11.2 y Fig. 11.4). Una muestra que quedó fuera de escala (Az92a) fue medida por triplicado para confirmar la correlación. Creemos que la calibración se mantiene lineal por encima de los 70nA.

11.5.6. Difusión del He en la fluorita

El comportamiento de difusión del He en la fluorita no se conoce bien. La fusión mediante láser no nos permite el control directo de la temperatura y de la homogeneidad de ésta, por lo que no es posible realizar mediciones directas de difusión con este método. Solo hemos encontrado tres referencias de experimentos de difusión de He en fluorita. En el primero (Evans et al. 2002) reportan temperaturas de cierre próximas a 60°C. En el segundo (<http://geology.yale.edu/reiners/expdev.html>) y comunicación personal del autor) se indican temperaturas de cierre (Fig. 11.2) próximas a 200°C. Evans et al (2005) reportan valores de $90 \pm 10^\circ\text{C}$ para una tasa de enfriamiento de 10°C por millón de años. Por presentar una estructura cúbica compacta dicho mineral debe

Peso (mg)	nA	mol	Peso (mg)	nA	mol
Experimento 3			Experimento 4		
0.342	1.860	4.2750E-12	0.382	2.674	4.7750E-12
0.192	1.018	2.4000E-12	1.262	7.552	1.5775E-11
0.597	3.377	7.4625E-12	2.033	11.454	2.5413E-11
0.462	2.575	5.7750E-12	0.816	4.933	1.0200E-11
0.620	3.563	7.7500E-12	0.706	4.297	8.8250E-12
0.330	1.974	4.1250E-12	3.317	18.545	4.1463E-11
2.021	12.070	2.5263E-11	0.839	5.060	1.0488E-11
2.192	13.389	2.7400E-11	2.640	14.710	3.3000E-11
0.703	4.193	8.7875E-12	[mol] = $1.25314 \cdot 10^{-14}$ [nA] ² + $2.02676 \cdot 10^{-12}$ [nA]		
1.138	6.887	1.4225E-11	$r^2 = 0.9989$		
1.173	6.782	1.4663E-11			
[mol] = $-1.07034 \cdot 10^{-14}$ [nA] ² + $2.20098 \cdot 10^{-12}$ [nA]					
$r^2 = 0.9992$					

Tabla 11.2. Resultados de la calibración experimental del ^4He usando el apatito de Cerro de Mercado (Durango).

retener mejor el He que otros minerales con estructura más abierta como el apatito y por tanto que la temperatura de cierre debe ser superior a los 60°C. También hemos observado que a baja potencia del láser la fluorita se rompe en pequeños fragmentos. Esto explicaría que la temperatura de cierre de estos fragmentos sea menor al producirse un cambio muy drástico del parámetro D_0/a^2 en los experimentos en los que no se observa directamente el mineral. Esto podría explicar las bajas temperaturas de cierre obtenidas por Evans (2002), aunque no tenemos más datos para confirmarlo.

En el trabajo de Evans et al. (2005) se utilizan muestras de fluorita con cristales de pocos mm de diámetro. En nuestro caso los cristales utilizados son en general de mayor tamaño, por lo que las temperaturas de cierre son previsiblemente superiores a las reportadas por estos autores.

Cherniak et al. (2001) encuentran que la difusión de REE, Sr y Y en fluorita es muy baja a las temperaturas típicas de precipitación de este mineral. A pesar de que no podemos establecer una comparación directa con estos datos, sí nos sugieren temperaturas de cierre moderadas para el He en la fluorita. Por otra parte Stuart y Turner (1992) y Yamamoto et al. (2001) utilizan la fluorita para determinar relaciones isotópicas de He dado que encuentran que este mineral es retentivo a la pérdida de He en depósitos de tipo Mississippi Valley por largos periodos de tiempo (> 200 Ma). Estos yacimientos se caracterizan por haber experimentado temperaturas similares a las

que nosotros reportamos en los yacimientos de fluorita del Sur de México, por lo que consideramos viable extrapolar los datos de retención de He a las fluoritas analizadas.

Como último dato a mencionar destacamos que Harder (1987) estudió el proceso de "annealing" o borrado de trazas de fisión en fluorita y estimó una temperatura de cierre de 90° a 110°C para este mineral. Nosotros creemos en base a lo mencionado anteriormente que la temperatura de cierre para el helio en fluorita es como mínimo igual a la que presenta para las trazas de fisión, pues estas se autoreparan relativamente rápido en la fluorita (Chadderton, comunicación personal).

La fluorita estudiada precipitó a partir de fluidos hidrotermales con temperaturas inferiores a 200°C (ver Capítulos 7 y 8) y es muy probable que la temperatura descendiera de forma rápida después del episodio de mineralización.

En conclusión, la temperatura de cierre para el helio en la fluorita analizada sería $\geq 100^\circ\text{C}$. La pérdida de helio por difusión no fue pues un factor importante.

11.6. Resultados

En total se han procesado 30 muestras de fluorita en las cuales se ha medido el He por espectrometría de masas y el U y Th mediante ICP-MS. Para contrastar los resultados y las posibles fuentes de error la mayoría de muestras se han medido por duplicado.

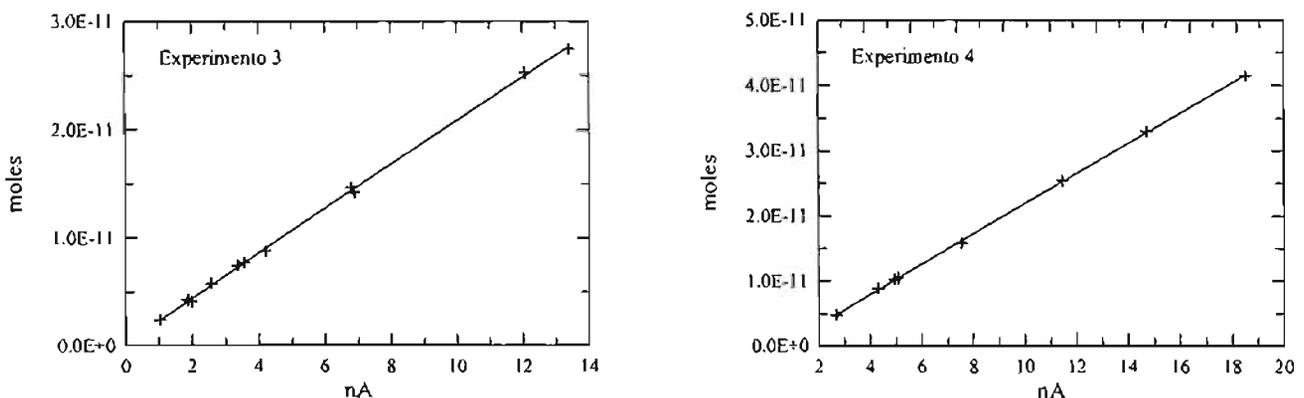


Figura 11.4. Gráfica de los datos de la Tabla 11.3 para los dos experimentos realizados.

La selección de las muestras es crítica en cualquier estudio geocronológico y en el caso de los yacimientos minerales es crucial. Los cuerpos mineralizados se localizan en zonas con una circulación intensa de fluidos, procesos de brechificación, reemplazo, relleno de cavidades, remobilización, redisolución, etc. Es difícil pensar que todos estos procesos que podemos identificar petrográficamente correspondan a un solo estadio de mineralización. Si las muestras correspondientes a los diferentes estadios no son identificadas y analizadas en grupos separados los resultados pueden ser desconcertantes.

Todas las muestras del distrito Taxco pertenecen a la mina La Azul, por ser este el depósito de mayor tamaño y que presenta mayor variedad textural. Del distrito Zacualpan se midieron solo tres muestras (Za1, Za2 y Na1) ya que su bajo contenido en (U+Th inferior a 2 $\mu\text{g/g}$) no nos permite la datación precisa de estos depósitos mediante el método (U-Th)/He.

El depósito monomineral La Azul se caracteriza por una gran variedad textural (ver Capítulo 3). Las texturas primarias comprenden principalmente diferentes tipos de bandeados, cuerpos masivos de cristales de gran tamaño y estructuras de tipo coliforme. En todos los casos se han seleccionado muestras homogéneas con cristales milimétricos íntimamente empaquetados entre sí. Como texturas secundarias encontramos brechas, nódulos, relleno de cavidades y finas capas de fluorita incolora o amarilla en las partes más externas.

11.6.1. Fluorita temprana o F1

Una breve descripción de las muestra de fluorita temprana utilizadas se encuentra en la Tabla 11.3 y los resultados obtenidos en la Tabla 11.4.

1. Para la muestra Az5, de las dos alícuotas en las que se analizó el helio solo la segunda da una edad coherente. Creemos que la primera puede presentar pequeñas inclusiones de carbonato y dado que se analizó menos masa que la segunda nos da más error.
2. Las muestras Az-7 y Az-92 son muestras que presentan múltiples bandas de fluorita con

diferentes coloraciones. En el caso de la muestra Az-7 dado que las diferentes bandas (negro-blanco) tienen la misma concentración de He solo se midió la concentración de U en una alícuota promedio de estas bandas. Para la muestra Az-92, ya que las diferentes bandas (púrpura-marrón) presentan concentraciones de He distintas, la concentración de U se midió en cada una de ellas.

3. La muestra Az21 es de fluorita primaria pura, sin embargo la edad obtenida es anómalamente alta (> 40 Ma) y no se reproduce bien. Creemos que estas edades pueden deberse a dos motivos que están relacionados entre sí:
 - a. Contenido no homogéneo de U. En este caso no se muestrearon por separado las diferentes bandas y solo se seleccionó material de la banda más oscura, pero podría haber mezcla con material de las bandas más claras ya que el límite entre las diferentes bandas no está tan definido como en la muestra Az7.
 - b. Por otra parte esta muestra presenta una baja concentración de U (2.1 $\mu\text{g/g}$) de forma que un error pequeño en la medición de U implica una gran variación de la edad.
4. Para la muestra N3 obtenemos edades sin sentido geológico. Esta muestra se tomó sin seleccionar fluorita pura para determinar que influencia podía tener la presencia de otras fases como la barita y el cuarzo en la determinación de la edad (U-Th)/He. Para esta muestra se analizaron dos fracciones y se obtuvieron en cada caso diferentes edades (144, 232 Ma) sin ningún significado geológico y nos demuestra nuevamente la importancia de seleccionar bien el material a estudiar.
5. Creemos que la variación observada en las tres alícuotas de la muestra T1 (18, 36 y 45 Ma), se debe a una distribución irregular de las microinclusiones de barita, que poseen un contenido muy bajo de uranio. Se trata pues de una muestra poco homogénea.
6. De la muestra A15 se realizaron tres análisis.

En dos casos se obtuvieron edades cercanas a 14 Ma y en el otro una edad de 26 Ma. Creemos que estas edades no son significativas y se deben al pequeño tamaño que presentan los cristales de fluorita (pérdida por difusión) y a la imprecisión asociada al bajo contenido de U (0.3 $\mu\text{g/g}$). No se descarta tampoco que la presencia puntual de pequeñas impurezas de cuarzo pueda tener algún efecto.

7. La muestra Az2 es una ritmita de cuarzo y fluorita y dado que sabemos que es una fluorita que se formó en etapas tempranas de la mineralización, creemos que las variaciones que se obtienen de las tres fracciones analizadas deben relacionarse con impurezas de sílice. Las bandas de fluorita y sílice son muy finas y es difícil separar totalmente ambas fases. Solo en la tercera alícuota obtenemos una edad coherente (35 Ma) mientras que para las otras dos obtenemos edades más jóvenes de lo que esperamos en fluorita temprana. Dado que el tamaño de los cristales es muy pequeño no podemos descartar en estos casos pérdidas de He por difusión.
8. Para la muestra Az25 no se pudieron hacer mediciones fiables. Al ser calentada explotó en múltiples fragmentos y no pudo fundirse más que parcialmente con el láser. Creemos que esta respuesta debe relacionarse con el gran número de inclusiones fluidas que presenta. Esta fluorita nos daría el límite máximo para la concentración de He en las inclusiones fluidas, aunque lógicamente debe ser bastante inferior pues una parte de la muestra se fundió.
9. Las muestras Za1, Za2 y N1 son del distrito de Zacualpan. En los tres casos las concentraciones de U son muy bajas (0.04 $\mu\text{g/g}$, 0.14 $\mu\text{g/g}$ y 0.02 $\mu\text{g/g}$, respectivamente). Esto dificulta enormemente su datación mediante (U-Th)/He ya que estamos trabajando en los límites de detección. Por otra parte el peso de muestra utilizado fue insuficiente si tomamos en cuenta que están empobrecidas en (U+Th). La señal obtenida fue inferior a 1nA y no puede ser utilizada para calcular la edad con precisión. Creemos que la edad de estas muestras puede obtenerse introduciendo dilución isotópica en las mediciones. En el futuro vamos a realizar más análisis de fluorita de este distrito esperando que algunas tengan un mayor contenido en U y nos puedan dar edades que permitan relacionar temporalmente las muestras del distrito minero de Zacualpan con las del distrito minero de Taxco.
10. La muestra Tx1 corresponde a fluorita transparente asociada a sulfuros de las mineralizaciones metálicas de Taxco. El interés de esta muestra estaba en correlacionar la edad de los depósitos de fluorita de Taxco con la edad de los yacimientos metálicos de la zona. Sin embargo, dado que la concentración en U es muy baja no se obtienen resultados fiables de la edad de la misma y no podemos establecer la correlación temporal entre estos depósitos. La pobreza en uranio de la fluorita de los yacimientos metálicos de Taxco nos induce a pensar en fluidos de diferente naturaleza para los dos tipos de depósito.
11. La muestra Gal es de un cristal de galena asociado a fluorita de la mineralización Ag-Pb-Zn de Taxco. Es la primera prueba que realizamos para medir He en un sulfuro. Dado que el contenido en uranio es bajo y la cantidad de muestra no fue suficiente (se obtiene una señal muy inferior a 1 nA) la edad obtenida no tiene ninguna precisión pero creemos que en un futuro próximo podremos datar galenas y otros sulfuros mediante este método si utilizamos dilución isotópica para el U y el Th.

MUESTRA	NOTA	COLOR	DESCRIPCIÓN
Az5	1	Violáceo	Muestra con fluorita violácea muy oscura y textura irregular asociada al reemplazo de carbonato. Se puede observar la presencia de calcita tardía rellenando algunas cavidades.
Az7	2	Blanco y gris oscuro	Muestra formada por bandas centimétricas alternas de fluorita blanca (Az7bl) y fluorita oscura (Az7ng)
A20		Violáceo	Muestra con fluorita violácea bastante masiva en la que podemos observar una textura orientada. Presenta porosidad rellenada por fluorita tardía y minerales del grupo de la arcilla. Con microscopía óptica se observa que la fluorita se encuentra localmente asociada a sílice.
Az20		Violáceo claro	Capa de unos 2 cm formada exclusivamente por grandes cristales de fluorita (> 10 cm)
Az24		Púrpura, tono variable	Muestra con múltiples capas de diferente color y grosor de fluorita botroidal.
Az92	2	Marrón, púrpura	Muestra de fluorita masiva con dos tonalidades (marrón Az92b y púrpura Az92a) que se distribuyen de forma irregular.
N2		Violáceo	Fluorita asociada al reemplazo del carbonato de la Fm. Morelos. Cristales inferiores a 1mm. Pequeñas vetas y cavidades tardías.
T3		Violáceo	Brecha con clastos centimétricos de fluorita violácea y cemento carbonatado.
Az17		Amarilla	Cristales milimétricos de fluorita amarilla asociada a fluorita con diferente coloración. Poco frecuente.
Az21	3	Marrón, blanco	Fluorita con bandas centimétricas y alternas de fluorita oscura (marrón) y claras (gris-blanco) en contacto con el carbonato de la Fm. Morelos.
N3	4	Violácea	Fluorita de grano fino e impura. Muy pobre en U.
T1	5	Violácea	Fluorita masiva de grano fino y color violáceo. A nivel microscópico se observa que dicha fluorita está asociada a pequeños cristales de barita.
A15	6	Grisáceo	Fluorita de grano muy fino mezclada con sílice microcristalina.
Az2	7	Violáceo, gris	Ritmita de fluorita violácea de grano fino y sílice microcristalina.
Az25	8	Azul claro	Costra centimétrica de fluorita blanco-azulada con muchas inclusiones.
Za1	9	Transparente	Grandes cristales (< 0.5 cm) de fluorita transparente sin U.
Za2	9	Blanco, transparente	Cristales perfectos de fluorita blanca-transparente muy pobres en U.
Na1	9	Verde	Grandes cristales de fluorita bien cristalizada de color verde esmeralda.
Tx1	10	Muy transparente	Fluorita transparente bien cristalizada en contacto con galena del distrito Taxco.
Gal	11	Gris	Galena asociada a fluorita de los yacimientos metálicos de Taxco.

Tabla 11.3. Caracterización de las fluoritas tempranas (F1) fechadas mediante (U-Th)/He. Los números en la columna "nota" se refieren a las explicaciones del texto (sección 11.6.1).

Muestra	Análisis LGN-	Peso mg	Sr µg/g	U µg/g	Th µg/g	Señal nA	⁴ He mol/g	Edad Ma	Error ± 1σ
Az-5	92	9.19	147	3.63	0.1	1.778	4.051E-10	20.6	± 1.0
	97	13.595	147	3.63	0.1	3.987	6.209E-10	31.5	± 1.6
Az-7bl	40	11.122	379	4.83	0.34	4.303	8.404E-10	31.7	± 1.6
	61	5.481	379	4.83	0.34	2.237	8.955E-10	33.8	± 1.7
Az-7ng	62	6.771	488	4.83	0.34	2.480	8.027E-10	30.3	± 1.5
	41	7.355	488	4.83	0.34	2.877	8.558E-10	32.3	± 1.6
A-20	56	7.469	43	68.5	0.68	45.113	1.247E-08	33.6	± 1.7
	33	5.023	43	68.5	0.68	27.347	1.127E-08	30.4	± 1.5
Az-20	52	8.898	214	21	<0.06	15.646	3.604E-09	31.8	± 1.6
Az-24	95	10.85	511	7.56	<0.06	6.334	1.251E-09	30.7	± 1.5
	86	2.531	511	7.56	<0.06	1.656	1.369E-09	33.5	± 1.7
Az-92 l	83	8.080	409	51.5	0.06	32.970	9.080E-09	32.6	± 1.6
	91	8.648	409	51.5	0.06	40.214	1.035E-08	37.2	± 1.9
Az-92 m	90	2.402	956	94.4	<0.06	17.614	1.632E-08	32.0	± 1.6
	82	6.075	956	94.4	<0.06	44.790	1.641E-08	32.2	± 1.6
	103	9.820	956	94.4	<0.06	71.535	1.621E-08	31.8	± 1.6
N2	44	7.636	107	25.3	0.09	13.483	3.661E-09	26.8	± 1.3
	65	8.696	107	25.3	0.09	19.096	4.419E-09	32.3	± 1.6
T-3	22	6.467	380	26.9	0.06	13.560	4.345E-09	29.9	± 1.5
	51	7.791	380	26.9	0.06	17.531	4.567E-09	31.4	± 1.8
Az-17	55	7.767	81	2.01	<0.06	1.206	3.424E-10	31.6	± 1.6
	30	7.552	81	2.01	<0.06	1.260	3.679E-10	33.9	± 1.7
Az-21	19	7.891	328	2.11	<0.06	0.863	2.415E-10	21.2	± 1.1
	49	6.253	328	2.11	<0.06	1.347	4.749E-10	41.6	± 2.1
	69	9.349	328	2.11	<0.06	2.169	5.093E-10	44.6	± 2.2
N3	68	11.642	57	1.27	0.15	5.536	1.027E-09	144.0	± 7.2
	48	8.227	57	1.27	0.15	6.376	1.666E-09	232.0	± 11.6
T-1	21	7.038	225	8.91	0.06	2.846	8.848E-10	18.4	± 0.9
	71	6.493	225	8.91	0.06	5.310	1.767E-09	36.6	± 1.8
	58	10.426	225	8.91	0.06	10.725	2.163E-09	44.8	± 2.2
A-15	84	9.642	31	2.57	<0.06	0.873	1.887E-10	13.6	± 0.7
	96	8.967	31	2.57	<0.06	0.840	1.952E-10	14.1	± 0.7
	98	11.723	31	2.57	<0.06	1.988	3.554E-10	25.6	± 1.3
Az-2	102	7.074	87	4.02	0.09	1.124	3.316E-10	15.2	± 0.8
	101	8.873	87	4.02	0.09	2.188	5.174E-10	23.7	± 1.2
	85	5.04	87	4.02	0.09	1.851	7.691E-10	35.2	± 1.8
Az-25	20	6.871	486	7.8	1.19	0.763	2.454E-10	5.6	± 0.3
	54	9.854	486	7.8	1.19	1.728	3.857E-10	8.9	± 0.4
Za-1	28	9.854	71	0.04	0.09	0.431	9.677E-11	287.0	± 14.4
Za-2	29	6.347	359	0.14	2.06	0.048	1.679E-11	5.0	± 0.3
	74	9.847	359	0.14	2.06	0.091	2.040E-11	6.0	± 0.3
Na-1		10.743	36	0.02	0.09	0.026	3.20E-12	14.3	± 0.7
		22.354	36	0.02	0.09	0.012	2.09E-12	9.4	± 0.5
Tx2		8.425	7	0.05	0.15	0.075	2.13E-12	4.6	± 0.2
		15.62	7	0.05	0.15	0.077	1.52E-12	3.3	± 0.2
Ga1		8.144				0.088	2.75E-12		
		14.702				0.012	5.68E-13		

Tabla 11.4 Edades (U-Th)/He de la fluorita temprana (F1). Para su explicación ver texto en 11.6.1 y 11.6.2.

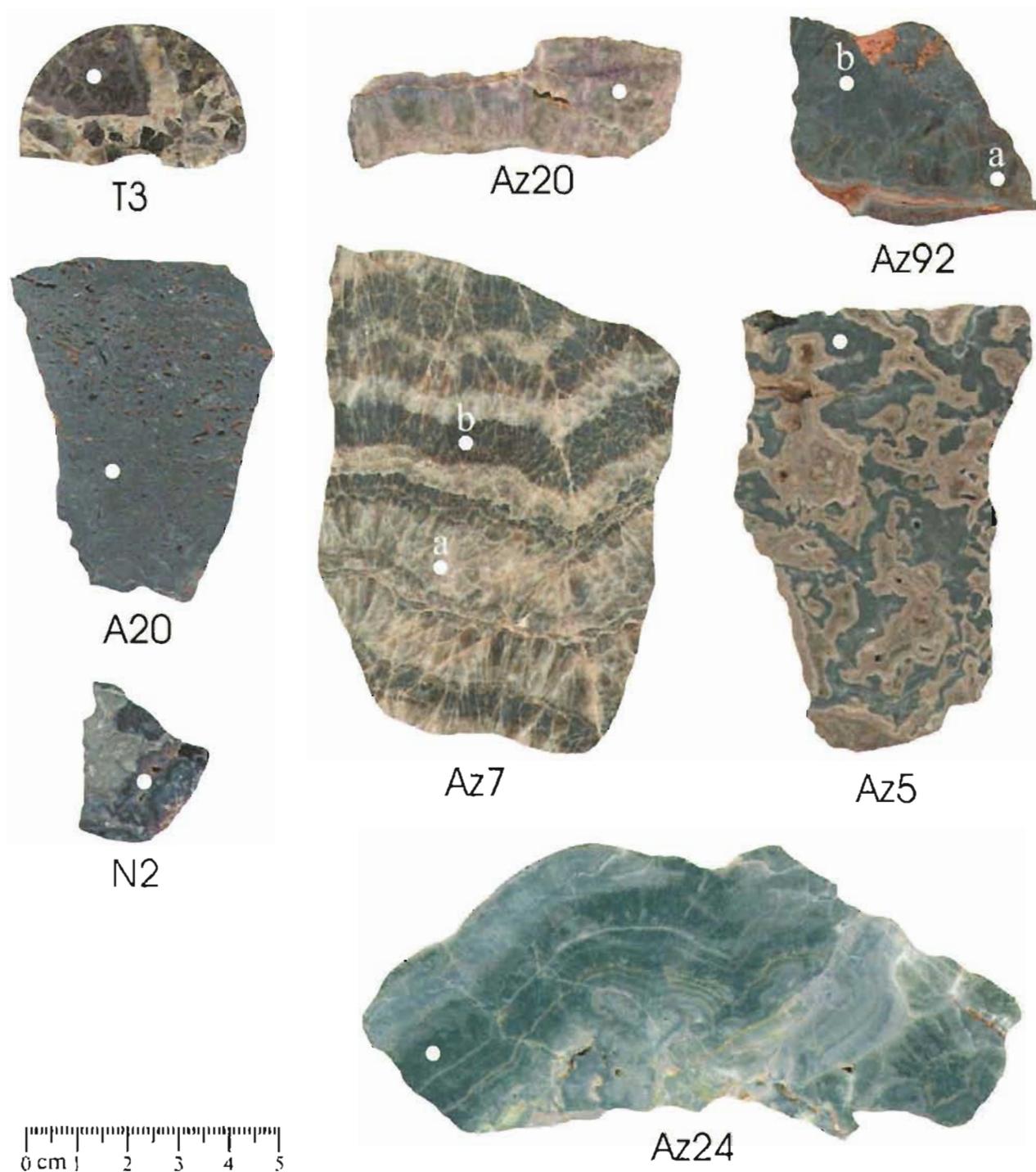


Figura 11.5. Muestras de fluorita temprana (F1) datadas por el método (U-Th)/He. Los círculos blancos indican los puntos de muestreo.

11.6.2. Interpretación de los datos

Para el distrito minero de Taxco, – excluyendo las muestras que por no ser de fluorita pura (T1, Az2), tener el tamaño de grano muy fino (A15), ser muy pobres en U (Az21, A15) o presentar impurezas o inclusiones de otros minerales (N3, Az2) nos dan edades poco fiables o datos que no se reproducen en los duplicados o triplicados de las mismas – las edades obtenidas para las fluoritas tempranas (13 muestras) van de 30 a 34 Ma y encajan bien en el contexto geológico de la zona. Interpretamos estas edades como las de la precipitación temprana de la fluorita.

Para poder contrastar estos resultados hemos determinado edades K/Ar (ver Capítulo 9) de la sericita encontrada en un pequeño depósito asociado al mismo sistema de fallas y con la misma mineralogía (Los Tréboles). Dado que esta sericita está relacionada con los estadios finales de precipitación temprana de fluorita, su edad de 30 ± 1 Ma se considera próxima a la del estadio final del primer evento mineralizante de los depósitos de fluorita del distrito de Taxco.

Por otra parte, las edades de la sucesión volcánica en Taxco con la que presumiblemente los depósitos de fluorita están asociados (datos de lantánidos, ver Capítulo 6), se han fechado en el rango de 32 a 38 Ma (Morán et al. 1998; Alaníz et al. 2002).

Los datos geocronológicos (U-Th)/He obtenidos también son concordantes con las dataciones $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en adularia publicadas por Camprubí et al. (2003) de los yacimientos epitermales de Ag-Au de la Guitarra, Temascaltepec (Estado de México). Dichos autores consideran al distrito minero de Taxco como de finales del Eoceno a inicios del Oligoceno (35-27 Ma) coincidiendo con el último pulso volcánico de la Sierra Madre del Sur y con los datos obtenidos por nosotros de la datación (U-Th)/He en fluorita.

Finalmente debemos mencionar que las edades obtenidas para muestras con diferentes concentraciones de U (5 $\mu\text{g/g}$ a 100 $\mu\text{g/g}$) son las mismas, lo que da confiabilidad a los datos. Es lógico pensar que si las muestras hubieran experimentado procesos secundarios (difusión, recristalización...) las edades no se hubieran modificado

de forma paralela para concentraciones tan diferentes de U.

En total se ha medido la edad de 22 muestras diferentes de fluorita temprana (44 análisis). De éstas, 17 muestras (39 análisis) corresponden a la mina La Azul del distrito Taxco. Para 13 de estas muestras (22 análisis) se obtienen resultados concordantes con otros datos geocronológicos (K-Ar en sericita) y geológicos de la zona, con edades (U-Th)/He entre 30 y 34 Ma. Revisando los datos, en 5 análisis detectamos problemas analíticos (la muestra no funde bien, explota porque presenta muchas inclusiones, poca señal...) y en 12 se identificó inhomogeneidad en la muestra (pequeñas inclusiones de otros minerales) y/o tamaño de grano muy fino. En la Tabla 11.4 de edades (U-Th)/He en fluorita temprana identificamos con negrita los resultados que consideramos fiables, con cursiva aquellos análisis con algún problema analítico y con subrayado las muestras que no son totalmente puras o homogéneas. Para las 3 muestras de Zacualpan (5 análisis) y las dos (4 análisis) de los yacimientos metálicos de Taxco no se obtienen edades (U-Th)/He coherentes dado que se trata siempre de muestras muy pobres en (U+Th). Para estas muestras necesitamos modificar la metodología analítica utilizada hasta el momento.

11.6.3. Fluorita tardía o F2

Para la fluorita tardía se obtienen edades más jóvenes, en el rango de 18 a 5 Ma. Una breve descripción de estas muestras se puede encontrar en la Tabla 11.5 y los resultados en la Tabla 11.6.

De la muestra N1b se analizaron dos fracciones con diferente masa y en ambos casos se obtuvo una edad de 17 Ma que creemos es la edad de esta fluorita secundaria que se formó posteriormente a los procesos de mineralización principales. Para la muestra N obtenemos también en las dos alícuotas edades próximas a 17 Ma.

Para la muestra N4b1 también se realizaron dos análisis y se obtuvieron edades de 18 y 23 Ma respectivamente que consideramos pueden aproximarse a su edad de formación.

Un caso muy interesante son los datos de edad obtenidos para un nódulo de 2 cm de radio

formado por múltiples capas concéntricas de fluorita de diferentes colores. En este caso se analizó tanto la parte interna del nódulo (N5b) como la más externa (N5a) y se obtuvieron edades de unos 9 Ma y 11-14 Ma respectivamente. Creemos que estas edades deben ser tomadas con cierta precaución dado que la fluorita presenta pequeñas inclusiones de otros minerales. Pero ya que las edades de la parte externa son más jóvenes que las del interior y que ambas muestras se analizaron por duplicado y se reproducen los resultados, sí consideramos que nos están informando de que estos nódulos se formaron en estadios posteriores a los de la mineralización principal y evidencian por tanto que la datación (U-Th)/He en fluorita nos indica no solo las edades primarias de mineralización sino también la de los episodios más tardíos.

Otro caso interesante nos lo proporciona el análisis de los clastos de fluorita de la brecha Az54 en que se obtienen edades (U-Th)/He de 5 y 6 Ma. Creemos que este dato nos indica que la edad del proceso de brechificación es más reciente que el evento de mineralización primaria sin que podamos afirmar que se trata de la edad concreta de brechificación o que este proceso esté generando pérdida de He y la edad real sea superior a los 5-6 Ma obtenidos. Debemos tener en cuenta que se trata de una brecha de colapso y que por tanto podría estar incluso relacionada con procesos de hundimiento cárstico y ser mucho más reciente que el proceso de mineralización.

En la muestra Az45 (15 y 27 Ma) no se reproducen bien los resultados. La primera mediación es menos fiable dada que la señal obtenida de He fue pequeña. Por otra parte esta muestra tiene menos de 2 $\mu\text{g/g}$ de uranio por lo que cualquier imprecisión en la medición de U o He afecta enormemente al cálculo de la edad. En este caso la edad (U-Th)/He solo nos confirma que es una fluorita tardía pero no nos permite concretar la edad de la misma sin hacer nuevas mediciones.

Para la muestra N4b2 obtenemos edades sin

sentido geológico dado que la señal obtenida en el espectrómetro es muy pequeña ($<1\text{nA}$) y no está dentro del rango que hemos podido calibrar.

Interpretamos de forma general las edades en fluorita tardía como edades de precipitación. Según esta interpretación la actividad del depósito La Azul comprendería un intervalo de unos 20 millones de años. Este aspecto nos parece muy interesante pues indica que el método (U-Th)/He permite discriminar los diferentes episodios de un yacimiento y reconstruir la evolución del mismo, aspecto que es imposible descubrir utilizando únicamente otros métodos.

11.6.4. Dataciones (U-Th)/He de la fluorita del distrito minero de Las Cuevas

De forma preliminar y con fines comparativos hemos fechado mediante (U-Th)/He dos muestras (CuevA1, CuevM1) del yacimiento de fluorita de Las Cuevas (San Luis Potosí) aplicando la misma metodología que he descrito para las muestras de la mina La Azul (Tabla 11.7).

Observamos que la muestra CuevA1 de color amarillo es más pobre en uranio que la muestra de color marrón CuevM1. Para la muestra marrón obtenemos una edad (U-Th)/He de aproximadamente 25 Ma en concordancia con el fechamiento de la roca volcánica encajante a 27 ± 2 Ma (Ruiz 1983) y el fechamiento indirecto de la fluorita (27 ± 2) mediante Rb/Sr (Tuta et al. 1988). Para la muestra de color amarillo hemos obtenido una edad (U-Th)/He de aproximadamente 14 Ma. No conocemos por el momento la interpretación que debemos dar a esta edad, aunque por comparación con los resultados de La Azul es posible que se trate de dos estadios diferentes de mineralización.

Consideramos estos datos como preliminares y orientativos ya que solo se ha realizado un análisis de cada muestra. A futuro, está previsto realizar un estudio detallado de texturas de este depósito previo al fechamiento (U-Th)/He en fluorita.

Muestra	Color	Descripción
N1b	Transparente tono amarillo	Capa externa de cristales milimétricos de fluorita transparente ligeramente amarilla. En muchos casos los cristales presentan inclusiones de minerales oscuros que se identificaron como óxidos.
N	Violácea	Fluorita de grano muy fino asociada a carbonato hidrotermal.
N4b1	Amarilla	Capa externa de cristales milimétricos de fluorita amarilla.
N5a	Gris	Parte externa de un nódulo (2 cm de radio) con múltiples capas de fluorita.
N5b	Amarillo ocre	Parte interna de un nódulo (2 cm de radio) con múltiples capas de fluorita.
Az54	Púrpura casi negro	Brecha con clastos centimétricos de fluorita muy oscura en una matriz de color roja de cuarzo y caolinita. Solo se analizaron los clastos. Se trata de una brecha de colapso y se formó seguramente en los estadios más tardíos de la mineralización.
Az45	Transparente	Cristales milimétricos de fluorita transparente que se encuentra formando un sobrecrecimiento en cuerpos más masivos de fluorita.
N4b2	Transparente	Capa externa de cristales milimétricos de fluorita con pequeñas inclusiones de óxidos de hierro.

Tabla 11.5 Características de las fluoritas tardías (F2) fechadas mediante (U-Th)/He

Muestra	Análisis LGN-	Peso mg	Sr $\mu\text{g/g}$	U $\mu\text{g/g}$	Th $\mu\text{g/g}$	Señal nA	^4He mol/g	Edad Ma	Error $\pm 1\sigma$
N-1b	39	9.349	80	1.54	0.14	0.599	1.418E-10	16.7	± 0.8
	60	11.882	80	1.54	0.14	0.802	1.491E-10	17.6	± 0.9
N	45	4.058	47	57.2	0.28	10.002	5.202E-09	16.9	± 0.8
	46	6.662	47	57.2	0.28	17.657	5.375E-09	17.4	± 0.9
N-4b1	42	5.516	88	1.54	0.1	0.375	1.504E-10	17.8	± 0.9
	59	8.536	88	1.54	0.1	0.750	1.943E-10	23.0	± 1.2
N-5a	47	8.898	91	11.6	0.23	2.800	6.885E-10	11.0	± 0.6
	67	11.897	91	11.6	0.23	4.972	9.048E-10	14.4	± 0.7
N-5b	63	8.831	99	5.9	0.26	1.162	2.904E-10	9.0	± 0.5
	43	6.769	99	5.9	0.26	0.920	3.001E-10	9.4	± 0.5
Az-54	66	11.654	62	28.1	0.22	4.024	7.511E-10	5.0	± 0.3
	35	9.424	62	28.1	0.22	4.147	9.566E-10	6.3	± 0.3
Az-45	34	9.478	78	1.62	0.15	0.569	1.328E-10	14.9	± 0.7
	72	11.891	78	1.62	0.15	1.306	2.421E-10	27.0	± 1.4
N-4b2	16	7.618	105	1.3	0.06	0.030	8.736E-12	1.2	± 0.1
	53	12.966	105	1.3	0.06	0.330	5.633E-11	8.0	± 0.4

Tabla 11.6 Edades (U-Th)/He de las fluoritas tardías (F2)

Muestra	Análisis LGN	Peso mg	Sr $\mu\text{g/g}$	U $\mu\text{g/g}$	Th $\mu\text{g/g}$	Señal nA	^4He mol/g	Edad Ma	Error $\pm 1\sigma$
CuevA1	104	19.708	805	4.05	< 0.05	2.775	2.962E-10	13.6	1.3
CuevM1	105	9.674	608	25.7	3.26	15.179	3.510E-09	24.6	1.5

Tabla 11.7. Datación (U-Th)/He de 2 muestras de diferente color de fluorita del distrito minero de Las Cuevas

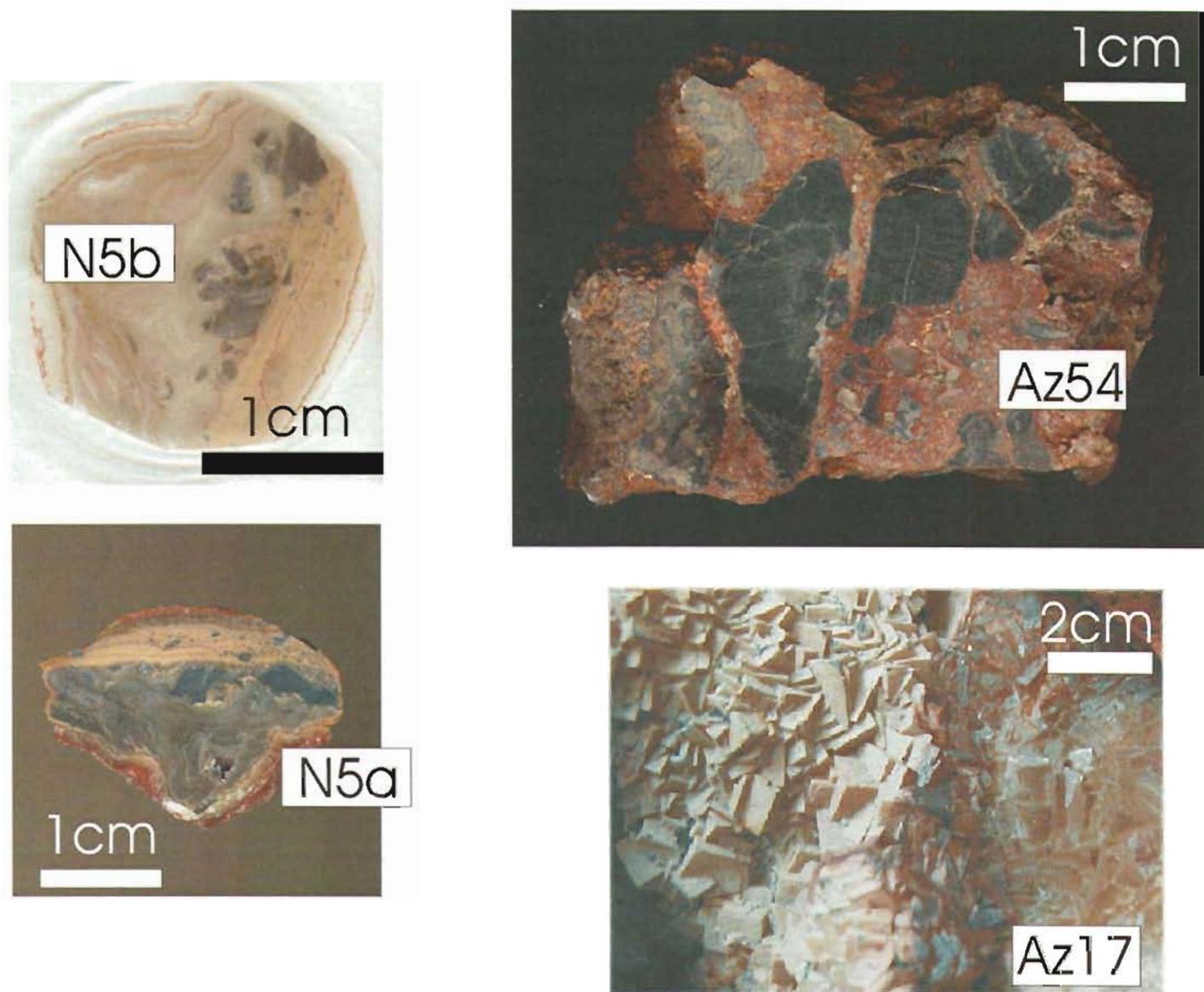


Figura 11.6. Muestras de fluorita tardía (F2) datada por el método (U-Th)/He.

11.7. Otros métodos para la datación de fluorita

En la actualidad se han realizado las primeras pruebas para fechar fluorita mediante otros métodos que se describen brevemente a continuación.

11.7.1. El método $^{238}\text{U}/\text{Xe}$

La fisión espontánea del ^{238}U genera, entre otros, isótopos de Kr y Xe. Estos productos de fisión se acumulan en el mineral y pueden usarse como geocronómetros. Las edades $^{238}\text{U}/\text{Xe}$ o $^{238}\text{U}/\text{Kr}$ pueden calcularse según la ecuación:

$$t = \frac{1}{(\lambda + \lambda_{\text{f}})} \ln \left(\frac{{}^i\text{Xe}_{\text{f}} (\lambda + \lambda_{\text{f}})}{{}^{238}\text{U} {}^i\text{Y}_{\text{f}} \lambda_{\text{f}}} + 1 \right)$$

Donde λ es la constante de fisión del ^{238}U , λ_{f} es la constante de desintegración del ^{238}U , ${}^i\text{Xe}_{\text{f}}$ e ${}^i\text{Y}_{\text{f}}$ son la concentración y la masa del isótopo de Xe o Kr producidos por fisión espontánea. Dado que $\lambda \gg \lambda_{\text{f}}$ la ecuación se puede simplificar de la siguiente forma:

$$t = \frac{1}{(\lambda)} \ln \left(\frac{{}^i\text{Xe}_{\text{f}} \lambda}{{}^{238}\text{U} {}^i\text{Y}_{\text{f}} \lambda_{\text{f}}} + 1 \right)$$

Para obtener edades $^{238}\text{U}/\text{Xe}$ o $^{238}\text{U}/\text{Kr}$ hay que conocer el producto ${}^i\text{Y}_{\text{f}} \lambda_{\text{f}}$ que desafortunadamente no se conoce con precisión. Un cálculo preliminar de las concentraciones de Kr y Xe fisiogénicos que se debería esperar por la concentración de ^{238}U y el rango de edad posible de las muestras estudiadas nos indica que no es posible tener una señal analítica importante aún con el multiplicador de electrones. Esto dificulta su detección con el equipo actual y sólo será posible medirlo en un futuro con el multiplicador de electrones en modo de conteo de pulsos, no disponible en la actualidad, y aún así, las muestras deben ser considerablemente ricas en U (probablemente más de 100 $\mu\text{g/g}$).

11.7.2. El método (U-Th)/ ^{22}Ne

En minerales ricos en U se observa un enriquecimiento en ^{21}Ne , ^{22}Ne y ^{38}Ar (Fleming y Thode 1953; Wetherill 1954). Estos enriquecimientos se explican por reacciones (α, n) o (n, α) producidas por las partículas alfa y los neutrones que se generan respectivamente en la desintegración radioactiva del U y el Th y en la fisión espontánea del ^{238}U . Los elementos que principalmente intervienen en estas reacciones son el flúor; el magnesio, el cloro y el potasio. Las concentraciones de ^{21}Ne y ^{22}Ne nucleogénicos pueden calcularse considerando que todo el ^{20}Ne es de origen atmosférico. Las reacciones nucleares que producen Ne y Ar nucleogénicos son:

$^{17}\text{O} (\alpha, n)$	^{20}Ne
$^{18}\text{O} (\alpha, n)$	^{21}Ne
$^{24}\text{Mg} (n, \alpha)$	^{21}Ne
$^{19}\text{F} (\alpha, n)\beta^+$	^{22}Ne
$^{25}\text{Mg} (n, \alpha)$	^{22}Ne
$^{35}\text{Cl} (n, \gamma)\beta$	^{36}Ar
$^{37}\text{Cl} (n, \gamma)\beta$	^{38}Ar
$^{35}\text{Cl} (\alpha, p)$	^{38}Ar
$^{41}\text{K} (n, \gamma)\beta$	^{38}Ar

Las tasas de producción de ^{21}Ne y ^{22}Ne propuestas por Eikenberg et al. (1993) para reacciones entre las partículas alfa que se producen por desintegración del U y Th y núcleos ligeros de O y F son:

$$^{21}\text{Ne} / [\text{O}] \alpha = (5.2 \pm 0.5) 10^{-8} [\text{gO} / \text{g}]$$

$$^{22}\text{Ne} / [\text{F}] \alpha = (7.5 \pm 1.2) 10^{-6} [\text{gF} / \text{g}]$$

Debido a la alta concentración (casi 50% en peso) del isótopo "padre" ^{19}F en la fluorita, la producción de ^{22}Ne es mucho más alta que la de Kr y Xe, siendo posible medirla con el detector actual, aunque cerca del límite de cuantificación. Hasta el momento no hemos podido realizar mediciones por este método, aunque se prevé que sea factible medir la concentración de ^{22}Ne en fluorita rica en uranio, tal como lo sugiere una prueba preliminar no cuantitativa.

11.8. Conclusiones

- Por primera vez en el mundo se puso a punto el método de datación (U-Th)/He en fluorita.
- Para el distrito minero de Taxco las edades (U-Th)/He obtenidas para las fluoritas tempranas (F1) van de 30 a 34 Ma.
- Interpretamos las edades (U-Th)/He en fluorita temprana como las de la precipitación primaria de la fluorita.
- Para la fluorita tardía del distrito minero de Taxco se obtienen edades más jóvenes (18 a 5 Ma).
- El método (U-Th)/He en fluorita permite discriminar los diferentes episodios de un yacimiento y reconstruir la evolución del mismo, aspecto que es imposible descubrir utilizando únicamente otros métodos de datación.
- Para las muestras de fluorita de Zacualpan y las de fluorita de los yacimientos metálicos de Taxco no se obtienen edades (U-Th)/He coherentes ya que se trata siempre de muestras muy pobres en (U+Th).

CAPÍTULO 12. Discusión

12.1. Características generales de los yacimientos estudiados.....	209
12.2. Clasificación de los yacimientos de fluorita estudiados.....	210
12.2.1. Clasificación petrográfica, mineralógica y textural.....	210
12.2.2. Clasificación morfológica.....	210
12.2.3. Clasificación genética.....	211
12.3. Contexto geológico de los yacimientos de fluorita.....	211
12.3.1. Distribución temporal.....	211
12.3.2. Relación entre los yacimientos de fluorita y las rocas intrusivas.....	212
12.3.3. Relación con otros depósitos de fluorita de México.....	213
12.3.4. Relación entre los yacimientos de fluorita y el movimiento de las placas tectónicas.....	214
12.4. Naturaleza de los fluidos.....	214
12.4.1. Geoquímica de lantánidos.....	215
12.4.2. Isótopos radiogénicos.....	215
12.4.3. Isótopos estables.....	216
12.4.4. Microtermometría de inclusiones fluidas.....	216
12.4.5. Alteraciones hidrotermales.....	216
12.5. Mecanismos de precipitación.....	217
12.5.1. Cambios de temperatura.....	218
12.5.2. Cambios de presión.....	218
12.5.3. Mezcla de fluidos.....	218
12.5.4. Interacción con la roca encajante y cambios de pH.....	219
12.5.5. Dolomitización.....	219
12.5.6. Interacción con materia orgánica.....	219
12.6. Modelación termodinámica de los mecanismos de precipitación.....	219
12.6.1. Introducción y antecedentes.....	219
12.6.2. Nuestro ejemplo: un modelo numérico para deposición de fluorita como resultado de la interacción de un fluido (mezcla de agua meteórica + fluido magmático) con carbonato.....	221
12.6.3. Conclusión.....	225
12.7. Origen del fluido.....	226
12.7.1. Origen del flúor.....	226
12.7.2. Origen del uranio.....	226
12.8. Evolución del fluido.....	228
12.9. Geocronología.....	229
12.9.1. Datación Sm/Nd en fluorita.....	229
12.9.2. Trazas de fisión.....	229
12.9.3. Datación (U-Th)/He en fluorita del distrito minero de Taxco.....	230
12.9.4. Validez de los datos geocronológicos.....	230
12.10. Modelo de formación de las mineralizaciones de fluorita del distrito minero de Taxco.....	231

Índice de Figuras

Figura 12.1. Cambios de pH del fluido y secuencia de minerales que se depositan	224
Figura 12.2. Secuencia de minerales que precipitan después de cada paso del fluido ácido	225
Figura 12.3. Diagrama de estabilidad de diferentes óxidos acuosos de U, óxidos de Fe y compuestos de S	227
Figura 12.4. Diagrama de estabilidad de diferentes óxidos acuosos de U, óxidos de Fe, compuestos de S y de Eu^{2+} - Eu^{3+}	228
Figura 12.5. Correlación entre la edad (U-Th)/He y la concentración de Sr en la fluorita primaria y secundaria	232
Figura 12.6. Correlación entre los patrones y concentraciones de lantánidos y la edad (U-Th)/He.....	232
Figura 12.7. Diagrama de probabilidad relativa de edades para la fluorita de los yacimientos estudiados.	233
Figura 12.8. Modelo de formación de las mineralizaciones de fluorita del distrito minero de Taxco.....	234
Figura 12.9. Diagrama evolutivo del depósito de fluorita La Azul (Taxco, Guerrero)	235

12.1. Características generales de los yacimientos estudiados

A continuación se resumen algunas de las características más importantes de los yacimientos de fluorita estudiados que nos permiten clasificarlos y delimitar sus condiciones de formación.

- Los depósitos de fluorita estudiados se asocian a rocas de diferente naturaleza. En el distrito minero de Taxco se encajan principalmente en el contacto entre las rocas volcánicas ácidas del Terciario y los carbonatos del Cretácico. En el distrito minero de Zacualpan se encuentran siempre encajados en una secuencia volcano-sedimentaria compleja del Mesozoico.
- La mineralogía y la paragénesis de todos los depósitos son simples. Como minerales principales encontramos fluorita, calcita, barita y cuarzo. En el distrito minero de Taxco como minerales accesorios predominan uraninita, pirita, marcasita, realgar, óxidos de hierro (hematita), óxidos de manganeso, celestina, caolinita y clorargirita. La coexistencia de sulfuros (FeS_2 , SbS , ...), Fe_2O_3 y MnO_2 significa que hubo varias etapas de mineralización con el resultado final de una mezcla no equilibrada de minerales drásticamente diferentes en el estado de oxidación. En Zacualpan como minerales accesorios predominan: pirita, óxidos de hierro, galena, esfalerita y calcopirita.
- La mineralogía es similar a grandes rasgos a la que se ha descrito para otros depósitos de fluorita de México (Ruiz 1983) y del mundo (Peters 1958; Richardson y Pinckney 1984; Constantopoulus 1988). La diferencia mineralógica más importante entre los yacimientos de fluorita de los dos distritos estudiados, es la presencia de minerales de uranio y de óxidos de manganeso asociados a materia orgánica en el distrito minero de Taxco. Los depósitos de Taxco son mineralógicamente más parecidos a los de las Cuevas (Ruiz et al. 1980; Ruiz 1983) que a los de Zacualpan.
- El color de la fluorita es muy variable (marrón, violácea, transparente, gris, ...). No existe una correlación directa entre el color de este mineral y su contenido en lantánidos. Pero en general, las más oscuras están más enriquecidas en lantánidos que las variedades incoloras. El color violáceo que presentan algunas fluoritas del distrito minero de Taxco se debe a la presencia de microinclusiones ($< 5 \mu\text{m}$) de minerales de uranio (uraninita). Estas inclusiones de uraninita han sido descritas en algunos depósitos de tipo hidrotermal (Cunningham et al. 1998) pero no he encontrado referencias de las mismas en los depósitos de tipo MVT (en general pobres en uranio, C. Spirakis, K.A. Farley, comunicaciones personales). El color rojizo de algunas variedades puede relacionarse con la presencia de inclusiones de óxidos de hierro atrapados en las capas de crecimiento de los cristales de fluorita. El color marrón en algunas muestras del distrito minero de Taxco se debe a la presencia de óxidos de manganeso que también se han identificado en el carbonato Cretácico de la Fm. Morelos. Las bandas de diferente color de una misma muestra pueden presentar o no los mismos contenidos en lantánidos. Se demuestra que el color en la fluorita es una característica física muy compleja que depende de muchos parámetros a la vez (inclusiones, contenido de elementos traza, etc).
- Las mineralizaciones más importantes presentan una gran variedad textural que se generó en zonas donde había una intensa circulación de fluidos. En general predominan las texturas rítmicas, bandeadas, de reemplazo, relleno de cavidades y brechificación. En el distrito minero de Taxco se han podido diferenciar dos grupos principales de cristales de fluorita denominados: a) temprana o F1 y b) tardía o F2. La fluorita temprana se relaciona básicamente con el reemplazo del carbonato y texturalmente es masiva, bandeada (rítmitas) y botroidal. La fluorita tardía se presenta principalmente con texturas secundarias como

brechas, relleno de cavidades, sobrecrecimientos y nódulos.

- En el distrito minero de Zacualpan la variedad textural es menor y no es posible diferenciar generaciones de fluorita.
- Los estudios petrográficos confirman que la existencia de múltiples estadios de mineralización y su identificación solo puede llevarse a término utilizando conjuntamente herramientas petrográficas, geoquímicas y geocronológicas.
- Los yacimientos estudiados no presentan deformación dúctil, están a menudo asociados a zonas falladas y se formaron a poca profundidad. Dado que son depósitos superficiales no es necesario aplicar valores de corrección por presión a los datos microtermométricos obtenidos del estudio de las inclusiones fluidas. Es lógico pensar que en su formación participaron fluidos superficiales probablemente de origen meteórico.
- Los principales procesos de alteración identificados en estos depósitos son la argilitización, silicificación y oxidación. En los depósitos de fluorita de Taxco es frecuente encontrar masas compuestas por caolinita + cuarzo \pm óxidos de hierro representativas de las diferentes etapas de alteración..
- El depósito más importante (La Azul) se relaciona principalmente con el reemplazo del encajante carbonatado en el contacto de este con rocas volcánicas del Terciario. En todos los depósitos del distrito minero de Taxco existe una conexión de los depósitos de fluorita y el volcanismo terciario. En el distrito de Zacualpan nos encontramos con vetas hidrotermales sin conexión evidente con el volcanismo ni reemplazo de carbonato.

12.2. Clasificación de los yacimientos de fluorita estudiados

12.2.1. Clasificación petrográfica, mineralógica y textural

Las asociaciones minerales encontradas en los depósitos de fluorita de los distritos mineros de Taxco y Zacualpan son propias de ambientes de baja temperatura y presión (Richardson y Pinckney 1984). En Taxco, la relación de los yacimientos con rocas volcánicas, las evidencias mineralógicas, petrográficas y texturales (porosidad, presencia de brechas hidrotermales, bandeados de grano fino, estructuras de crustificación, presencia de sílice amorfa y barita, etc), la presencia de una alteración arcillosa de baja temperatura y los datos microtermométricos de las inclusiones fluidas nos permiten clasificar estos depósitos como de tipo hidrotermal de temperatura media-baja. En el caso del distrito minero de Zacualpan no se observan algunas de las características anteriores (relación con rocas volcánicas, brechificación, reemplazo de carbonato). Se trata de vetas hidrotermales de temperatura media-baja.

12.2.2. Clasificación morfológica

En los depósitos estudiados los cuerpos de fluorita se encuentran asociados principalmente con las siguientes morfologías:

- Reemplazo de carbonatos cretácicos (Fm. Morelos) en el contacto con riolitas terciarias.
- Relleno de cavidades de pequeñas dimensiones con fluorita \pm cuarzo \pm calcita \pm barita.
- Formación de brechas hidrotermales y mineralización de materiales previamente brechificados.
- La fluorita también se encuentra como mineral de ganga en los depósitos metálicos de Taxco y de Zacualpan. En este caso la fluorita se presenta en baja cantidad y siempre asociada a las últimas etapas de las mineralizaciones metálicas de Pb–Ag–Zn.

En resumen, es predominante una morfología tipo veta (Zacualpan) o irregular cuando la fluorita está asociada al reemplazo de carbonato (Taxco).

12.2.3. Clasificación genética

La clasificación genética de los yacimientos minerales es un tema controvertido, en el que se mezclan conceptos preestablecidos, modelos conceptuales y tradiciones o hábitos. Aunque hay intentos de llegar a acuerdos generales, como ya ocurre en algunos tipos de depósitos, en otros, especialmente los hidrotermales de baja temperatura, no hay un consenso general en cuanto a nomenclatura. Hay que entender, como premisa insalvable, que la naturaleza no crea barreras ni fija límites en cuanto a la interacción de diferentes procesos, por lo que toda definición está artificialmente encasillada para efectos de entendimiento humano.

Los depósitos de fluorita de Taxco pueden clasificarse de tres modos diferentes, según las características geológicas que queramos remarcar:

- a) Depósitos de tipo veta de fluorita(-barita).
- b) Depósitos de reemplazo de carbonato.
- c) Depósitos epitermales s.l.

En el primer grupo de depósitos (*vein fluorite-barite*) se pretende remarcar la presencia casi exclusiva de fluorita (y/o barita) como mineral explotable. Las características de este tipo de depósitos puede encontrarse en Hora (1996). Es remarcable que la mayoría de características geológicas definidas en esta publicación coinciden con las observadas en los depósitos de fluorita de Taxco.

Los depósitos de reemplazo de carbonato (*carbonate-hosted fluorspar*) son considerados equivalentes a los MVT por algunos autores. Aunque en principio comparten algunas características con los de Taxco, una comparación detallada (Anexo C3) muestra diferencias significativas que impiden clasificarlos en este grupo.

Por lo que respecta al tercer grupo (*epithermal*) hay que destacar que la palabra "epitermal" ha sido usada con frecuencia como un tipo de depósito particular desde el punto de vista genético. Esta línea de pensamiento ha sido muy divulgada en los últimos años por Hedenquist y sus colaboradores en numerosas publicaciones, la

mayoría de ellas dedicadas a los depósitos de oro. A pesar de ello, la etimología de la palabra epitermal es muy clara (proceso térmico sobrepuesto a algo preexistente) y desligada de cualquier ambiente tectónico o genético particular. Lindgren (1933, p. 444) define los depósitos epitermales como "*metalliferous deposits formed near the surface by ascending thermal waters and in genetic connection with igneous rocks*". Los depósitos de fluorita de Taxco encajan en esta definición genética de la palabra epitermal. Para no entrar en discusiones poco útiles sobre la etimología u oportunidad del término, acepto la definición de W. Lindgren en los casos en que he usado la palabra epitermal.

12.3. Contexto geológico de los yacimientos de fluorita

12.3.1. Distribución temporal

Para interpretar la génesis y el contexto geológico en que se forman los depósitos de fluorita a nivel mundial debemos tener en cuenta que los de tipo hidrotermal son muy escasos en las rocas del Precámbrico (Valach 1968) y que a pesar de que su número se incrementa durante todo el Fanerozoico (Valach 1968), los más importantes son del Cenozoico. Esta norma no es totalmente aplicable para los depósitos de fluorita asociados a pegmatitas, carbonatitas o rocas sedimentarias (Worl 1974), pero sí para aquellos que se relacionan con rocas volcánicas o metamórficas como los que hemos estudiado en el sector sur de México (distritos mineros de Taxco y Zacualpan).

Existe una tendencia general a que las mineralizaciones de fluorita se concentren en tiempos geológicos modernos. Eso se debe a que el flúor es un elemento muy reactivo, de forma que los yacimientos formados en el pasado se destruyen y modifican por todo tipo de procesos geológicos, lo que permite que se produzca de forma repetida una reactivación, migración, enriquecimiento y mineralización nueva a lo largo del tiempo geológico

12.3.2. Relación entre los yacimientos de fluorita y las rocas intrusivas

Lindgren (1933) indicó que era frecuente una asociación entre rocas alcalinas intrusivas y depósitos de fluorita, sin dar a este hecho ninguna interpretación. Un factor importante que determina la concentración de flúor en magmas muy diferenciados es que los principales minerales formadores de rocas no aceptan cantidades importantes de este elemento en su red cristalina, por lo que el líquido residual se enriquece en flúor y puede formar depósitos de fluorita.

Es conocido que los depósitos de fluorita del norte de México, al igual que los que se encuentran al oeste de los Estados Unidos, se caracterizan por su asociación a rocas ígneas ricas en flúor, sin embargo no se ha determinado la relación exacta entre estos yacimientos y las ignimbritas calciocalcinas silíceas más antiguas. El yacimiento de Guadalcázar es el único asociado a un granito enriquecido en elementos litófilos y flúor de la Sierra Madre Occidental (Ruiz 1983).

Muchos autores han señalado la relación genética entre la fluorita y las riolitas del Terciario. Así Levinson (1962) y McAnulty et al. (1963) describen esta relación para los depósitos de Aguachile mientras que Temple y Grogan (1963) la observan en los depósitos de tipo manto del norte de Coahuila. Partida et al. (2003) consideran que la distribución de los yacimientos de fluorita en Coahuila coincide con la posición de elementos paleogeográficos del Jurásico relacionados con las cuencas petroleras de Coahuila y Chihuahua.

Worl (1974) en su estudio sobre la distribución de los depósitos de fluorita en Estados Unidos diferencia entre los que están asociados a rocas ígneas de los que no lo están. Pickard (1973) indica que para localizar los depósitos de fluorita en la zona de Coahuila debe seguirse el contacto entre la caliza Georgetown y la formación del Río y entre las rocas volcánicas y el carbonato. En el caso del distrito minero de Taxco también los yacimientos más importantes pueden localizarse

en el contacto entre el carbonato cretácico de la Fm. Morelos y las rocas volcánicas terciarias.

Los mayores depósitos de fluorita de México están asociados a grandes fracturas formadas por el colapso de calderas de gran tamaño (Ruiz 1983) y se supone que la actividad magmática rica en flúor asociada a la mineralización es más joven que el volcanismo calciocalcino que causó el colapso de la caldera

Para los grandes depósitos de fluorita del norte del país, Ruiz (1983) intenta determinar mediante isotopía de Sr y estudios de REE las relaciones genéticas entre las mineralizaciones de fluorita y las diferentes rocas del encajante. Las relaciones de Sr de las rocas ígneas ricas en flúor son más altas que el promedio de las riolitas del Terciario de la Sierra Madre Occidental. Según el modelo de este autor, la contaminación cortical de un magma derivado del manto puede producir magmas con las características isotópicas de las riolitas ricas en flúor de la Sierra Madre Occidental y sugiere que las rocas ígneas enriquecidas en F y elementos litófilos podrían tener origen anatético. Este autor considera, de acuerdo a los modelos propuestos por Ellis (1981), que los depósitos se formaron a partir de soluciones hidrotermales ricas en flúor y pobres en calcio. Al ser la composición isotópica similar a la del encajante parece confirmarse que el Sr y el Ca se obtienen en el lugar de la precipitación.

En el caso de los yacimientos de fluorita estudiados en el sector sur de la Faja Volcánica Mexicana se ha comprobado (Capítulo 9) que la fluorita del distrito Taxco presenta una composición isotópica de Sr similar pero ligeramente superior a la que tienen los carbonatos cretácicos de la Fm. Morelos (recristalizados o no) y siempre más alta que la de las rocas volcánicas terciarias que afloran en la zona.

Creemos que en las fluoritas tempranas asociadas al reemplazo del carbonato la mayor proporción del Sr procede del carbonato y que existe un pequeño componente de una fuente más radiogénica que es seguramente el lixiviado de las rocas metasedimentarias del Esquisto Taxco o del basamento. Para las fluoritas más tardías los datos de lantánidos y los contenidos de Sr de las

mismas nos están indicando una influencia menor del carbonato y una influencia mayor de las rocas volcánicas en los fluidos asociados a las mineralizaciones.

En Taxco no se ha identificado una secuencia de rocas volcánicas muy ricas en flúor pero es posible que en esta zona exista un componente subvolcánico o plutónico no conocida, rico en este elemento.

Podemos pensar que la fluorita es posterior a algunos de los cuerpos de riolita, pero el flúor podría proceder de la misma fuente magmática en una etapa ligeramente más tardía de su evolución.

Por otra parte, en el caso de las fluoritas del distrito Zacualpan se obtienen valores aún más altos de la relación isotópica de Sr. Dado que en esta zona no afloran carbonatos, consideramos que el Sr y el Ca proceden de las secuencias metasedimentarias en que se encuentran encajados los yacimientos o bien del lixiviado del basamento que existe en profundidad y cuya naturaleza se desconoce en la actualidad.

12.3.3. Relación con otros depósitos de fluorita de México

Es de destacar que los depósitos de fluorita del Norte de México se concentran en dos cinturones de orientación NW-SE (Ruiz 1983; Clark y De la Fuente 1978). En el cinturón Este o cinturón de Coahuila, se encuentran depósitos de alto grado en mantos y vetas asociados a calizas del Cretácico. En el cinturón Oeste o cinturón de la Sierra Madre Occidental, la fluorita se encuentra como vetas monominerales en rocas volcánicas y reemplazando a calizas o también como ganga en depósitos de Pb-Zn (10-20%).

Kesler (1977, 1997) intenta determinar los factores que han contribuido a la distribución metalogenética del país en relación con los procesos de subducción y de evolución del arco magmático. Este autor considera que el espesor de la corteza es un parámetro que puede determinar el tipo de yacimiento. Señala una distribución simultánea de los depósitos de estaño, mercurio, antimonio y fluorita y la relaciona con áreas que tienen una corteza continental muy gruesa y con

las últimas fases de las mineralizaciones metálicas.

Según Laznicka (1973) y Kesler (1978), en los arcos volcánicos del Mesozoico y Cenozoico del norte de México se observa la siguiente secuencia metalogenética en el tiempo:

- Cr-Ni
- Cu-Mo-Fe-(Au)
- Zn-Pb-Cu-(Au-Ag)
- Au-Ag
- Sn, Hg, F y Sb.

Van Alstine (1976) observa también que los yacimientos de fluorita no se dan de forma aislada sino conjuntamente con los de Zn, Pb, Mo, U, Th, Nb, Sn, Be y minerales ricos en REE.

Tuta et al. (1988) intentan determinar las edades absolutas de los yacimientos de Sn, F y Hg del norte de México obteniendo los siguientes resultados:

a) Los depósitos de Sn y F coinciden en el tiempo con el emplazamiento de los materiales ignimbríticos (30-26 Ma).

b) Los depósitos de Hg se formaron en un periodo más prolongado, presentan edades más modernas que las ignimbríticas, son más distales y pueden estar asociados a un amplio intervalo composicional de rocas ígneas.

Estos autores indican que la fluorita siempre presenta edades más recientes que los yacimientos de W y depósitos de Cu-Mo, pero muy similares a las de las últimas etapas de los depósitos de Zn-Pb-Ag (vetas y mantos) y de los depósitos epitermales de Au-Ag.

Estas interpretaciones son concordantes con las dataciones (U-Th)/He obtenidas por nosotros de los yacimientos de fluorita del sur de México (Capítulo 11), las dataciones K-Ar y Ar-Ar (Morán et al. 1998) de la serie volcánica asociada a los mismos, y las dataciones de algunos yacimientos epitermales del sur de México (Camprubí et al. 2003).

Para la fluorita temprana o F1 de la mina La Azul, Taxco, se ha obtenido una edad (U-Th)/He de 32 ± 2 Ma. Considerando el rango de error, estas edades son comparables a las de las rocas

volcánicas terciarias (38-31 Ma) de la zona (Alba-Aldabe 1996; Alaníz et al. 2002). A su vez concuerdan bien con las edades presentadas por Cambrubí et al. (2003), quienes establecen una correlación entre las edades de algunos yacimientos epitermales y el volcanismo ignimbrítico de la Sierra Madre Occidental. Según Cambrubí et al. (2003) pueden diferenciarse tres grupos de yacimientos en función de su edad:

a) 48-40 Ma: relacionados con el grupo inferior de la SMO y el magmatismo Laramídico.

b) 36-27 Ma: relacionados con el volcanismo del grupo superior de la SMO que constituye un extenso cinturón de ignimbritas silíceas, domos riolíticos y en menor proporción lavas basálticas (McDowell y Keizer 1977) que se extiende de Chihuahua hasta el Estado de México.

c) 23-18 Ma: se correlacionan con un cinturón WNW-ESE que se considera asociado a los últimos pulsos de la SMO y a un cambio en la orientación del arco volcánico.

Las edades obtenidas para la fluorita temprana o F1 de las mineralizaciones del distrito Taxco encajan bien en el segundo grupo de yacimientos definidos por estos autores. Con ello confirmamos que la relación entre el volcanismo silíceo terciario y los depósitos epitermales (metálicos y no metálicos) continua al sur de la Faja Volcánica Mexicana, en la denominada provincia de Sierra Madre del Sur.

Para comparar las edades de los yacimientos de fluorita con las de los yacimientos metálicos de Taxco solo disponemos de la edad Ar-Ar obtenida por Alaníz et al. (2002) para los diques máficos mineralizados (Ag-Pb-Zn), de aproximadamente 52 Ma. Sin embargo, dado que estos yacimientos metálicos constan de múltiples episodios, incluyendo algunos que afectan a las riolitas e ignimbritas del Oligoceno inferior (comunicación personal de los geólogos de Minera México, Taxco), es probable que otros eventos de mineralización más tardíos sí presenten edades próximas a las de la fluorita y tengan relación directa con el volcanismo.

12.3.4. Relación entre los yacimientos de fluorita y el movimiento de las placas tectónicas

Clark (1982) indica una correlación entre los depósitos de fluorita del norte de México y las zonas más profundas de la subducción e interpreta que la asociación con los yacimientos de molibdeno podría deberse a que este elemento puede llegar a la superficie en forma de compuestos fluorados. Propongo una relación parecida del flúor con el uranio que se ha localizado en el distrito minero de Taxco.

Lammarre y Hodder (1978) estudiaron la distribución de los depósitos de fluorita al oeste de los Estados Unidos y México y establecieron su asociación con las rocas ígneas alcalinas, que forman en esta zona dos cinturones bastante paralelos al margen continental con edades de 30 a 22 Ma. Interpretan que el flúor se concentra en los magmas alcalinos y relacionan los depósitos de fluorita con procesos de subducción. Estos autores correlacionan los depósitos de fluorita con los de molibdeno (presencia de fluorita y/o topacio) y los diferencian de los depósitos de pórfidos cupríferos que serían más viejos y tendrían relación con rocas de naturaleza calcialcalina.

Otros autores como Van Alstine (1976) y Shawe et al. (1976) consideran que los depósitos de fluorita se relacionan con zonas de rift y señalan que la actividad ígnea podría ser la fuente del flúor y del flujo térmico que facilitó la circulación de los fluidos sin llegar a proponer un modelo definitivo para explicar la formación de estos depósitos.

Los yacimientos de fluorita de los distritos mineros de Taxco y Zacualpan se asocian a procesos tectónicos distensivos locales como los mostrados por Alaníz et al. (2002) en el área de Taxco. Sin embargo, estos procesos no pueden desligarse del contexto general de la subducción.

12.4. Naturaleza de los fluidos

Diferentes estudios geoquímicos como son la geoquímica de lantánidos, los isótopos estables, los isótopos radiogénicos y la microtermometría

de las inclusiones fluidas nos han servido para determinar la naturaleza de los fluidos mineralizantes.

12.4.1. *Geoquímica de lantánidos*

La geoquímica de lantánidos es una de las herramientas más utilizadas en el estudio de los depósitos de fluorita, ya que los REE reemplazan fácilmente al Ca de la estructura de este mineral (CaF_2).

La fluorita de los depósitos estudiados presenta bajas concentraciones en lantánidos ($\leq 30 \mu\text{g/g}$) si la comparamos con las rocas volcánicas del Terciario ($\leq 110 \mu\text{g/g}$).

Las concentraciones mayores de lantánidos se observan en los cristales de fluorita con patrones similares a los de la roca volcánica. La fluorita asociada al reemplazo de carbonato siempre presenta concentraciones bajas o muy bajas de lantánidos.

A pesar de que los patrones de lantánidos de un mismo distrito son similares, nos permiten discriminar entre fluoritas de diferentes depósitos ya que están afectados por el tipo de encajante. También en algunos depósitos nos ha permitido diferenciar varias generaciones.

En base a clasificaciones establecidas por otros autores (Möller et al. 1976), la geoquímica de lantánidos nos permite clasificar la fluorita analizada como de tipo hidrotermal. En algunos casos la fluorita se proyecta en el campo que se considera característico de la fluorita sedimentaria (Möller et al. 1976), lo que nos sugiere que en estos casos este mineral se formó principalmente por reemplazo del carbonato.

En base a datos de REE y elementos traza la fluorita de los yacimientos de Taxco y Zacualpan se relaciona con fluidos que derivan de fundidos silicatados (Bau y Dulsky 1995), pero con una tendencia bien marcada hacia el campo que se considera característico de la fluorita hidrotermal.

Las anomalías de Eu en fluorita nos permiten establecer que predominaron las condiciones oxidantes durante el proceso de mineralización. Solo en algunas fluoritas violáceas tempranas del distrito minero de Taxco encontramos características propias de condiciones más reductoras

(fluorita con anomalía positiva de Eu, asociada a materia orgánica y uraninita).

He podido determinar que existen diferentes parámetros geoquímicos y relaciones entre lantánidos que nos permiten discriminar entre la fluorita de yacimientos monominerales y la fluorita asociada a metales. Dichos parámetros se basan en relacionar el contenido de lantánidos ligeros y pesados y probablemente podrían usarse con fines de exploración de metales.

12.4.2. *Isótopos radiogénicos*

Los yacimientos de fluorita del distrito minero de Taxco se relacionan con carbonatos del Cretácico y rocas volcánicas del Terciario con relaciones iniciales de Sr de 0.705 a 0.707 y valores de ϵNd entre -1 y -3.

En el caso de Zacualpan los yacimientos de fluorita se relacionan principalmente con rocas metasedimentarias y metavolcánicas de las que no se conocen en detalle las relaciones iniciales de Sr ni el valor de ϵNd .

En Taxco la fluorita presenta una composición isotópica de Sr más elevada (0.7073 a 0.7081) que la del encajante volcánico y la del carbonato cretácico de la Fm. Morelos (recristalizado o no). Se interpreta que el Sr y Ca de la fluorita proceden mayoritariamente de los carbonatos pero que existe otro componente más radiogénico (rocas metamórficas del Esquistos Taxco o basamento) que contribuye en pequeña proporción en el fluido mineralizante.

En el caso de Zacualpan el Sr y el Ca proceden probablemente de la secuencia metasedimentaria ya que estas fluoritas son más pobres en Sr y presentan una composición isotópica de Sr más alta (0.712589) y más baja de Nd (ϵNd -6) que las de Taxco. No puede descartarse la influencia de un basamento antiguo o de naturaleza continental.

Los valores ligeramente negativos obtenidos para el parámetro ϵNd de la fluorita nos indican que existe una componente cortical que interviene en pequeña proporción. Se cree que en el fluido mineralizante intervienen diferentes fuentes y que a pesar de la influencia continua y mayoritaria de los fluidos superficiales de origen meteórico (ricos en Ca, Na y Cl), es muy probable la

presencia de una contribución hidrotermal de origen magmático (fuente de flúor).

12.4.3. Isótopos estables

Estos isótopos solo se pudieron analizar para las muestras de Taxco. Los valores del $\delta^{13}\text{C}$ en calcita varían de -5 a 0 ‰ (VPDB) y los del $\delta^{18}\text{O}$ en calcita y cuarzo de 12 a 23 ‰ (VSMOW). La diferencia de $\delta^{18}\text{O}$ entre calcita y cuarzo en vetas primarias corresponde a un equilibrio isotópico de 150 °C de acuerdo a los datos microtermométricos de inclusiones fluidas. Sugiero que la fluorita procede de un agua con una composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ calculada de 3 a 6 ‰. Dicha agua estaría formada por una mezcla de agua magmática y agua de origen meteórico.

Los datos de ^{34}S en barita nos indican que este mineral se formó por oxidación de sulfuros (pirita, marcasita).

Los valores más negativos del valor $\delta^{13}\text{C}$ en calcita hidrotermal y los de $\delta^{34}\text{S}$ en barita apuntan a la existencia de un componente de origen magmático o que ha tenido interacción con rocas magmáticas en los fluidos mineralizantes.

12.4.4. Microtermometría de inclusiones fluidas

Para las mineralizaciones de Taxco se estudiaron más de 300 inclusiones fluidas primarias bifásicas. Los minerales utilizados son fluorita y calcita. Las inclusiones más comunes son de unas 10-20 μm de diámetro y formas redondeadas a subsféricas. En algunos casos puntuales se han observado procesos de estrangulamiento. Las temperaturas de homogeneización de las inclusiones consideradas como primarias van de 130° a 200 °C y las salinidades de 0 a 7.5 wt% NaCl eq.

En algunas muestras la dispersión observada para los datos microtermométricos de fluorita se ha relacionado con posibles modificaciones de las temperaturas por reequilibrio térmico en el momento de las mediciones y muy puntualmente por modificaciones post atrapamiento. La dispersión es menor para la calcita. En algunas muestras de fluorita rica en uranio se ha podido evidenciar la presencia de hidrocarburos y materia

orgánica.

Para los depósitos de fluorita de Taxco la microtermometría de las inclusiones fluidas en fluorita y calcita, en concordancia con los geotermómetros isotópicos, nos indican que la precipitación de estos minerales debe relacionarse con fluidos hidrotermales de temperatura baja (140°-170 °C) y de baja a muy baja salinidad (0-7 wt% NaCl eq.). Las características de estos fluidos se mantienen bastante constantes durante los diferentes episodios de mineralización de un mismo depósito e incluso para diferentes depósitos del mismo distrito.

En el distrito minero de Zacualpan obtenemos valores de temperatura ligeramente más elevados (≤ 200 °C) y las salinidades son claramente inferiores (0-2 wt% NaCl eq.). Las inclusiones son siempre de pequeño tamaño ($< 20\mu\text{m}$). En este distrito la dispersión de los datos microtermométricos es mínima.

En base a los datos de inclusiones fluidas los fluidos asociados a las mineralizaciones de Taxco y Zacualpan son diferentes a los de los depósitos de tipo Mississippi Valley (MVT) que se caracterizan por ser siempre mucho más salinos y densos.

12.4.5. Alteraciones hidrotermales

Los yacimientos de fluorita estudiados en Taxco se relacionan con procesos de argilitización y silicificación del encajante.

A cierta distancia del cuerpo mineralizado encontramos una zona de caolinitización con cuarzo de baja temperatura y minerales del grupo de las arcillas (caolinita). Sin embargo, ya que la introducción de Al en el carbonato es insignificante, la presencia de micas y arcillas en estas rocas es escasa. En las zonas más externas y de forma localizada se encuentran pequeñas cantidades de clorita y carbonatos secundarios.

Existen varias etapas de silicificación que afectan en diferente grado a la mineralogía y texturas preexistentes. También se ha observado un proceso tardío de oxidación, principalmente con la formación de óxidos de hierro (hematita) y la substitución de algunos sulfuros como la pirita,

las micas y minerales máficos de la roca volcánica por óxidos de hierro tipo hematita.

En Zacualpan el proceso de alteración predominante es la silicificación pero también se ha comprobado la presencia de sericita tardía.

12.5. Mecanismos de precipitación

Mundialmente la fluorita se encuentra en gran variedad de depósitos minerales como mena o como ganga. Puede presentarse como mineral primario o de reemplazo y también rellenando cavidades y fracturas. Podemos encontrar fluorita, por ejemplo, en depósitos de tipo greisen, de Sn-W, Mississippi Valley, hidrotermales con teluros de oro o hidrotermales de uranio. También se encuentra como mineral accesorio en algunas rocas volcánicas, en pegmatitas ricas en flúor o en skarns.

Entender los mecanismos de precipitación de la fluorita en cada tipo de depósito es importante para localizar nuevos yacimientos. Como mineral de ganga la fluorita también puede informarnos de los procesos que determinaron la precipitación de los minerales metálicos, principalmente sulfuros, como en el caso de los depósitos de tipo Mississippi Valley.

Los datos sobre solubilidad de fluorita más utilizados en la bibliografía son los de Richardson y Holland (1979) que pueden aplicarse a depósitos formados entre 100 y 260°C a partir de soluciones con iones de Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HS^- y F^- . La presencia de gran cantidad de otros iones como Fe^{3+} , Sn^{4+} , U^{6+} , U^{4+} o B^{3+} no ha sido considerada y por tanto los cálculos de estos autores no deben aplicarse a la fluorita asociada a yacimientos de uranio, greisens de estaño o a los yacimientos de alta temperatura.

Los datos analíticos más importantes para establecer los mecanismos de precipitación son los de salinidad y temperatura, obtenidos a partir del estudio de las inclusiones fluidas en fluorita.

En nuestro caso el estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas nos indica que los fluidos mineralizantes son de temperatura baja (100-200°C) y de baja salinidad (0-8%wt NaCl

eq). Según los datos experimentales de solubilidad de la fluorita de Richardson y Holland (1979) un agua con estas características puede disolver aproximadamente de 20 a 40 ppm de fluorita.

También obtenemos información sobre las condiciones de precipitación a partir de la mineralogía. En el caso de Taxco la presencia de una alteración de tipo argilitico (caolinita) nos indica la presencia de fluidos ácidos y temperaturas relativamente bajas (< 200°C). A su vez los minerales de alteración y la presencia de carbonatos no magnésicos como roca encajante nos informa de que la relación Ca/Mg es alta. Solo algunas de las fluoritas estudiadas (Taxco) son ricas en materia orgánica (hidrocarburos) y uranio y estos parámetros deben ser tomados en cuenta para definir los posibles procesos de precipitación de este tipo de fluorita.

En el caso de Zacualpan la alteración argilitica no existe ya que los depósitos de fluorita estudiados no están directamente asociados a rocas volcánicas. Es posible que el pH de los fluidos mineralizantes fuera más elevado.

El flúor, posiblemente de origen magmático (ver apartado 12.4.1) sería transportado principalmente en forma de *compuestos* hasta la superficie y serviría como transporte de otros elementos como el U. Los estudios experimentales (Ellis y Mahon 1964; Nordstrom y Jenne 1977) han demostrado que algunos elementos como el Al, Fe y Si solo forman complejos con el F^- si los fluidos son muy ácidos. El Ca (Jacobson y Langmuir 1974) es un agente complejante importante del flúor únicamente en aguas *muy alcalinas*. Ya que las soluciones que hemos caracterizado mediante microtermometría de inclusiones fluidas tienen NaCl y CaCl_2 los compuestos más importantes a considerar como agentes de transporte son CaF^+ y NaF^0 . Se sabe por datos experimentales que si el pH es menor o igual a 3 (ej: medios con alunita) una parte importante del flúor se transporta como HF^0 (Richardson y Holland 1979).

Los principales mecanismos que diferentes autores han sugerido para explicar como se produce la precipitación de fluorita son:

- a) Cambios de temperatura (Freas 1961; Banaszak 1975; Benesova y Cladek 1979; Richardson y Holland 1979).
- b) Cambios de presión (Holland 1967).
- c) Mezcla de fluidos y dilución (Heyl et al. 1959; Hall y Friedman 1963; Kesler 1977; Partida et al. 2003)
- d) Interacción de los fluidos con el encajante asociados a cambios de pH (Richardson y Holland 1979; Ruiz 1983).
- e) Procesos de dolomitización (Spirakis y Heyl 1995).
- f) Interacción con materia orgánica (Spirakis y Heyl 1995).

12.5.1. Cambios de temperatura

La solubilidad del CaF_2 en agua crece al crecer la temperatura (las variaciones más importantes se observan a bajas temperaturas). La solubilidad siempre crece con la salinidad.

En soluciones con NaCl se ha observado una precipitación de CaF_2 al decrecer la temperatura. Esto se debe a los cambios que se producen en los valores del producto de solubilidad (Richardson y Holland 1979). Al bajar la temperatura los complejos MgF^+ , CaF^+ y NaF^0 son menos estables. La cantidad de fluorita precipitada por kg de solución crece lógicamente con la cantidad de Ca.

Si por ejemplo consideramos que 1 litro de agua asociada al depósito de La Azul puede disolver de 20 a 40 mg de CaF_2 y que se trata de un depósito de aproximadamente 1.000.000 de toneladas de fluorita; podemos calcular que necesitamos del orden de 33 km^3 de agua para precipitar de un solo fluido esta cantidad de mineral (20-40 mg de $\text{CaF}_2 = 10\text{-}20 \text{ mg de F}$; $15 \text{ mg} = 0.015 \text{ g} = 0.000015 \text{ kg} = 1.5 \times 10^{-8}$ toneladas de F \rightarrow 11 de agua = 0.001 toneladas de agua; $10^6 \text{ t de CaF}_2 \sim 5 \times 10^5 \text{ t de F} \rightarrow 3.33 \times 10^{10}$ toneladas de agua o 33 km^3). Con una descarga de 1 l/s solamente requerimos de unos 1000 años para formar este depósito si precipitara todo el F disuelto en el agua.

Un problema importante a tener en cuenta en los mecanismos de precipitación de fluorita de los yacimientos estudiados es que se desconoce el

gradiente térmico durante el proceso de deposición ya que no disponemos de datos fiables de temperatura (inclusiones primarias) en las fluoritas tardías o F2. Sin embargo consideramos que este gradiente no es elevado y por si solo no justifica la precipitación de fluorita (Roedder 1968; Spry et al. 1990).

12.5.2. Cambios de presión

En general para los minerales de ganga como la fluorita la solubilidad decrece al decrecer la presión. En cualquier caso ya que las variaciones de presión en los depósitos estudiados (muy superficiales) son poco importantes, la precipitación de fluorita por variación de presión es mucho menor que la asociada a cambios de temperatura. En conclusión, los cambios de presión no pueden ser la causa de precipitación de la fluorita en los depósitos estudiados

12.5.3. Mezcla de fluidos

Muchos autores proponen que la fluorita precipita como resultado de una mezcla (isotérmica o no) entre un fluido salino y otro de origen meteórico de baja salinidad. Este tipo de mecanismos ha sido debatido principalmente para los depósitos de tipo Mississippi Valley (Spirakis 1998; Corbella et al. 2004).

Los estudios experimentales demuestran que en soluciones con (Na-Ca-Mg)-(Cl) la adición de pequeñas cantidades de agua determina la sobresaturación en algunas fases. En general el movimiento ascendente de las soluciones en zonas de fractura puede asociarse a la vez a procesos de mezcla (dilución) y de descenso de la temperatura siendo difícil evaluar la importancia por separado de los dos factores.

Un posible mecanismo de precipitación por mezcla de fluidos sería: una solución rica en Ca (de origen meteórico) se mezcla con otra rica en flúor (de origen magmático) provocando la precipitación de fluorita. Se requiere una cantidad de agua menor para precipitar fluorita que para el caso de un simple enfriamiento de la solución.

En el caso de Taxco este mecanismo de precipitación no permite explicar la presencia de

algunas texturas como los bandeados homogéneos y las ritmitas (Spirakis 1995), la homogeneidad en los datos de salinidad, el reemplazo del carbonato *in situ*, ni el hecho de que no exista correlación entre datos de temperatura y salinidad de las inclusiones fluidas (Ruiz 1983).

12.5.4. Interacción con la roca encajante y cambios de pH

La precipitación de la fluorita por reacción con el encajante puede asociarse a cambios de pH y a cambios en la concentración de Ca y Mg de los fluidos.

La fluorita es bastante soluble en soluciones ácidas (Richardson y Holland 1979). Si el pH varía de ácido a neutro pueden precipitar cantidades importantes de fluorita. Los cambios de pH no pueden ser un mecanismo importante en la deposición de la fluorita de los yacimientos tipo Mississippi Valley ya que los fluidos son básicamente neutros (Spirakis y Heyl 1995). Sin embargo, sí debe contemplarse en el caso de yacimientos de fluorita asociados a rocas volcánicas como los estudiados en Taxco. Si un fluido hidrotermal interactúa con carbonatos, incrementa la cantidad de Ca disuelto por disolución de la calcita y puede precipitar fluorita. Spirakis y Heyl (1988) sugieren que la adición de dióxido de carbono procedente de la disolución de carbonatos o la degradación térmica de la materia orgánica permite la formación del complejo $MgHCO_3^+$ a expensas del complejo MgF^+ . Este proceso libera flúor y puede determinar la precipitación de fluorita. Ya que la cantidad de CO_2 depende de diversos factores (pH, temperatura, tipo de materia orgánica...) este proceso nos permite justificar las variaciones entre precipitación y disolución de fluorita.

La composición del encajante es tan importante como las condiciones fisicoquímicas del fluido ya que este puede ser fuente importante del Ca. Las rocas más favorables son los carbonatos (Taxco) así como determinados grupos de rocas ígneas (Zacualpan?) que tienen suficiente cantidad de calcio en las plagioclasas.

12.5.5. Dolomitización

Dado que el complejo MgF^+ es más fuerte que el CaF^+ , un proceso de dolomitización en que se reemplaza el Ca por el Mg en los carbonatos produce una disminución de la solubilidad de la fluorita y su consecuente precipitación. El MgF^+ también puede romperse por adición de CO_2 lo que determina una liberación de flúor y la precipitación de fluorita. Los procesos de dolomitización no son evidentes en los distritos mineros de Taxco y Zacualpan y por tanto no podemos justificar la precipitación de la fluorita según este mecanismo.

12.5.6. Interacción con materia orgánica

Los ácidos orgánicos que derivan de la degradación de la materia orgánica y el CO_2 que se libera al romperse estos ácidos grasos determinan la disolución y/o precipitación de los minerales carbonatados y de fluorita. Este mecanismo se ha utilizado frecuentemente para explicar el proceso de mineralización de los depósitos MVT. La disolución y precipitación se dará según las variaciones de temperatura. Este mecanismo no permite explicar la precipitación de la fluorita que no está asociada a materia orgánica.

12.6. Modelación termodinámica de los mecanismos de precipitación

12.6.1. Introducción y antecedentes

Actualmente disponemos de programas informáticos que permiten modelar los procesos químicos dinámicos de sistemas con 30-40 componentes. Si tomamos un sistema acuoso con diferentes componentes podemos calcular el índice de saturación de varias especies minerales y gaseosas a diferentes valores de temperatura, pH y composición variable.

A partir de los datos de salinidad, temperatura y composición obtenidos del estudio de inclusiones fluidas podemos modelar también los mecanismos de precipitación. Enlazando una serie

de cálculos individuales con cambios de temperatura, presión y composición se pueden establecer modelos de procesos muy importantes como son: mezcla de fluidos, precipitación de minerales por variaciones de presión y temperatura, reacciones con el encajante, etc. Esto nos permite elaborar un modelo, comparar el mismo con las observaciones geológicas y establecer predicciones para otros depósitos del mismo tipo.

SOLVEQ es un programa en FORTRAN para calcular equilibrios químicos homogéneos con muchos componentes en sistemas acuosos (Reed 1982). Dada una temperatura y una composición total de la solución acuosa el programa permite calcular equilibrios heterogéneos si fijamos un equilibrio entre el agua y algunas fases minerales de forma que queda fijada la concentración total de los componentes. El programa resuelve ecuaciones de balance de masas y de acción de masas mediante el método numérico de Newton-Raphson (Reed y Spycher 1988). En primer término es preciso definir los componentes y expresar las especies derivadas en función de estos componentes. La composición total del sistema viene dada por la cantidad molar de cada componente.

Plumlee et al. (1995) modelan los mecanismos de deposición de los depósitos de fluorita del distrito Illinois-Kentucky a partir de los códigos de los programas SOLVEQ-CHILLER (Reed 1982). Los datos termodinámicos de la fluorita y de los compuestos con flúor se calcularon mediante el paquete informático SUPCRT (Johnson et al. 1992) y se introdujeron en la base de datos denominada SOLTHERM (Spycher y Reed 1989).

La información de los datos de inclusiones fluidas se introduce en SOLVEQ para calcular la composición inicial del fluido. A partir de estos valores se modelan los procesos (*path reaction*) usando el programa CHILLER. La composición del fluido se calcula asumiendo saturación con los minerales hidrotermales observados. Plumlee et

al. (1995) proponen y modelan mediante estos programas los siguientes mecanismos de precipitación para fluorita:

- a) Enfriamiento
- b) Reacción con el encajante
- c) a + b
- d) Ebullición isotérmica de los fluidos en respuesta a una variación de presión
- e) Mezcla de fluidos con diferentes concentraciones de F y Ca.

En el caso estudiado por Plumlee et al. (1995) ninguno de los mecanismos propuestos reproduce exactamente la formación de estos depósitos ya que en la mayoría de casos la fluorita no es el mineral predominante. Estos autores concluyen que para que pueda reproducirse los procesos naturales es necesario contar con fluidos ácidos ($\text{pH} < 4$), ricos en CO_2 , con concentraciones de flúor superiores a la saturación y pobres en Ca, Mg y SO_4^{2-} . Sugieren que la acidez del fluido no puede adquirirse únicamente por reacción con el encajante. Consideran probable la incorporación en el sistema de gases volcánicos ácidos ricos en HF que proceden de la cristalización de magmas alcalinos.

Plumlee et al. (1995) realizan una modelación de los mecanismos de precipitación de fluorita utilizando como fluido magmático una mezcla (1:1) de CO_2 y HF. Sin embargo, este no es un ejemplo adecuado de un fluido magmático ya que estos siempre contienen otros componentes y se caracterizan por presentar una relación CO_2/HF mucho más alta (> 50) (Symonds et al. 1994; Taran et al. 1995). Considerar la precipitación de fluorita por interacción de la mezcla $\text{CO}_2 + \text{HF}$ con la calcita es una simplificación ya que solo se forma fluorita, calcita y gas CO_2 que se escapa del sistema. En realidad, en todos los yacimientos de fluorita se forman otros minerales y por tanto es necesario considerar un sistema con más componentes.

12.6.2. Nuestro ejemplo: un modelo numérico para deposición de fluorita como resultado de la interacción de un fluido (mezcla de agua meteórica + fluido magmático) con carbonato.

Para los depósitos de fluorita estudiados en el Sur de México consideramos que es probable que la precipitación de fluorita y otros minerales asociados se produzca cuando una mezcla de fluido magmático y agua meteórica interacciona con el encajante (carbonato + roca magmática rica en sílice) en condiciones hidrotermales de baja presión y temperatura media-baja.

Para demostrar que este mecanismo es posible desde un punto de vista mineralógico y está termodinámicamente permitido, hemos realizado un modelo numérico utilizando también el programa CHILLER. Este problema se ha formulado de forma simplificada de la manera que a continuación se describe:

- 1) Tenemos una columna de roca encajante formada por calcita (CaCO_3) y roca silícica (granito o riolita) cuya composición se expresa como una suma de óxidos. La roca es una mezcla de 75% de calcita y 25% de granito. La composición utilizada para la roca se encuentra en la Tabla 12.1.
- 2) Tenemos una solución acuosa ácida formada a partir de la mezcla de un fluido magmático y agua meteórica a baja presión y temperatura. Estos fluidos son los que podemos encontrar típicamente en lagos de cráter y pozos con aguas ácidas. Este tipo de aguas son casi siempre muy oxidadas y presentan altas concentraciones de sulfato y bajas concentraciones de sulfuros. Casi todas las aguas de este tipo presentan altas concentraciones de flúor (a veces > 1000 ppm).
- 3) Como ejemplo de agua se ha tomado la del lago de crater Ruapehu en Nueva Zelanda, según los datos de Giggenbach (1976) y/o Christenson (2000). La composición del agua utilizada en nuestra modelación se encuentra en la Tabla 12.2.
- 4) Empezamos la modelación suponiendo que 1 kg de esta agua pasa a través de la columna de roca. Geológicamente sabemos que la circulación del fluido se da principalmente por las zonas de fractura.
- 5) En cada corrida el agua interactúa con una cierta cantidad de roca, cambia su composición y deposita unos minerales según las reglas de la termodinámica. El agua “ya alterada” interactúa nuevamente con la roca y así sucesivamente hasta la cantidad de roca que hemos predeterminado (60 g). Este proceso virtual puede denominarse “primera onda” de interacción de agua-roca (Grichuk 2000). Nuestro sistema está abierto respecto al CO_2 (se forma a partir de CaCO_3 y escapa del sistema). Los resultados de la “primera onda” se han representado en la Figura 12.1. Considerando esta concentración de flúor, la fluorita empieza a precipitar después de un consumo de 20 g de la roca inicial y a partir de un fluido con un pH próximo a 4.
- 6) Si consideramos que este fluido es una mezcla de un gas magmático con agua meteórica es muy probable que sea rico en sulfato y precipite anhidrita en las primeras etapas.
- 7) En la zona de alteración ácida se forman otros minerales como caolinita, cuarzo, alunita, clorita y calcita. La piritita se forma por precipitación de los sulfuros disueltos en el agua. En la Figura 12.1 podemos observar que el pH del fluido es casi neutro cuando el consumo de roca es de unos 60 g.
- 8) Podemos modelar una nueva “onda” como interacción del agua ácida con la roca ya alterada en la onda anterior. El agua ácida va a consumir el resto de la calcita y depositar minerales en equilibrio con los que ya se habían depositado antes. Después de una cierta onda la neutralización del agua ya no es posible y la roca presenta un importante grado de alteración ácida. A través de esta roca el agua ácida pasa sin precipitar minerales. En la Figura 12.2 se han representado los cambios de la columna de roca después de 8 “ondas”.

fluorite, magmático (Ruapehu)
100°C, 10 bar

Parámetros del programa

error predeterminado pH P atm t°C incremento, g roca total, g

< erpc >< ph >< pfluid >< temp >< sinc >< slim >< tempc >< totmix >
.1000E-11 .00000 10.00000 100.00000 2.000 60.00 .00000 0.00

otros parámetros

< enth >< senth >< denth >< totwat >< solmin >< rm >< aqgrm >< suprnt >
.00000 .00000 .00000 90.00000-.1000E-10 .00000 999.93116 .1000E-10

bsto c ifra ipun nloc iste lims looc ient itre idea ipsa incr incp mins
37 3 0 2 100 0 1 0 0 0 0 1 0 0 1

Composición inicial del fluido (moles y actividades)

saq < name > < mtot >< mtry ><gamma > < comtot >
1 H+ .119721710E-05 .119721710E-05 .6699 .00000000E+00
2 H2O .100000000E+01 .100000000E+01 .9870 .10000000E+01
3 Cl- .333123713E+00 .333123713E+00 .6510 .00000000E+00
4 SO4-- .155216426E-02 .155216426E-02 .1893 .00000000E+00
6 HS- .403388434E-07 .403388434E-07 .6514 .00000000E+00
5 HCO3- .913298413E-05 .913298413E-05 .6554 .00000000E+00
7 SiO2(aq) .746629153E-03 .746629153E-03 1.0835 .00000000E+00
8 Al+++ .434595090E-12 .434595090E-12 .0286 .00000000E+00
9 Ca++ .860335218E-01 .860335218E-01 .1784 .00000000E+00
10 Mg++ .193341246E-01 .193341246E-01 .1682 .00000000E+00
11 Fe++ .101169113E-04 .101169113E-04 .1706 .00000000E+00
12 K+ .464230091E-03 .464230091E-03 .6548 .00000000E+00
13 Na+ .507220666E-01 .507220666E-01 .6484 .00000000E+00
21 Sr++ .202643545E-04 .202643545E-04 .1825 .00000000E+00
22 Ba++ .101568564E-05 .101568564E-05 .1895 .00000000E+00
23 F- .131084543E-03 .131084543E-03 .6485 .00000000E+00

Minerales de alteración iniciales

< min > < mintry >

Composición de la roca inicial (% de peso)

< nomox > < wtpc ><ppm?
calcite .6790E+02

SiO2 .2910E+02
Al2O3 .1392E+01
FeO .2552E+00
MgO .6146E+00
CaO .7020E-01
Na2O .5173E-01
K2O .1957E+00

Minerales prohibidos (dependen de la convergencia de las iteraciones)

<supnam>
Diaspore
actinol*
talc
minesso*
corundum
spinel
clcl14/2
dap14/2*
boehmite
gibbsite
kaolinit

Tabla 12.1. Datos de entrada para CHILLER con comentarios en letra itálica.

t °C P-bars a_{H+} g CaCO₃

100.00000 10.00000 .8020E-06 .3000E+02 .00000 .00000

Composición del agua (moles) - todas las especies posibles

H+ H₂O(l kg) Cl- SO₄²⁻ HCO₃⁻ HS- SiO₂ Al³⁺

.1197E-05 .1000E+01 .3331E+00 .1552E-02 .4034E-07 .9133E-05 .7466E-03 .4346E-12

Ca²⁺ Mg²⁺ Fe²⁺ K⁺ Na⁺ Sr²⁺ Ba²⁺ F⁻

.8603E-01 .1933E-01 .1012E-04 .4642E-03 .5072E-01 .2026E-04 .1016E-05 .1311E-03

Complejos

.2120E-09 .5320E-08 .5200E-08 .2928E-09 .3945E-11 .1843E-09 .2941E-07 .8503E-06

.1852E-13 .7162E-15 .5102E-06 .1997E-07 .2110E-12 .2527E-09 .1743E-09 .7076E-10

.6128E-01 .2137E-02 .4208E-07 .5247E-05 .1294E-03 .9754E-06 .1943E-02 .5318E-15

.3188E-07 .2832E-08 .1095E-04 .4626E-06 .3058E-09 .9933E-06 .3782E-18 .2737E-18

.2841E-17 .3772E-20 .7742E-19 .1024E-20 .1997E-08 .2864E-07 .7948E-18 .2757E-16

.7525E-19 .5963E-08 .1284E-10 .7529E-10 .2639E-15 .1695E-12 .2408E-18 .3947E-06

.4738E-09 .3974E-05 .4468E-09 .2738E-05 .1298E-01 .4901E-08 .1203E-03 .6958E-06

.3427E-05 .1002E-02 .6910E-03 .4425E-09 .1082E-05 .4765E-07 .2092E-09 .5797E-08

.1298E-03 .2848E-54 .1104E-05 .1715E-16 .6331E-07 .3418E-06 .6445E-10 .1732E-05

.9547E-11 .1884E-07 .6424E-08 .4390E-10 .3279E-06

Composición de agua inicial (moles)

-.1085E-01 .5378E+02 .4000E+00 .1000E+00 .1000E-02 .2098E+00 .1523E+00 .5000E-01

.2498E+00 .6000E-01 .7000E-02 .5000E-02 .5000E-01 .2000E-04 .1500E-05 .1700E-01

Composición de agua final

.2216E-05 .5385E+02 .4000E+00 .4492E-02 .1009E-06 .2535E-04 .7259E-03 .8643E-06

.1470E+00 .3244E-01 .1120E-04 .4568E-03 .5000E-01 .2000E-04 .1500E-05 .3710E-03

Presiones parciales de gases formados

1 H₂O gas -.01007

2 CO₂ gas -2.92860

3 CH₄ gas -12.05316

4 H₂ gas -5.79028

5 H₂S gas -5.60645

6 HCl gas -10.22012

7 HF gas -8.82061

8 SO₂ gas -14.13762

9 S₂ gas -19.27754

10 O₂ gas -51.46477

Cantidad de CO₂ escapado del sistema

11 FCO₂-3.5 .20979E+00.92327E+01.24966E+02.10000E+01

Cantidad de minerales precipitados (moles, gramos, mol%, actividad)

22 anhydrit .94509E-01.12866E+02.34791E+02.10000E+01

26 antigori .83283E-02.23611E+01.63844E+01.10000E+01

30 beide-Mg .15609E-01.56819E+01.15364E+02.10000E+01

57 fluorite .83145E-02.64920E+00.17554E+01.10000E+01

65 hematite .29948E-02.47827E+00.12933E+01.10000E+01

80 muscovit .45432E-02.18096E+01.48932E+01.10000E+01

89 pyrite .99920E-03.11988E+00.32417E+00.10000E+01

93 quartz .62962E-01.37827E+01.10229E+02.10000E+01

Tabla 12.2. Un ejemplo de los datos de salida de programa CHILLER con los datos de entrada de la Tabla 12.1. Comentarios en letra *itálica*.

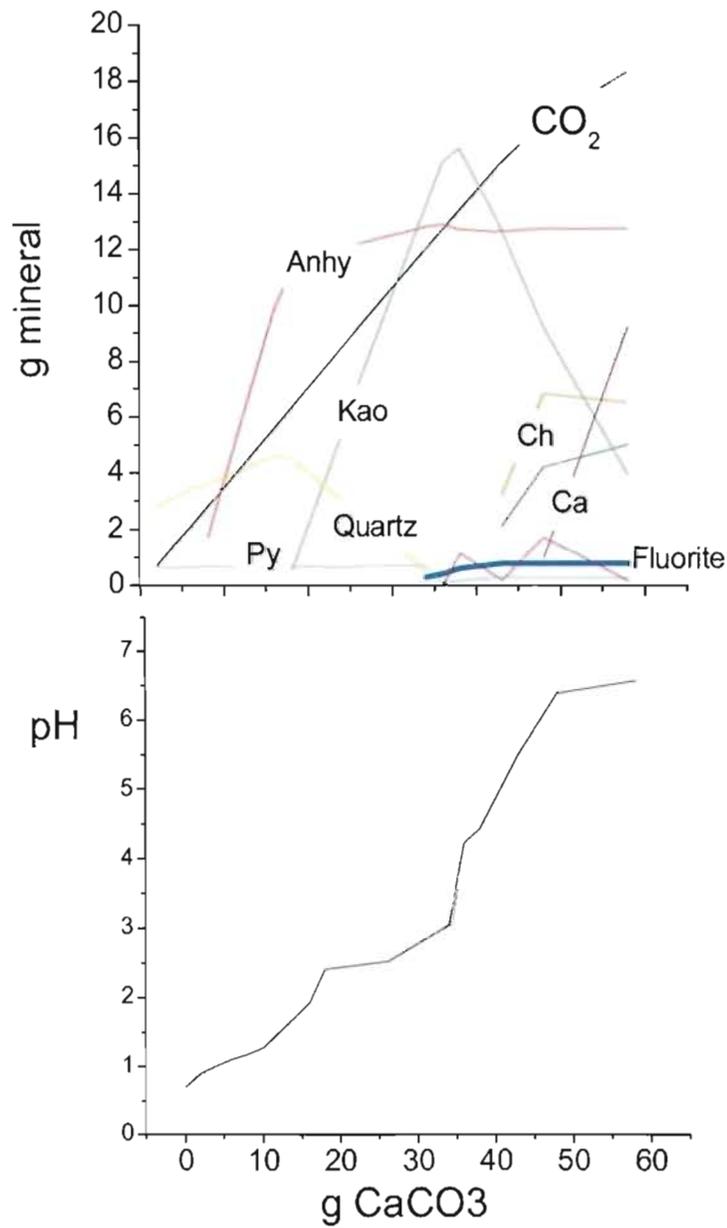


Figura 12.1. Cambios de pH del fluido y secuencia de minerales que se depositan en la columna de roca (75% CaCO_3 + 25% granito), como resultado de la disolución de calcita por aguas ácidas con la composición de un lago de cráter (fluido magmático + agua meteórica) a unos 100°C y 10 bares. Anhy – anhidrita; Py – pirita; Kao – caolinita; Ca – calcita secundaria; Ch - clorita

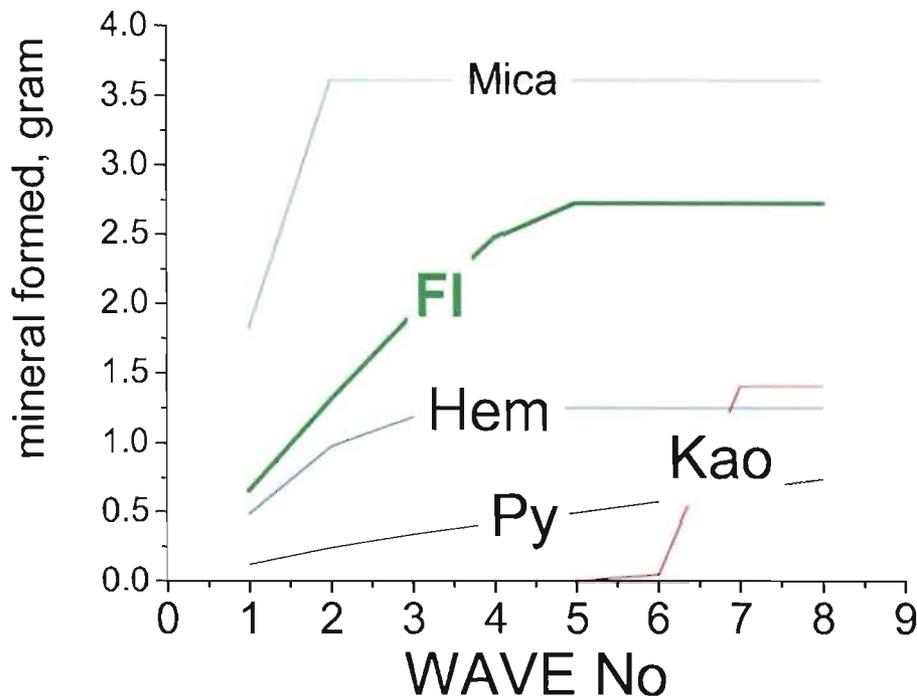


Figura 12.2. Secuencia de minerales que precipitan después de cada paso del fluido ácido a través de la columna de roca alterada. Mica – moscovita; FI – fluorita; Hem – hematita; Kao – caolinita; Py – pirita

12.6.3. Conclusión

A partir de estos gráficos (Figuras 12.1 y 12.2) se pueden extraer las siguientes conclusiones:

La fluorita y los otros minerales descritos en la paragénesis pueden precipitar a partir de soluciones ácidas que van cambiando a neutrales y alcalinas por interacción con el encajante. A medida que aumenta la reacción con el encajante va precipitando: anhidrita, kaolinita, pirita, cuarzo, calcita y mica. En nuestro sistema real no encontramos anidrita por tratarse de un medio pobre en S. En este proceso de reacción con el encajante carbonatado aumenta el de forma progresiva el pH del fluido hasta llegar a la neutralización. La precipitación de fluorita en este ejemplo se produce con un pH de 3 o superior.

El Ca sería transportado en parte por las soluciones en forma de CaF^+ y también extraído

del encajante carbonatado y de las aguas subterráneas meteóricas ricas en este elemento. En el caso de Zacualpan (no existen carbonatos en el encajante) no puede descartarse que la precipitación de fluorita se produzca por la mezcla de aguas carbonatadas con fluidos hidrotermales de origen magmático ricos en flúor. (Burt et al. 1980; Plumme et al. 1995).

De forma general, el descenso de temperatura, un incremento de pH y la reacción del fluido con el encajante carbonatado y volcánico son los principales procesos que contribuyen a la precipitación de fluorita.

Las mineralizaciones de fluorita de Taxco se forman a partir de soluciones térmicas ascendentes que derivan de una fuente magmática y se mezclan con agua meteórica.

12.7. Origen del fluido

12.7.1. Origen del flúor

El flúor es un elemento que no tiene isótopos por lo que es difícil identificar de forma unívoca su origen. De hecho, aunque dispongamos de los contenidos de flúor del encajante y del basamento (Capítulo 3) no podemos hacer un balance de masas ya que no es posible conocer en que proporción participa cada uno de los diferentes reservorios. Por ejemplo, en el caso de Taxco hemos observado que las rocas magmáticas (volcánicas) presentan contenidos de flúor similares a los de algunos tipos de rocas metamórficas. Sin embargo, podemos utilizar los datos obtenidos de los estudios geológicos e isotópicos de las mineralizaciones de fluorita para poder trazar de forma indirecta el origen de este elemento.

En los sistemas “epitermales” como los de fluorita de Taxco la energía térmica procede de los magmas. Dichos depósitos se concentran principalmente en un contexto tectónico de subducción. En estos contextos los elementos pueden entrar a formar parte del magma a partir de diferentes procesos (fusión del manto, transferencia de masa del *slab* que subduce y fusión de la corteza) y es muy difícil diferenciar en que proporción interviene cada uno de ellos. Conocemos que la fusión de rocas continentales puede originar altas concentraciones de flúor al romperse la estructura de minerales silicatados refractarios ricos en flúor (Hedenquist y Lowenstern 1994). En que proporción existen procesos de fusión continental o contaminación cortical del magma tampoco puede establecerse a partir de los datos de flúor. No podemos descartar que las soluciones hidrotermales se enriquecen en flúor por lixiviación (Oskarsson 1980) de rocas ígneas del encajante que no afloran en superficie.

La alta concentración de fluorita, la asociación a fallas de tipo normal, a rocas de naturaleza ígnea y a una alta diferenciación del magma parental nos inducen a proponer para el caso de los depósitos estudiados un origen ígneo para el flúor. Los magmas que generaron las rocas volcánicas de Taxco son altamente diferenciados

pero ya que la concentración de flúor de las mismas es demasiado baja para relacionarlas con los depósitos de fluorita pensamos que es probable que este elemento pueda proceder de un cuerpo ígneo o subvolcánico más profundo no identificado.

12.7.2. Origen del uranio

El uranio es un elemento muy electropositivo y reactivo. En solución acuosa la forma más estable es como ión uranilo (UO_2^{2+}) el cual se comporta como un ión metálico divalente que puede unirse al F^- , OH^- , SO_4^{2-} y NO_3^- o a compuestos de C y O. En solución acuosa el uranio también puede encontrarse como U^{4+} formando un gran número de compuestos con un alto número de coordinación y geometría variable (Greenwood y Earnshaw 1984).

A bajas temperaturas la especiación del uranio esta controlada principalmente por procesos de oxidación-reducción, pH y la cantidad y tipo de carbonatos disueltos en el medio. Algunos de los componentes que pueden formar compuestos con el U son: hidróxidos, carbonatos, flúor, fósforo y la materia orgánica. En las soluciones mineralizantes el uranio se transporta principalmente en forma oxidada (Spirakis 2004, y comunicación personal).

Se conoce que la reducción de los cationes de uranilo para formar uraninita en solución acuosa puede producirse en condiciones diagenéticas o hidrotermales (180-200 °C) gracias a la presencia de materia orgánica (Nakashima et al. 1999). En los depósitos del distrito minero de Taxco se han caracterizado químicamente mediante microsonda y SEM-EDS las inclusiones de uraninita encontradas dentro de fluorita y se han clasificado como de origen hidrotermal (rica en Ca y pobre en Th). Esto me induce a proponer un origen hidrotermal del uranio que probablemente fue transportado a la superficie en forma de compuestos fluorados.

La importancia de la materia orgánica en los depósitos hidrotermales ha sido revisado por Landais y Gize (1997). La materia orgánica juega un papel muy importante en controlar la concentración de uranio en las partes

singenéticas, diagenéticas y epigenéticas del ciclo sedimentario. En diferentes tipos de procesos este sustrato orgánico pierde H y permite la formación de uraninita por reducción del uranio acuoso. Los estudios experimentales (Nakashima et al. 1984) demuestran que a temperaturas inferiores a los 50°C no existe ninguna reacción; que de 50 °C a 120 °C se produce fijación del ión uranilo por parte de la materia orgánica, que de 120 °C a 250 °C (rango de temperatura determinado en los yacimientos de fluorita estudiados) coexiste la fijación del ión uranilo y la reducción a uraninita y que finalmente de 250 °C a 400 °C se produce de forma exclusiva la reducción a uraninita.

El depósito de fluorita de La Azul es anómalamente rico en uranio (hasta ~100 ppm) si lo comparamos con los datos de la revisión realizada por Fayziyev y Koplus (1987) sobre el contenido de U y Th de fluorita de más de 100 depósitos de diferente tipo y origen endógeno de la antigua URSS.

En el caso de los depósitos de Taxco la fluorita rica en uranio es a su vez la más rica en materia orgánica (CH₄, SH₂) por lo que creemos que ambos parámetros están relacionados aunque son de diferente origen. El uranio transportado en forma oxidada se reduce fácilmente gracias a la presencia de materia orgánica en los carbonatos. Ya mencionamos que la fluorita con inclusiones de uraninita es temprana y por tanto la relacionamos más con el reemplazo del carbonato (rico en materia orgánica) que con las rocas volcánicas.

Creemos que la deposición del uranio puede asociarse a la presencia de materia orgánica y se debe en gran medida a la neutralización de soluciones de naturaleza ácida. Las rocas carbonatadas de la Fm. Morelos colaboran en dicho proceso de neutralización y reducen la actividad del flúor por precipitación de fluorita. El paso de fluidos hidrotermales de temperatura media, ácidos a fluidos neutros y de baja temperatura podría relacionarse con entrada de agua meteórica en el sistema.

En la Figura 12.3 se ha proyectado el campo de estabilidad del UO₂ y UO₃ acuosos respecto a la

temperatura y el valor $R_H = \log rH = \log f_{H_2} / f_{H_2O} \approx \log (X_{H_2}/X_{H_2O})$. Se utiliza la fugacidad de hidrógeno para representar el potencial de oxidación, por ser este parámetro independiente del pH. Por otra parte, la concentración de oxígeno es mínima en los sistemas geoquímicos de temperatura baja-media y no es muy adecuado utilizar la fugacidad de oxígeno para representar el potencial de oxidación (Giggenbach 1987)

Se observa el predominio de UO₂ respecto a UO₃. En el mismo diagrama se restringen las condiciones considerando la coexistencia de la uraninita con sulfuro (pirita, marcasita) y óxidos de hierro de tipo hematita en los yacimientos estudiados. Con este fin se utilizan los buffers: FeO/Fe₂O₃, Fe₂O₃/Fe₃O₄ y H₂S/SO₂ (Giggenbach 1987) para delimitar las condiciones de temperatura y R_H en que se formaron estos minerales identificados en los yacimientos de fluorita estudiados.

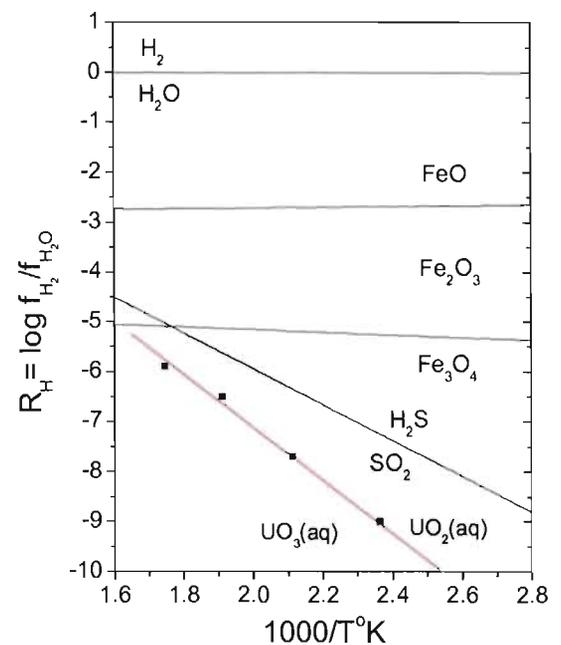


Figura 12.3. Diagrama de estabilidad de diferentes óxidos acuosos de U, óxidos de Fe y compuestos de S respecto al valor inverso de la temperatura (°K) y la relación $R_H = \log f_{H_2} / f_{H_2O}$.

12.8. Evolución del fluido

En la Figura 12.4 se ha proyectado el campo de estabilidad de diferentes compuestos en función de la temperatura y la fugacidad de H. La presencia de hematita, H₂S y uraninita nos permiten delimitar las condiciones de formación de la fluorita temprana (F1a, F1b) de la mina La Azul. A su vez la temperatura determinada a partir del estudio de inclusiones fluidas y geotermometría isotópica nos limitan aún más estas condiciones.

La fluorita denominada F1a presenta anomalías positivas de Eu (Eu²⁺), se formó a temperaturas ligeramente más elevadas que F1b y contiene materia orgánica y uraninita (condiciones más reductoras). La segunda generación de fluorita temprana o F1b, presenta anomalías negativas de Eu (Eu³⁺) y se formó poco después que F1a a temperaturas ligeramente inferiores.

Una disminución de temperatura permite pasar de Eu²⁺ (F1a) a Eu³⁺ (F1b) sin que existan variaciones importantes en la fugacidad de H.

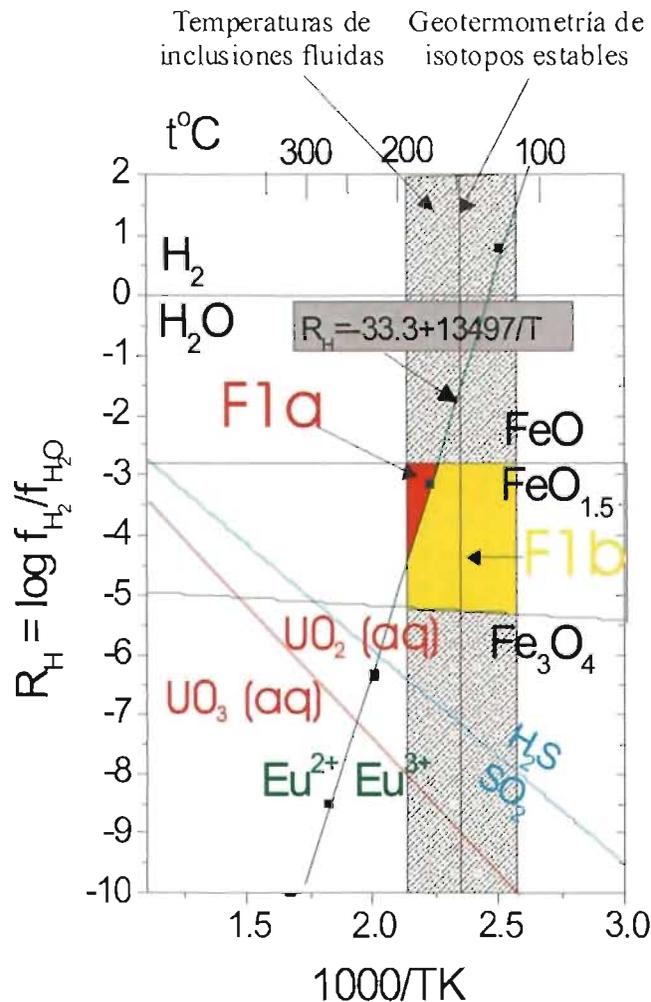


Figura 12.4. Diagrama de estabilidad de diferentes óxidos acuosos de U, óxidos de Fe, compuestos de S y de Eu²⁺ - Eu³⁺, respecto al valor inverso de la temperatura (°K y °C) y la relación $R_H = \log f_{H_2} / f_{H_2O}$.

12.9. Geocronología

Uno de los aspectos más debatidos del estudio de los yacimientos minerales es la duración de los procesos de mineralización. El término “edad del depósito” enmascara la posibilidad de que existan diferentes estadios de deposición.

En la formación de los yacimientos del distrito minero de Taxco encontramos entre otros los siguientes elementos: fallas, procesos de reemplazo de carbonato, volcanismo, formación de diferentes tipos de brechas, procesos de disolución y posible hundimiento cárstico. El principal elemento de discusión, según la interpretación dada a los mismos por diferentes autores, es el orden y la importancia relativa de cada uno de estos procesos. El estudio mineralógico y de paragénesis detallado de estas mineralizaciones me ha permitido observar la presencia de diferentes tipos de brechas. El primer tipo son brechas que ya existían antes de la mineralización y se pueden relacionar con procesos frágiles que afectan al carbonato o a las rocas volcánicas. Localmente estas brechas fueron mineralizadas en un momento posterior. También observamos brechas (generalmente de tipo hidráulico) asociadas a la mineralización de fluorita, y finalmente observamos un tercer tipo de brechas de composición y textura muy diversa que relacionamos con procesos de colapso que pueden producirse en cualquier momento posterior al episodio de mineralización temprana y asociadas a procesos mecánicos o a procesos químicos de disolución y/o hundimiento cárstico del carbonato.

En base a estos tipos de brechas consideramos que el proceso mineralizante es posterior a la intrusión de la parte baja de la secuencia volcánica del Eoceno-Oligoceno. Sin embargo, la presencia de brechas de fluorita en una matriz de riolita nos sugiere la existencia de episodios de volcanismo posteriores. La circulación de fluidos se produjo de forma predominante por las zonas de falla.

La variedad textural existente en un mismo depósito nos informa que no se formó únicamente por un proceso si no que coexisten en el mismo yacimiento una superposición de múltiples

procesos de diferente índole (fallamiento, brechificación, magmatismo, reemplazo, disolución...) La diferenciación temporal de las etapas de mineralización no es posible únicamente mediante el estudio mineralógico y es necesario realizar un estudio geocronológico detallado.

12.9.1. Datación Sm/Nd en fluorita

Este método se ha aplicado con éxito a la datación directa de fluorita (Chesley et al. 1990; Galindo et al. 1997) pero siempre para minerales más antiguos que la fluorita que nosotros hemos caracterizado en los distritos de Taxco y Zacualpan. En nuestro caso no ha sido posible datar por Sm/Nd la fluorita estudiada. Las bajas concentraciones de Sm y Nd, la limitada variación existente de la relación Sm/Nd y la edad Terciaria de la fluorita de estos depósitos imposibilitan la datación de los mismos mediante el método del Sm/Nd. Por otra parte, en los depósitos estudiados se han observado procesos de disolución-reprecipitación que pueden haber modificado el sistema Sm-Nd. Por lo tanto consideramos que la mejor opción es verificar las edades Sm/Nd en fluorita mediante otros geocronómetros. En el caso de las fluoritas estudiadas debemos comentar que mediante otros métodos se han identificado varios episodios de mineralización, se han evidenciado puntualmente procesos de disolución-reprecipitación y que la composición de la fluorita se ve fuertemente influida por el encajante. Todo esto nos lleva a concluir que el Sm/Nd no es un buen método de fechamiento para yacimientos similares a los estudiados. Dado que las isócronas de Sm/Nd en fluorita también pueden ser sensibles a los procesos térmicos tardíos, dicho método puede ser de utilidad en la identificación de procesos hidrotermales.

12.9.2. Trazas de fisión

Se grabaron químicamente (*etching*) algunas muestras de fluorita rica en uranio para observar las trazas de fisión de la fluorita más rica en uranio e intentar una datación por este método según las indicaciones de Harder (1987).

Las trazas de fisión obtenidas eran poco visibles y era muy fácil confundirlas con otros elementos existentes (exfoliación, inclusiones fluidas) en la muestra. Esto nos impulsó a buscar otros posibles métodos para datar directamente estas fluoritas ricas en uranio.

12.9.3. Datación (U-Th)/He en fluorita del distrito minero de Taxco

Por primera vez aplicamos con éxito la datación (U-Th)/He de fluorita rica en uranio del distrito minero de Taxco (Pi et al. 2005). Dado que se trata de las primeras dataciones de fluorita a nivel mundial mediante este método y que es la primera vez que este procedimiento se lleva a cabo en México queremos concretar aquellos aspectos que nos han permitido su utilización y establecer algunos criterios que faciliten la datación de fluoritas de otros depósitos.

Resultados

Mediante el método de datación (U-Th)/He aplicado a fluoritas ricas en uranio del distrito minero de Taxco se ha podido confirmar la existencia de tres periodos de mineralización con edades comprendidas en los rangos que a continuación se mencionan:

1. 34-30 Ma
2. ~17 Ma
3. < 12 Ma

Durante el primer episodio datado a 32 ± 2 Ma precipita fluorita con bajos a muy bajos contenidos de lantánidos y texturas primarias. Solo se obtiene en las fluoritas identificadas como tempranas, relacionadas con el reemplazo del carbonato, y se interpreta como la edad de la mineralización principal. Esta edad se correlaciona bien con las edades de la secuencia volcánica y de otros yacimientos fechados mediante otros métodos.

En el segundo episodio datado a ~17 Ma precipita fluorita con contenidos de lantánidos similares a los de la roca volcánica y texturas

secundarias. Genéticamente se correlaciona con la entrada de nuevos fluidos en el sistema.

Durante el tercer episodio datado entre 5 y 15 Ma precipita fluorita nodular y capas externas de este mineral con contenidos intermedios en lantánidos. Se relaciona con la remobilización y/o reprecipitación de los estadios previos.

12.9.4. Validez de los datos geocronológicos

Se citan a continuación algunos de los aspectos que dan consistencia a los resultados geocronológicos obtenidos mediante la datación (U-Th)/He:

1. Obtenemos la misma edad en bandas de diferente color de una misma muestra.
2. Los resultados son concordantes para muestras con contenidos muy diferentes de (U-Th). Si el sistema se hubiera visto modificado por procesos secundarios (recristalización, pérdida de He, etc.) estas muestras no se hubieran modificado de forma paralela y no obtendríamos las mismas edades para muestras tan diferentes.
3. Por comparación se determinó la edad K/Ar de las sericitas de la mina Los Tréboles asociada al mismo sistema de fallas. Esta edad (30 ± 1 Ma) se relaciona con los últimos estadios de precipitación de fluorita primaria de la zona.
4. La edad obtenida para la fluorita primaria concuerda con la de la sucesión volcánica de Taxco (32-38 Ma; Morán-Zenteno et al. 1998; Alaníz-Álvarez et al. 2002) con la que el depósito de La Azul se relaciona y que se considera la principal fuente de flúor.
4. Existe coherencia con los pocos datos geocronológicos existentes en depósitos epitermales del Sur de México (Camprubí et al. 2003)
5. Las muestras de fluorita con edad (U-Th)/He próxima a 30 Ma son mucho más ricas en Sr que las más tardías. Esto se explica por estar relacionadas con el reemplazo del carbonato, que posee valores muy elevados de Sr.
6. La correlación entre las concentraciones de lantánidos y los patrones de fluorita y las edades absolutas (Figuras 12.5 y 12.6) de los procesos mineralizantes obtenida mediante el método (U-

Th)/He en fluoritas ricas en uranio, permite caracterizar los diferentes estadios de mineralización en la mina de fluorita La Azul (Taxco). Estos resultados conjuntamente con la petrografía, microtermometría de inclusiones fluidas, estudios de isótopos estables y radiogénicos permite comprender la génesis de este depósito y los procesos de interacción con el encajante. La metodología puede ser aplicada con éxito a otros depósitos multiepisódicos con fluorita.

7. La datación de fluorita por otros métodos es difícil especialmente para muestras jóvenes. El método (U-Th)/He puede ser utilizado en yacimientos con fluorita que contenga más de $1\mu\text{g/g}$ de (U+Th) siempre que hagamos una selección exhaustiva de las muestras y diferenciamos correctamente las texturas tempranas de las tardías.

A partir de los datos geocronológicos se ha elaborado un diagrama de probabilidad relativa (Figura 12.7) de las edades obtenidas para la fluorita (U-Th)/He y las rocas volcánicas del encajante (K-Ar y Ar-Ar) del distrito minero de Taxco. Este diagrama permite confirmar que existe una coincidencia importante de la edad obtenida para la fluorita temprana y la de la secuencia volcánica.

12.10. Modelo de formación de las mineralizaciones de fluorita del distrito minero de Taxco

A continuación (Figura 12.8), se expone una propuesta de un modelo conceptual simplificado sobre la formación de los depósitos de fluorita del distrito minero de Taxco. En el caso de la mina La Azul identificamos todas las etapas (A a F). Sin embargo, para los otros depósitos de fluorita del distrito, solo hemos podido identificar la presencia de fluorita temprana (etapas A a C). En el caso de las mineralizaciones de fluorita de Zacualpan identificamos también las primeras etapas (A a C), sin que podamos situarlas en el tiempo geológico. En las mineralizaciones de Zacualpan, dado que no hay carbonatos en el encajante, no se producen procesos de reemplazo.

Como conclusión final, en la Figura 12.9 se intenta integrar en un solo esquema los datos petrológicos (texturas), geoquímicos (patrones de lantánidos), geocronológicos (edad (U-Th)/He), y referirlos a las diferentes etapas del modelo conceptual propuesto en la Figura 12.8.

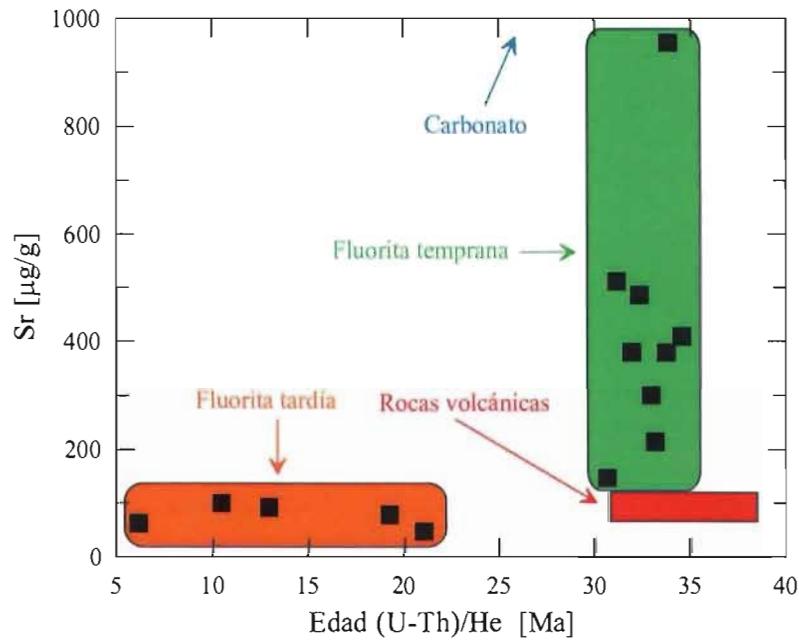


Figura 12.5. Correlación entre la edad (U-Th)/He y la concentración de Sr en la fluorita primaria (> 30 Ma) y secundaria (< 30 Ma) de la mina La Azul.

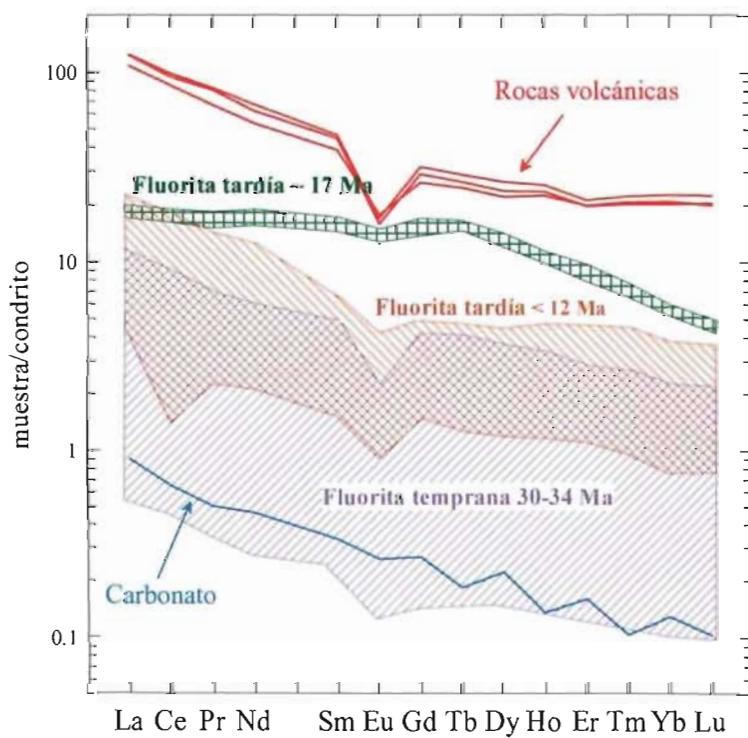


Figura 12.6. Correlación entre los patrones y concentraciones de lantánidos y la edad (U-Th)/He de las tres fases de mineralización identificadas en el depósito La Azul.

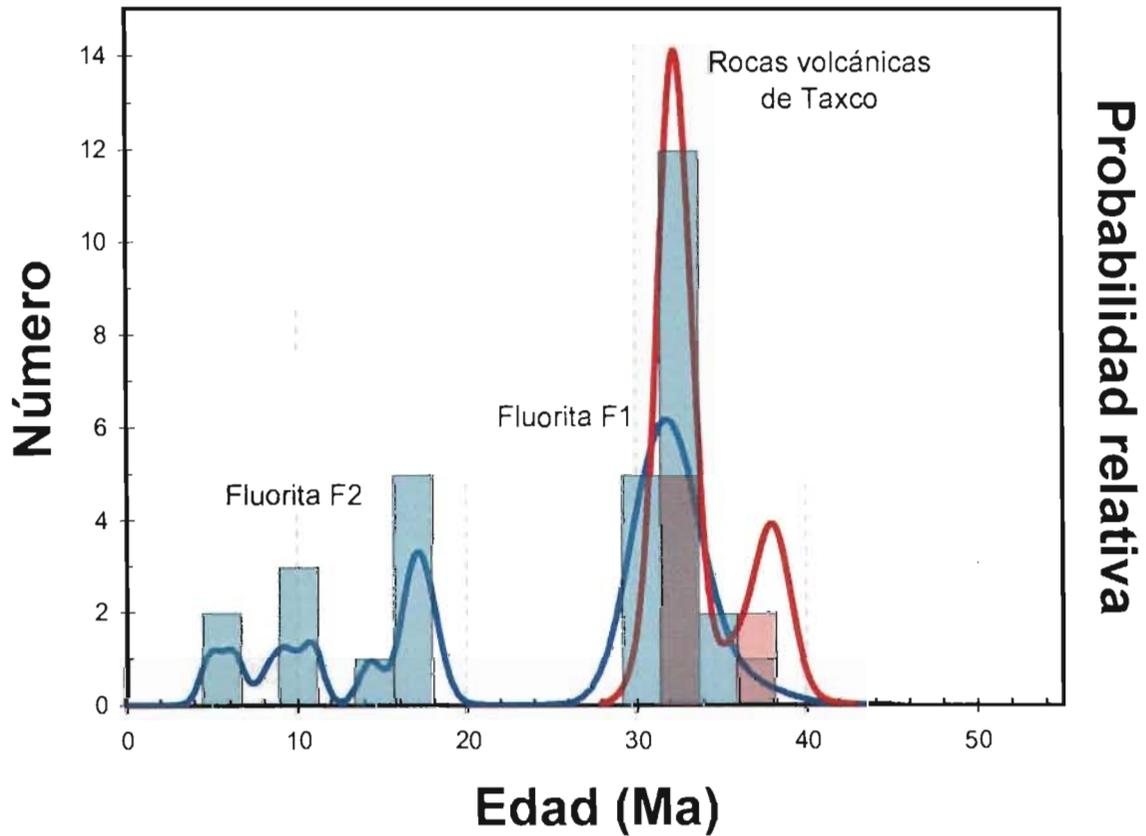


Figura 12.7. Diagrama de probabilidad relativa de edades para la fluorita del yacimiento La Azul (Taxco) y las rocas volcánicas del distrito minero de Taxco. Las fluoritas (F1 y F2) se fecharon mediante (U-Th)/He. La probabilidad relativa de edades para las muestras de las rocas volcánicas se calculó a partir de las edades K-Ar (Alaniz et al. 2002).

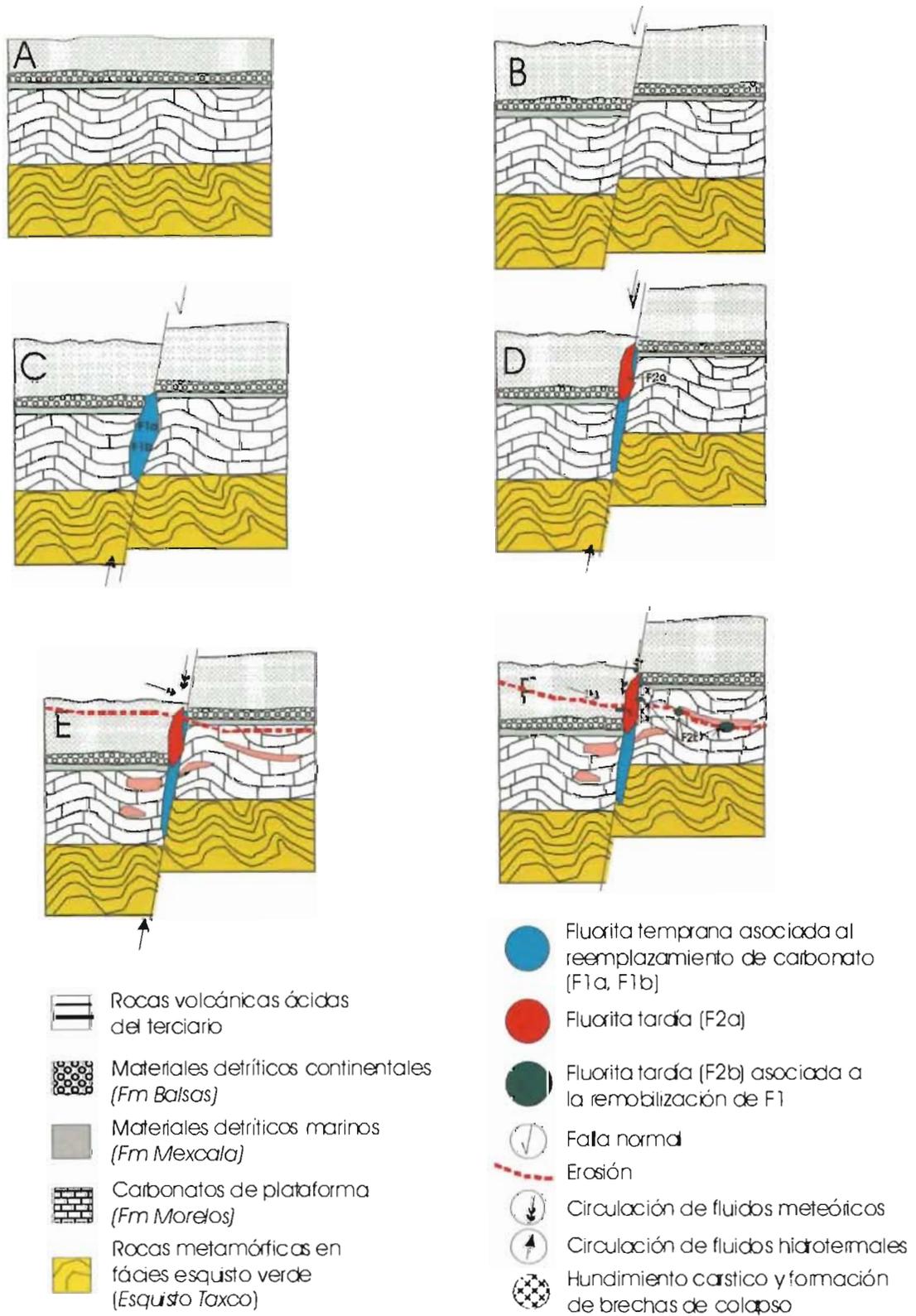


Figura 12.8. Modelo de formación de las mineralizaciones de fluorita del distrito minero de Taxco. A y B. Eoceno; C. Eoceno-Oligoceno, D y E. Mioceno y F. Mioceno-cuaternario.

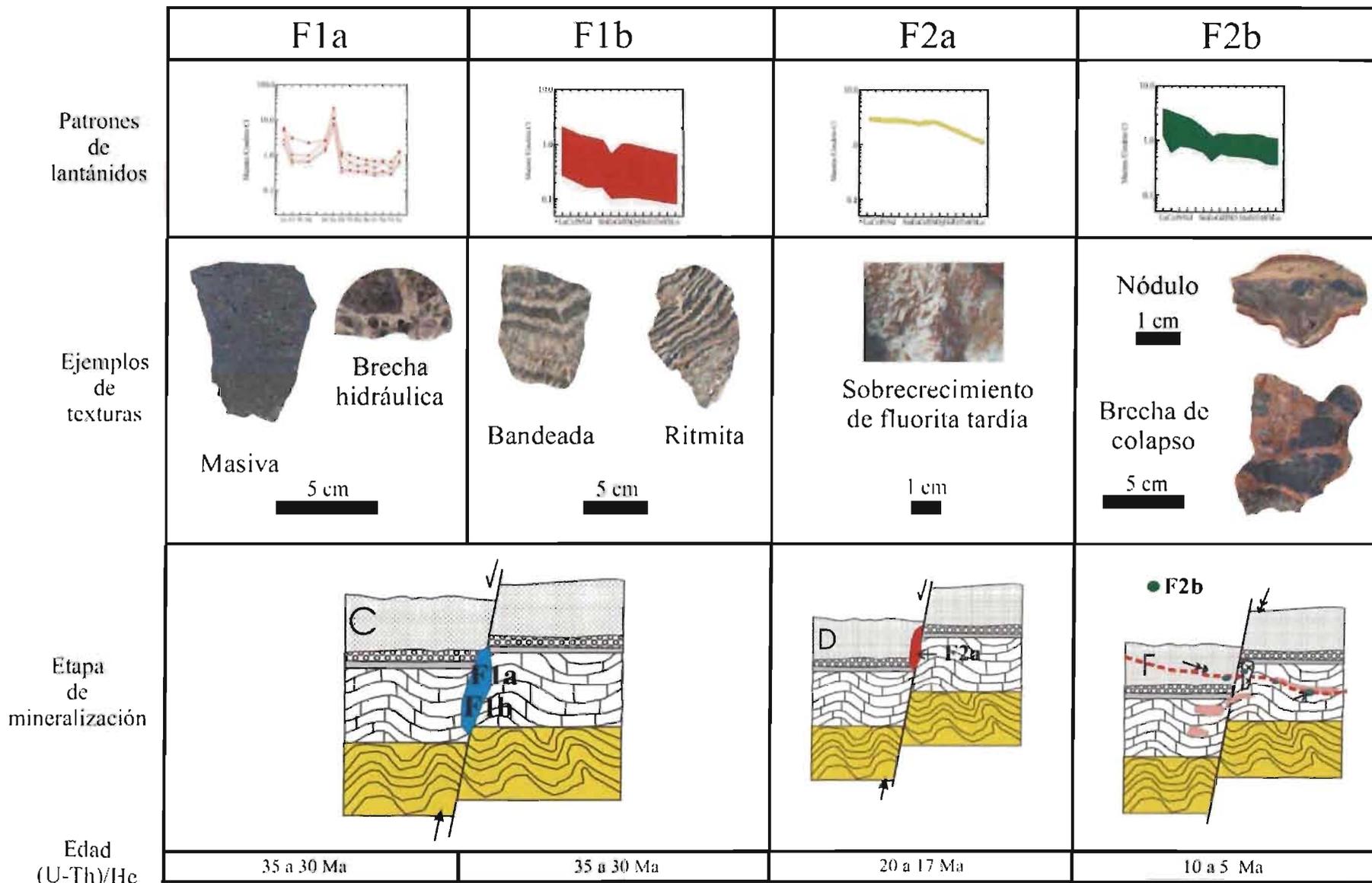


Figura 12.9. Diagrama evolutivo del depósito de fluorita La Azul (Taxco, Guerrero).

CAPÍTULO 13. Conclusiones

13.1. Conclusiones	239
13.2. Sugerencias a futuro	241

13.1. Conclusiones

- ♦ Se han estudiado los depósitos de fluorita más importantes de los distritos mineros de Taxco (La Azul, El Gavilán, Los Tréboles, Don Baldomero) y Zacualpan (General Escobedo y Perpetuo Socorro). El mayor esfuerzo analítico se destinó a la mina La Azul (Taxco) por ser la de mayor tamaño y la única de la que disponemos de muestras subterráneas.
- ♦ Los depósitos estudiados se formaron en condiciones superficiales y oxidantes. La circulación de fluidos mineralizantes se produjo de forma predominante por las zonas de falla y según la porosidad de las rocas.
- ♦ La paragénesis mineral de los depósitos es comparable y bastante simple. Ambos distritos mineros tienen como minerales principales: fluorita, calcita, cuarzo y barita. En el distrito de Taxco los minerales accesorios más importantes son: uraninita, realgar, pirita, marcasita, hematita, dolomita, celestita, óxidos de Mn, óxidos de Cu, caolinita y clorargirita. En el distrito minero de Zacualpan como minerales accesorios predominan pirita, esfalerita, galena, sericita, clorita, biotita.
- ♦ Algunos de los depósitos del distrito minero de Taxco presentan gran variedad textural. En el caso de la mina La Azul se diferenciaron dos tipos de fluorita: temprana (*early*) o F1 y tardía (*late*) o F2.
- ♦ La fluorita temprana o F1 es primaria y se relaciona con el reemplazo del carbonato Cretácico de la Fm. Morelos. Texturalmente se presenta principalmente como ritmitas, bandeados, brechas hidráulicas, texturas masivas y botroidales.
- ♦ La fluorita tardía o F2 está representada por diferentes tipos de brechas, nódulos, relleno de cavidades tardías y sobrecrecimientos superficiales de cristales milimétricos de fluorita. Existen texturas tardías que evidencian procesos de redisolución y reprecipitación de la fluorita.
- ♦ En la formación de los yacimientos se observan entre otros los siguientes procesos geológicos: fallas, volcanismo, reemplazo de carbonato por fluorita, brechificación, procesos de disolución y posible hundimiento cárstico.
- ♦ En el distrito minero de Taxco hay varios tipos de brechas. Un primer tipo ya existía antes de la mineralización y se pueden relacionar con procesos frágiles que afectaron al carbonato o a las rocas volcánicas. Localmente estas brechas fueron mineralizadas en un momento posterior. También hay brechas hidrotermales asociadas a la mineralización de fluorita y finalmente brechas relacionadas con procesos de colapso que pueden producirse en cualquier momento posterior al episodio de mineralización temprana y en relación a procesos mecánicos como fallas o a procesos químicos de disolución y/o hundimiento cárstico del carbonato. En base a estos tipos de brechas se deduce que el proceso mineralizante es posterior a la intrusión de la parte baja de la secuencia volcánica terciaria. Sin embargo, la presencia de brechas de fluorita en una matriz de riolita indica la existencia de otros episodios de volcanismo posteriores a la mineralización principal.
- ♦ Las fluoritas presentan un enriquecimiento en lantánidos ligeros y concentraciones bajas en lantánidos ($< 30 \mu\text{g/g}$) si las comparamos con las rocas volcánicas ($< 100 \mu\text{g/g}$). Las fluoritas más enriquecidas en lantánidos son las que encontramos encajadas en rocas volcánicas o metamórficas (Taxco y Zacualpan). Las fluoritas asociadas al reemplazo del carbonato (Taxco) presentan concentraciones de lantánidos bajas a muy bajas.
- ♦ Las anomalías de Eu nos indican un predominio de condiciones oxidantes y la existencia de algunos episodios puntuales con condiciones más reductoras (F1a: fluorita rica en uranio y materia orgánica) en las primeras etapas de mineralización.
- ♦ La geoquímica de lantánidos aplicada a los depósitos estudiados permite diferenciar entre los depósitos monominerales de fluorita de aquellos en que la fluorita está asociada a minerales metálicos. La fluorita de los

- depósitos monominerales de Taxco no se parece geoquímicamente a la fluorita que encontramos como ganga en los depósitos de Pb-Ag-Zn del distrito.
- ♦ La microtermometría de inclusiones fluidas en fluorita y calcita del distrito minero de Taxco, determinó temperaturas de homogenización entre 140-200°C y salinidades de 0 a 7 wt% NaCl eq. con predominio de los valores < 3 wt% NaCl eq. La fluorita de Zacualpan presenta valores ligeramente más altos de temperatura y mas bajos de salinidad que la fluorita de Taxco.
 - ♦ El valor del $\delta^{13}\text{C}$ en carbonatos del distrito minero de Taxco varia de -7‰ a 0‰ (VPDB) y el de $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita y el cuarzo de 12‰ a 23‰ (VSMOW). La diferencia entre calcita y cuarzo en vetas primarias corresponde a un equilibrio isotópico a 150°C, concordante con los valores más bajos de los datos de las inclusiones fluidas.
 - ♦ El valor del $\delta^{34}\text{S}$ en barita nos sugiere una fuente profunda de S y que este mineral se formó por oxidación superficial de los sulfuros preexistentes (pirita, marcasita).
 - ♦ De todos los datos de isótopos estables pude inferir que la precipitación de fluorita primaria de Taxco se produjo a partir de aguas con un $\delta^{18}\text{O}$ de 3‰ a 6‰ que se formaron principalmente por una mezcla entre aguas meteóricas y en menor proporción aguas de origen magmático.
 - ♦ Por otra parte, las fluoritas de Taxco se caracterizan por relaciones iniciales de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el rango de 0.7074 a 0.7081 y valores de ϵNd entre -5 y -1.
 - ♦ En el caso de Taxco y en base a los datos isotópicos de Sr en fluorita podemos sugerir que la fluorita temprana se formó de un fluido que deriva de varias fuentes.
 - ♦ Debido a las bajas concentraciones de Sm y Nd en la fluorita, la limitada variación de la relación Sm/Nd y la edad terciaria de los depósitos fue inviable la datación mediante Sm/Nd de este mineral.
 - ♦ El U y el Th entran isomórficamente en la estructura de la fluorita. Cuando las concentraciones de U son elevadas se forman pequeñas inclusiones de minerales de uranio que encontramos principalmente en zonas de crecimiento de los cristales de fluorita. Estas pequeñas inclusiones (1 a 5 μm) son principalmente de uraninita (UO_{2+x}) y puntualmente de minerales ricos en Th.
 - ♦ Para determinar la distribución del uranio y torio dentro de los diferentes tipos texturales de fluorita se utilizó la técnica de la autoradiografía alfa mediante un detector de tipo CR-39.
 - ♦ La autoradiografía revela de manera espectacular que la distribución de uranio en las muestras es heterogénea y nos permite determinar las áreas más uniformes y utilizar las mismas para las determinaciones isotópicas y la datación (U-Th)/He. Esta tecnología puede aplicarse a la selección de muestras de sistemas isotópicos y geocronológicos que se basan en la desintegración radioactiva de los actínidos.
 - ♦ Existe una correlación muy buena entre las edades (U-Th)/He y los patrones y concentraciones de lantánidos en la fluorita que nos permiten reconstruir los estadios de mineralización. La fluorita asociada al reemplazo del carbonato (muy rica en Sr) se forma con anterioridad a la fluorita que forma vetas o rellena cavidades. Pudo haber remobilización de fluorita formada en un episodio anterior.
 - ♦ En el caso del depósito de La Azul se fecharon mediante (U-Th)/He tres eventos. El primer estadio de fluorita primaria (F1), asociada al reemplazo de carbonato con edades (U-Th)/He entre 30 y 34 Ma. Esta edad se interpreta como la edad de la precipitación de esta fluorita primaria pobre en lantánidos. Esta edad es concordante con la datación K-Ar de sericita (30 ± 1 Ma), la edad de la secuencia volcánica a la que la fluorita está asociada (30-38 Ma, Morán et al. 1998) y con la edad de otros depósitos epitermales fechados en el sur de México. Dentro de F1 diferenciamos un mínimo de tres generaciones, la primera de las cuales (F1a), se relaciona con condiciones más reductoras

- (fluorita violácea rica en materia orgánica y anomalía positiva de Eu).
- ♦ El segundo estadio (F2a), se fechó aproximadamente a 17 Ma y se relaciona con la entrada de nuevos fluidos en el sistema hidrotermal. Se trata de fluoritas enriquecidas en lantánidos, patrones similares a los de la roca volcánica y texturas secundarias.
 - ♦ El tercer estadio (F2b) datado entre 5 y 15 Ma se relaciona con la remobilización y reprecipitación de fluoritas preexistentes. Se trata de fluoritas con contenidos intermedios de lantánidos y texturas secundarias.
 - ♦ Los depósitos monominerales de fluorita del distrito de Taxco presentan muchas características (geológicas, geoquímicas y geocronológicas) similares a los del distrito minero de las Cuevas (Ruiz 1983).
 - ♦ Tanto los depósitos de Taxco como los de Zacualpan pueden ser clasificados como de tipo hidrotermal.
 - ♦ En el caso de Taxco, también pueden considerarse como depósitos de tipo epitermal en sentido amplio, debido a su conexión con rocas volcánicas.
 - ♦ En el distrito minero de Zacualpan no se observa conexión directa con rocas volcánicas pero es posible una relación con troncos intrusivos poco profundos.
 - ♦ Los depósitos del distrito minero de Taxco que están asociados al reemplazo del carbonato no pueden asimilarse a los de tipo MVT ya que están siempre asociados a rocas ígneas, son ricos en uranio y se formaron siempre a partir de fluidos de baja salinidad y densidad.
 - ♦ A pesar de que la mayor parte del fluido mineralizante de muchos yacimientos de fluorita del sur de México no es de origen magmático, el magmatismo de la zona puede ser la fuente de calor y de flúor. Estos depósitos se relacionan con la actividad hidrotermal postmagmática.
 - ♦ Los depósitos de fluorita del distrito minero de Taxco se formaron por la mezcla de aguas carbonatadas de origen meteórico con agua hidrotermal de origen magmático rica en flúor.
 - ♦ La precipitación de fluorita se debe principalmente a la dilución, a una disminución de temperatura y un incremento de pH por interacción con el encajante.
 - ♦ El uranio, transportado conjuntamente con el flúor en la solución hidrotermal, precipita al disminuir la actividad del flúor por precipitación de fluorita y por reducción de los cationes de uranilo a uraninita gracias a la presencia de materia orgánica en el carbonato.
 - ♦ Las dataciones (U-Th)/He en fluorita son las primeras dataciones directas obtenidas en yacimientos del distrito minero de Taxco y las primeras del mundo en fluorita por este método.

13.2. Sugerencias a futuro

En los depósitos estudiados los datos geoquímicos conjuntamente con los datos de petrografía y textura nos permiten entender la génesis de estos depósitos y la interacción con el encajante. Se propone:

- Aplicar la metodología a otros depósitos multiepisódicos con fluorita de México y del mundo.
- Investigar otras aplicaciones de la autoradiografía alfa en geocronología.
- Estudiar la composición (materia orgánica, gases nobles) de las inclusiones fluidas.
- Análisis de isótopos estables en el encajante de las mineralizaciones y en silicatos de alteración.
- Análisis del contenido en flúor de los minerales de las rocas volcánicas (micas, anfíboles, apatito).
- Intentar datar otros minerales de mena y ganga mediante (U-Th)/He.
- Realizar experimentos de difusión del He en fluorita y otros minerales para determinar la temperatura de cierre de estos minerales para el sistema (U-Th)/He.
- Refinar y aplicar otros geocronómetros: (K-Ar en barita, Ne en fluorita...) al estudio geocronológico detallado de yacimientos minerales.

- Si queremos hacer un modelo exhaustivo de un depósito es necesario conocer como se emplazó, cuales son las fuentes de calor, de fluidos y de los elementos, y poder determinar de alguna forma cuanto duró el sistema hidrotermal. Encontrar nuevos sistemas de datación para los minerales de ganga y/o la utilización simultánea de diferentes geocronómetros es una manera de aproximarnos a la resolución de este problema.

Bibliografía

- Aguilera-Franco N. (2003). Cenomanian-Coniacian zonation (foraminifers and calcareous algae) in the Guerrero-Morelos basin, southern Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 20:202-222.
- Aguilera-Franco N., Alzaga-R H., Macías J.L. y Zamudio A.D. (1992). Bioestratigrafía de la Formación Apango (Huroniano-Santoniano) en el Estado de Guerrero, al sureste de México. *In: XI Convención Geológica Nacional: Veracruz Sociedad Geológica*, p5.
- Ahmad S.N. y Rose A.W. (1980). Fluid inclusion in Porphyry and Skarn ore at Santa Rita, New Mexico. *Economic Geology* 75:229-250.
- Alaniz-Álvarez S.A., Nieto-Samaniego A.F., Morán-Zenteno D.J. y Alba-Aldave L. (2002). Rhyolitic volcanism in extension zone associated with strike-slip tectonics in the Taxco region, southern Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 118:1-14.
- Alba-Aldave L., Altuzar-Coello L., Angeles-García B.S., Corona Esquivel C., Moran Zenteno D.J. y Reyes Sala M. (1995). Estratigrafía y geoquímica de las rocas volcánicas de Taxco. *Resumen de la Reunión Anual de la Unión Geofísica Mexicana* 15(2):77.
- Alba-Aldave L., Reyes-Salas A.M., Morán-Zenteno D.J., Angeles-García S. y Corona-Esquivel R. (1996). Geoquímica de las rocas volcánicas terciarias de la región de Taxco-Huautla. *Memoria del VII Congreso Nacional de Geoquímica, San Luis Potosí, Actas INAGEQ* 2:39-44.
- Alderton D.H.M. y Harmon R.S. (1991). Fluid inclusion and stable isotope evidence for the origin of mineralizing fluids in south-west England. *Mineralogical Magazine* 55:605-611.
- Alencáster G. (1980). Moluscos del Maestrichtiano de Texmalac, Guerrero. *In: Convención Geológica Nacional Libro-Guía de la excursión Geológica a la parte central de la cuenca del Alto Río Balsas, Estados de Guerrero y Puebla: México. Sociedad Geológica Mexicana. UNAM, Instituto de Geología*, 39-42.
- Alencáster G., Hernández-García R. y García-Villegas F. (1987). Rudistas hipurítidos (Bivalvia-Hippuritacea) del Cretácico Superior de la parte central del Estado de Guerrero. *Revista de la Sociedad Mexicana de Paleontología* 1:24-39.
- Allen R.D. (1952). Variations in chemical and physical properties of fluorite. *American Mineralogist* 37: 910-930.
- Allman J.S. (2000) Fission track thermochronometers on an exhumed extensional fault block, White Mountains, Eastern California, USA. *Fission track 2000, 9th international conference on fission track dating and thermochronology, Geological Society of Australia* 58:305-307.
- Anderson G.M. y Macqueen R.W. (1982). Ore deposits models-6: Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. *Geoscience Canada* 9:107-117.
- Andrade F.R.D., Möller P., Lüders V., Dulski P. y Gilg H.A. (1999). Hydrothermal rare earth elements mineralization in the Barra do Itapirapua carbonatite, southern Brazil: behaviour of selected trace elements and stable isotopes (C,O). *Chemical Geology* 155:91-113.
- Anikin I.N. y Shushkanov A.D. (1963). The solubility of fluorite in aqueous solutions of electrolytes. *Kristallografiya* 8:128-130.
- Bähr R., Lippolt H.J. y Wernicke R.S. (1994). Temperature induced ⁴He desgasing of specularite and botroydal hematite: A ⁴He retentive study. *Journal of Geophysical Research* 99:17695-17707.
- Bailey J.C. (1977). Fluorine in granitic rocks and melts: a review. *Chemical Geology* 19:1-42.
- Baker A.J. y Fallick A.E. (1989). Heavy carbon in two-billion-year-old marble from Lofoten-Vesteralen, Norway: implications for the Precambrian Carbon Cycle. *Cheochimica et Cosmochimica Acta* 53:1111-1115.
- Banaszak K.J. (1975). Genesis of the Mississippi Valley-Type lead-zinc ores. Unpublished Ph.D. Thesis, North Western University.
- Baranov E.N. (1966). Uranium content in fluorite. *Geochemistry International* 3:795-797.
- Baranov V.I. y Khristianova L.A. (1966). Radioactivity of ocean deposits. *Eartyb's crust* 1:425-432.
- Barbieri M., Bellanca A., Neri R. y Tolomeo L. (1987). Use of strontium isotopes to determine the sources of hydrothermal fluorite and barite from northwestern Sicily (Italy). *Chemical Geology* 66: 273-278.
- Bargalló M. (1955). La minería y la metalurgia en la América Española durante la época colonial: México, D.F. Fondo de Cultura Económica, 442p.
- Barnes H.L. y Helgeson H.C. (1966). Ionization constants in aqueous solutions. *In: Handbook of Physical Constants. S.P. Clark ed. Geological Society of America Memoirs* 97:401-414.
- Barth T.F. (1947). On the geochemical cycle of fluorine. *Journal of Geology* 55:420-426.
- Bastos Neto A., Touray, J.C., Dardenne M. y Charvet J. (1991). Chronologie et evolution des fluides hydrothermaux dans le district à fluorine de Santa Catarina, Brésil: Données de l'analyse des terres rares et de l'étude des inclusions fluides. *Mineralium Deposita* 26:211-216.

- Bau M. (1991). Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology* 93:219-230.
- Bau M. (1996). Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 123:323-333.
- Bau M. and Dulski P. (1995). Comparative study of Y and REE behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 119:213-223
- Bau M., Romer R.L., Lüders V. y Dulski P. (2003). Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and Sr-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England. *Mineralium Deposita* 38:992-1008.
- Belkin H.E., De Vivo B. y Valera R. (1984). Fluid inclusions study of some Sarrabus fluorite deposits, Sardinia, Italy. *Economic Geology* 79,2:409-414.
- Bellanca A., Di Salvo P., Möller P., Neri R. y Schley F. (1981). Rare Earth and minor elements distribution and petrographic features of fluorites and associated Mesozoic limestones of northwestern Sicily. *Chemical Geology* 32:255-269.
- Bender M. (1973). Helium-Uranium dating of corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37: 1229-1247.
- Benesova Z. y Cladek J. (1969). Temperature of homogenization of inclusions in fluorite deposits of Czechoslovakia. *In: Proceedings of COFFI* 2, 13-14.
- Beziat P., Blès J.L., Fortuné J.P. y Lhégu (1982). Les filons à fluorine de l'Albigeois; présentation générale, guides de prospection. *Bulletin du BRGM* (2) section II, n°4:417-426.
- Bill H. y Calas G. (1978). Color centres, associated rare-earth ions and the origin of coloration in natural fluorites. *American Mineralogist* 52:1003-1008.
- Bodnar R.J. (1992). The system H₂O-NaCl. Fourth biennial Pan-American conference on research on fluid inclusions. *Program and Abstracts* 4:108-111.
- Bodnar R.J. y Bethke P.M. (1984). Systematics of stretching of fluid inclusions I: fluorite and sphalerite at 1 atmosphere confining pressure. *Economic Geology* 79:141-161.
- Boer R.H., Beukes, G.J. y Meyer F.M. (1993). Fluoride precipitates in silicate wet-chemistry; implications on REE fractionation. *Chemical Geology* 104,1-4:93-98.
- Böhlke J.K. y Irvin J.J. (1992). Laser microprobe analyses of Cl, Br, I and K in fluid inclusions; implications for sources of salinity in some ancient hydrothermal fluids. *Current research on fluid inclusions; PACROFI III*, papers presented at the third biennial Pan-american conference on fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56,1:203-225.
- Bolivar J.M. (1963). Geología del área delimitada por el Tomatal, Huitzaco y Myanalan, estado de Guerrero. *Revista del Instituto de Geología de la UNAM, México* 69, 35p.
- Boneau M. (1976). A propósito de la edad cretácica de los afloramientos volcánicos y volcanoclásticos de la región de Zihuatanejo, Guerrero (Sierra Madre del Sur, México). II Cong. Latino Americano de Geología de México. Abstracts p14.
- Borchert H. (1952). Zur Geochemie des fluors. *Beiträge zur Mineralogie und Petrologie* 3,1:26-43.
- Bosze S. y Rakovan J. (2002). Surface structure-controlled sectorial zoning of the rare earth elements in fluorite from Long Lake, New York, and Bingham, New Mexico, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66,6:997-1009.
- Bowles J.F.W. (1990). Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron microprobe analyses. *Chemical Geology* 83,1-2:47-53.
- Brookins D. G. (1988). Eh-pH diagrams for geochemistry. *Springer Verlag, Berlin*. 176p.
- Brown P.E. (1989). FLINCOR: a microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *American Mineralogist* 74:1390-1393.
- Bulnavey K.B (1993). Geochemical aspects of epithermal fluorite formation. *International Geology Review* 35,1:74:88.
- Burt D.M., Sheridan M.F., Bikun J, Christiansen E., Correa B.B., Murphy B. y Self S. (1980). A model for the formation of uranium-lithophile element deposits in fluorine-enriched volcanic rocks. Uranium mineralization in fluorine-enriched rocks, Final report. U.S. Dep. Energy Gran Junction: 1-36.
- Cameron-Schiman M. (1978). Electron microprobe study of uranium minerals and its application to some Canadian deposits. Ph.D. Thesis, University of Alberta, Edmonton (unpublished).
- Campa J. (1923). El distrito de Taxco de Alarcón, Guerrero. *Boletín Minero (México)* 15:4-46.
- Campa M.F. y Coney P.J. (1983). Tectono-stratigraphic terranes and mineral resources distribution of México. *Canadian Journal of Earth Sciences* 20:1040-1051.
- Campa M.F. e Iriando A. (2003). Early Cretaceous protolith ages for metavolcanic rocks from Taxco and Taxco Viejo in southern Mexico. Abstracts with programs. *Geological Society of America* 35, 4:71.
- Campa M.F. y Ramírez, J. (1979). La Evolución Geológica y la Metalogénesis del Noroccidente de Guerrero, Universidad Autónoma de México, Serie Técnico Científica.

- Campa M.F., Ramírez J., Flores R. y Coney P. (1981). Terrenos tectonoestratigráficos de la Sierra Madre del Sur, región comprendida entre los estados de Guerrero, Michoacán, México, Morelos. Serie Técnico-Científica 1, 71p.
- Campa M.F., Flores R., Guerrero P., Limón, M., Ramírez B.R., Ramírez J. y Vázquez M. (1977). La evolución tectónica y la mineralización en la región de Valle de Bravo, Méx. e Iguala, Gro. Acapulco (México). Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, Convención Nacional 12:143-169.
- Campa-Uganda M.F. (1984). The tectonostratigraphic map of Mexico. International Congress Abstracts 27,3:156.
- Campa-Uganda M.F. (1985). La Sierra Madre del Sur; modelo de borde oceánico. Transactions of the Fourth Latin American Geological Conference 4:1.
- Campa-Uganda M.F. (1998). The oil-gas and mineral distribution into the terranes of Mexico. Geological Society of America. Abstracts with programs, 30,7:242.
- Campa-Uranga, M.F. (1975). Las rocas metamórficas e ígneas del área de Taxco-Teloloapan, Guerrero: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias. Tesis de maestría, 152p (inérita).
- Campa-Uranga, M.F. (1978). La evolución tectónica de Tierra Caliente, Guerrero. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 39:52-64.
- Camprubí A., Cardellach E., Canals A., Lucchino R., Albinson T. y Nelson C.E. (2001). The La Guitarra Ag-Au low sulfidation epithermal deposit Temascaltepec district, México: fluid inclusion and stable isotope data. New mines and discoveries in Mexico and Central America. Special Publication. Society of Economic Geologists 8:159-185.
- Camprubí A., Ferrari L., Cosca M.A., Cardellach E. y Canals A. (2003). Ages of epithermal deposits in Mexico: regional significance and links with the evolution of tertiary volcanism. Economic Geology 95,5:1029-1037.
- Canals A. y Ayora C. (1988). Las mineralizaciones filonianas del sector de l'Argentera (Cordillera Costera Catalana); contexto geológico, estructura, tipología y condiciones de formación. Acta Geológica Hispánica 23:155-170.
- Canals A. y Cardellach E. (1993). Stronium and sulphur isotope geochemistry of low barite-fluorite veins of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain): a fluid mixing model and age constraints. Chemical Geology 104,1-4:269-280.
- Carroll M.R. y Webster J. D. (1994). Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. In: Volatiles in magmas. Eds M.R.Carroll y J.R.Holloway. Reviews in Mineralogy 30:231-271.
- Centeno-García E., Lomnitz C. y Espinosa J.R. (2003). Geologic Evolution of the Guerrero Terrane, western México. Journal of South American Earth Sciences 13,4-5:295-476.
- Centeno-García E., Ruiz J., Coney P.J. y Ortega-Gutiérrez F. (1993). Guerrero terrane of Mexico: its role in the southern cordillera from new geochemical data. Geology 21:419-422.
- Clark G. (1982). Fluorspar: falling prices as capacity leads demand. Industrial Minerals, june:25-46.
- Clark K. F. (1990). Geology and minerals deposits of the Taxco Mining District. SEG Guidebook series, Mexican Silver Deposits 6:281-291.
- Clark K.F. y de La Fuente F.E. (1978). Distribution of mineralization in time and space in Chihuahua. México. Mineralium Deposita 13:27-49.
- Clayton R.N., O'Neil J.R. y Mayeda T.K. (1972). Oxygen isotope exchange between quartz and water. Journal of Geophysical Research 77,17:3057-3067.
- Coney P.J. y Campa M.F. (1984). Lithotectonic terrane map of Mexico. Open File Report-U.S. Geological Survey: D1-D14.
- Constantopoulos J. (1985). Fluid inclusions and geochemistry of fluorite from the Challis 1 degrees x2 degrees. Quadrangle Idaho. Master's University of Idaho 127p.
- Constantopoulos J. (1988). Fluid inclusions and REE geochemistry of Fluorite from S-Central Idaho. Economic Geology 83:626-636.
- Corbella M., Ayora C. y Cardellach E. (2004). Dissolution of deep carbonate rocks by fluid mixing; a discusión based on reactive transport modeling. Journal of Geochemical Exploration 78-79, 2003:211-214.
- Cortés A., Durazo J. y Farrolden R.N. (1997). Studies of isotopic hydrology of the basin of Mexico and vicinity, annotated bibliography and interpretation. Journal of Hydrology 198,1-4:346-376.
- Crawford M.L. (1981). Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. Fluid Inclusions applications to petrology. Short Course Handbook. Mineralogical Association of Canada, p75-100.
- Crichuk D.V. (2000). Thermodynamic Models of submarine hydrothermal systems. Moscow: Scientific World 2000, 304p.
- Cserna Z. de (1960). Orogenesis in time and space in Mexico: Geologisches Rundschau 50:595-605.
- Cserna Z. de (1961). Tectonic map of México. Nueva York, Geological Society of America, escala 1:2,500,000.
- Cserna Z. de (1965). Reconocimiento geológico en la Sierra Madre del sur de México, entre Chilpancingo y Acapulco, estado de Guerrero: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Boletín 62, 76p.
- Cserna Z. de (1968). Summary of the geology of the region along the route Mexico City – Cuernavaca – Iguala-

- Taxco-Ixtapan-Toluca-México City. Mexico D.F. Geological Society of America, Annual meeting, Guidebook of Field Trip 5:2-20.
- Cserna Z. de (1976). Mexico-geotectonics and mineral deposits: New Mexico. Geological Society of America, Special Publication 6 (Kelley Volume): 18-25.
- Cserna Z. de y Fries C. Jr. (1981). Carta Geológica de México, hoja Taxco 14Q-h(7), serie de 1:100,000. Instituto de Geología de la UNAM y Resumen de la geología de la Hoja de Taxco. Estados de Guerrero, México y Morelos. Instituto de Geología UNAM.
- Cserna Z. de, Fries C. Jr., Rincón-Orta C., Silver L.T., Westley H., Solorio-Munguia J. y Schmitter-Villada E. (1975). Edad precámbrica del Esquistos Taxco, Estado de Guerrero. Boletín de la Asociación de Geólogos Petroleros 26:183-193.
- Cserna Z. de, Fries C. Jr., Rincón-Orta C., Silver L.T., Westley H., Solorio-Munguia J. y Schmitter-Villada E. (1975). Datos geocronométricos terciarios de los estados de México y Guerrero. Boletín de la Asociación de Geólogos Petroleros 26:263-273.
- Cserna Z. de, Palacios-Nieto M. y Pantoja-Alor J. (1978). Relaciones de facies de las rocas cretácicas en el noroeste de Guerrero y en áreas colindantes de México y Michoacán: UNAM, México. Revista del Instituto de Geología 2:8-18.
- Cuevas-Parada A., Martínez-Chávez J. y Silva-Silva C. (1981). Diseño del rebaje 1-20-80 para minares por salones y pilares con bancos descendientes. Geomimet (México) 110:73-89.
- Cullers R.L., Chaudhuri S., Yeh L.T., Medaris L.G. (1973). Distribution of the Rare-earth elements in the Seabrook Lake Carbonatite Complex. South Central Section. 7th. Annual meeting. Abstracts With Programs. Geological Society of America 5: 253-254.
- Cullers R.L., Medaris L.G. y Haskin L.A. (1973). Experimental studies of the distribution of Rare-earth as a trace elements among silicate minerals and liquids and water. Geochimica et Cosmochimica Acta 37,6:1499-1512.
- Cunningham C.G., Rasmussen J.D., Steven T.A., Rye R.O., Rowley P.D., Romberg S.B. y Silverstone J. (1998). Hydrothermal uranium deposits containing molybdenum and fluorite in the Marysvale volcanic field, west-central Utah. Mineralium Deposita 33:477-494.
- Chadderton L.T. (1980). The void superlattice in fluorite. Electron microscopy. Proceedings of the sixth Australian Conference. Micron II, 3-4:247-250.
- Chadderton L.T. (1988). On the anatomy of a fission track. Nuclear Tracks in Solids 15:11-29.
- Chadderton L.T. (2000). On Track. The Newsletter of the International Fission Track Community. December 200, 10-2, issue 21.
- Chang L.L.Y., Howie R.A. y Zussman J. (1995). Non-silicates: sulphates, carbonates, phosphates, halides. Rock-Forming Minerals volume 5B Second edition. 383p.
- Chatagnon B. y Galland D. (1982). R.P.E. de la fluorite naturelle: inventaire des ions lanthanides et autres impuretés paramagnétiques. Bulletin de Minéralogie 105:37-42.
- Chatagnon B. y Meary A. (1982). Nouvelle méthode d'étude des terres rares dans les gisements fluorés basée sur des corrélations RPE-analyse par activation neutronique. Bulletin du BRGM (2) section II, 4: 359-364.
- Cherniak D.J., Zhang X.Y., Wayne N.K. y Watson E.B. (2001). Sr, Y, and REE diffusion in fluorite. Chemical Geology 181:99-111.
- Chesley J. T., Halliday A.N., Kyser T.K. y Spry P.G. (1994). Direct dating of Mississippi Valley-type mineralization. Use of Sm-Nd in fluorite. Economic Geology 89:1192-1199.
- Chesley J.T., Halliday A.N. y Srivener R.C. (1991). Samarium-Neodymium direct dating of fluorite mineralizations. Science 25:949-951.
- Choppin G.R. (1989). Chemical properties of the rare earth elements. In: Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences; theory and practice. Elsevier Sci. Publ. Amsterdam. Eds. Buenzli J-C.G. y Choppin G.R. p.1-41.
- Christenson B.W. (2000). Geochemistry of fluids associated with the 1995-1996 eruption of Mt. Ruapehu, New Zealand; signatures and processes in the magmatic-hydrothermal system. Crater lakes. Journal of Volcanology and Geothermal Research 97,01-4:1-30. Eds. Varekamp J.C. y Rowe G.L.Jr.
- Christenson B.W. (1986). Kawerau geothermal field. Guide to the active epithermal (geothermal) system and precious metal deposits of New Zealand. Monograph Series on Mineral Deposits vol. 26. Eds. Henley R.W., Hedenquist J.W. y Roberts P.J. p.93-100.
- Christenson B.W., Wood C.P. (1992). Magmatic contributions to hydrothermal systems. Report Geological Survey of Japan. Ed. Hedenquist J.W. 279:49-52.
- Damon P.E. y Green W.D. (1963). Investigations of the helium age dating method by stable isotope dilution technique. In: Radioactive Dating. Vienna, IAEA. p.55-69.
- Damon P.E. y Kulp J.L. (1957). Determination of radiogenic helium in zircon by stable isotope dilution technique. Transactions fo the Royal Society of Edinburgh 38:945-953.

- Dávila-Alcocer (1974). Geología del área de Atenango del Río, Estado de Guerrero. Tesis de maestría, Instituto de Geología, UNAM, 109 p.
- Deines P. y Gold D.P. (1973). The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep seated carbon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37:1709-1733.
- Delgado A.L., López M.M., York D. y May C. M. (1990). Geology and geochronology of ultramafic localities in the Cuicateco and Tierra Caliente Complexes, southern México. *Geological Society of America. Annual Meeting Abstracts With Programs*: 326.
- Deloule E. (1982). The genesis of fluorite hydrothermal deposit at Motroc and Le Burc, The Taro, as deduced from fluid inclusions analysis. *Economic Geology* 77:1867-1874.
- Deloule E. y Bourrat X. (1982). Histoire des fluides d'après l'étude des inclusions dans les filons de fluorine du Tarn, France. *Bulletin du BRGM*(2) section II, 4:347-352.
- Díaz-García V.M. (1977). El contacto Esquisto Taxco-Rocaverde Taxco Viejo en la región de Zacualpan, Estado de México. UNAM. México D.F., Facultad de Ingeniería, Tesis profesional, 62p (inédita).
- Díaz-García V.M., (1980). Las rocas metamórficas de la región de Zacualpan, Estado de México. UNAM, México D.F., Facultad de Ingeniería, Informe 51p (inédito).
- Dickin A.P. (1995). *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge University Press 452p. ISBN 0-521-43151-4.
- Dickson J.A.D. (1980). Artificial colouration of fluorite by electron bombardment. *Mineralogical magazine* 43:820-822.
- Duane M.J. y Williams C.T. (1981). Some applications of autoradiography in textural analysis of uranium-bearing samples. *Economic Geology* 76,4:977-978.
- Dunai T. y Roselieb K. (1996). Sorption and diffusion of helium in garnet; implications for volatile tracing and dating. *Earth and Planetary Science Letters* 139:411-421.
- Edwards J.D. (1955). Studies of some early tertiary red conglomerates of central México. U.S. Geological Survey Professional Paper 264-H:172-179.
- Eikenberg J., Singer P. y Weiler R. (1993). U-Xe, U-Kr y U-Pb systematics for dating uranium minerals and investigations of the production of nucleogenic neon and argon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57:1053-1069.
- Ekambaram V., Brookins D.G., Rosenberg P.E. y Emanuel K.M. (1986). Rare-earth element geochemistry of fluorite-carbonate deposits in Western Montana, U.S.A. *Chemical Geology* 54: 319-331.
- Eldridge C.S., Compston W., Williams I.S., Both R.A., Walshe J.L. y Ohmoto H. (1988). Sulfur isotope variability in sediment hosted massive sulfide deposits as determined using the ion microprobe SHRIMP. I: An example from the Rammelsberg ore body. *Economic Geology* 83:443-449.
- Eliás M. y Sánchez J. (1992). Tectonic implications of a mylonitic granite in the lower structural levels of the Tierra Caliente Complex (Guerrero State, Southern México). *Revista Instituto de Geología, UNAM* 9:113-125.
- Ellis A.J. y Mahon W.A.J. (1967). Natural hydrothermal system and experimental hot water/rock interactions. *Geochemistry of Water. Geochimica et Cosmochimica Acta* 31,4:519-538.
- Eppinger R.G. and Closs L.G. (1990). Variation of trace elements and REE in Fluorite: a possible tool for exploration. *Economic Geology* 85:1896-1907.
- Eppinger R.G. (1988). Trace element and rare earth element variation in fluorite collected from skarn and epithermal mineral deposits in the Sierra del Cuchillo Area, South-central New Mexico. Open file report, U.S. Geological Survey, 108p. OF 88-0566, ISSN: 01961497, CODEN: XGROAG.
- Evans N., Wilson N., Cline J., McInnes B. y Byrne J. (2002). Developments in fluorite (U-Th)/He thermochronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (15A) A219 Suppl. 1.
- Evans N.J., Wilson N.S.F., Cline J.S., McInnes B.I.A. y Byrne J. (2005). Fluorite (U-Th)/He thermochronology: Constraints on the low temperature history of Yucca Mountain, Nevada. *Applied Geochemistry* 20:1099-1105.
- Fanale F.P. y Kulp J.L. (1962). The helium method and the age of the Cornwall, Pennsylvania magnetite ore. *Economic Geology* 57:735-746.
- Fanlo I., Touray J.C. y Subias I. y Fernández-Nieto (1998). Geochemical patterns of a sheared fluorite vein, Parzan, Spanish Central Pyrenees. *Mineralium Deposita* 33,6:620-632.
- Farley K.A. (2000). Helium diffusion from apatite, general behavior as illustrated by Durango fluorapatite. *Journal of Geophysical Research, B, Solid Earth and Planets* 105,2:2903-2914.
- Farley K.A. (2002). (U-Th)/He dating: Techniques, calibrations, and applications. In: *Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry*. Eds. Porcelli D., Ballentine C.J., Wieler R. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 47:819-843.
- Farley K.A., Wolf R.A. y Silver L.T. (1996). The effects of long alpha-stopping distances on (U+Th)/He ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:4223-4229.
- Fayziyev A.R. y Koplus A.V. (1992). Rare earth within the fluorite of different genesis. *Zapiski Vses. Min. Obshch* 121:79-88.

- Fayziyev A.R. (1989). Yttrium in fluorite from endogenous deposits shows in USSR. *Geochemistry International* 27:114-119.
- Fayziyev A.R. y Koplus A.V. (1987). Uranium and thorium in fluorite from endogenous deposits in the USSR. Translated from *Geokhimiya* 12:1751-1759. UDC 553.634.12:550.423.
- Fechtig H. y Kalbitzer S. (1966). The diffusion of argon in potassium bearing solids. *In: Potassium-argon dating*. Eds. Schaeffer O.A. y Zähringer J. Heidelberg, Springer Verlag, p.68-106.
- Fernández-González R.S. (1956). Nota sobre la mina "La Azul": México, D.F., Congreso Geológico Internacional, 20, Libro-Guía de las excursiones A4 y C2, p.91-93.
- Ferrari L., López-Martínez M., Aguirre-Díaz G. y Carrasco-Núñez G. (1999). Space-time patterns of Cenozoic arc volcanism in central Mexico: From the Sierra Madre Occidental to the Mexican Volcanic Belt. *Geology* 27,4:303-306.
- Ferreira M., Macedo R., Reynolds J., Riley J. y Rowe M. (1975). Rare gas dating II. Attempted U-He dating of young volcanic rocks from the Madeira Archipelago. *Earth and Planetary Science Letters* 25:142-150.
- Finch R.J. y Ewing R.C. (1992). Uraninite alteration under oxidizing conditions. *Journal of Nuclear Materials* 190:133-156.
- Finch R.J. y Ewing R.C. (1992). Alteration of uranyl oxide hydrates in Si-rich groundwaters: implications for uranium solubility. Scientific basis for nuclear waste management. *Materials Research Society, Symposia Proceedings* 257:465-472.
- Fleisher M. (1969). The lanthanide elements in fluorite. *Indian Mineralogist* 10:36-39.
- Fleisher R.L., Price P.B. y Walker R.M. (1965). The ion explosion spike mechanism for formation of charged particle tracks in solids. *Journal of Applied Physics* 36:3645-3652.
- Fleisher R.L., Price P.B. y Walker R.M. (1965). Effects of temperature, pressure and ionization on the formation and stability of fission tracks in minerals and glasses. *Journal of Geophysical Research* 70:1497-1502.
- Fleisher R.L., Price P.B. y Walker R.M. (1975). Nuclear tracks in solids, principles and applications. Berkeley. University of California Press, 605p.
- Fleisher R.L., Price P.B. y Woods R.T. (1969). Nuclear particle track identification in organic solids. *Physical Review* 88:563-567.
- Fleming W. H. y Thode H.G. (1953). Neutron and spontaneous fission in uranium ores. *Physical Review* 92:378-382.
- Florenzani-Valderrama G. (1974). Estudio geológico-minero del distrito de Taxco, Edo. de Guerrero, México, D.F. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura. Tesis profesional, 93 p. (inédita)..
- Fontboté L. y Amstutz G.C. (1986). Ore textures and structures resulting from diagenetic crystallization processes in ore deposits, and their use in exploration; a short review and an example from the Navan Mine, Ireland. *In: Geology and genesis of mineral deposits in Ireland*. Ireland Association of Economic Geology. Dublin, Ireland. ISBN-0-950984-1-x. Eds. Colin A.J., Crowe R.W.A., Finlay S., Pennell W.N., Pyne J.F. 685-69p.
- Förster H.J. (1998). The chemical composition of REE-Y-Th-U rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelbirge region, Germany. Part I: The monazite-(Ce) brabantite solid solution series. *American Mineralogist* 83: 259-272.
- Förster H.J. (1999). The chemical composition of uraninite in variscan granites of the Erzgebirge, Germany. *Mineralogical Magazine* 63:239-252.
- Fosbarg W.F., González-Reyna J. y Pérez-Siliceo R. (1946). Los depósitos de fluorita del distrito minero de Taxco, Estado de Guerrero. *Boletín de Minas y Petróleo (México)*, 17, julio
- Fowler G.M., Hemon R. M. y Stone E.A. (1948). The Taxco mining district, Guerrero. *In: Symposium on the geology, paragenesis and reserves of the ores of lead and zinc*. Ed. K.C. Dunham. Londres, Congreso Geológico Internacional 18:107-116.
- Freas D.H. (1961). Temperatures of mineralization by liquid inclusions, Cave-in-Rock fluor spar district, Illinois. *Economic Geology* 56:542-556.
- Friedman I. y O'Neil J.R. (1977). Data of Geochemistry. Compilation of stable fractionation factors of geochemical interest. U.S. Geological Survey Professional Paper 440, 12p.
- Fries C. Jr. (1960). Geología del Estado de Morelos y de partes adyacentes de México y Guerrero, región central meridional de México. UNAM, México, Instituto de Geología, Boletín 60, 236p.
- Fries C. Jr. (1965). Carta Geológica de México. Hoja Cuernavaca 14Q-h. UNAM, Instituto de Geología.
- Fries C. Jr. (1966). Hoja Cuernavaca 14Q-h(8), con resumen de la geología de la Hoja de Cuernavaca, Estado de Morelos. Universidad Nacional Autónoma de México, Inst. Geología, Carta Geológica de México, Serie de 1:100.000, mapa con texto.
- Frondel C. (1958). Systematic mineralogy of uranium and thorium. *Geological Survey Bulletin*. 400p.
- Gagnon J.E. Samson I.M., Fryer B.J. y Williams-Jones E. (2003). Compositional heterogeneity in fluorite and the genesis of fluorite deposits: insights from LA-ICP-MS analysis. *The Canadian Mineralogist* 41: 365-382.
- Galindo C., Casquet C. y Darbyshire F. (1995). Sm-Nd isotope geochemistry and dating of magnetites; a

- case study from a Fe district in SW of Spain. *In: Mineral deposits; from their origin to their environmental impacts*, 41-43. Balkema. ISBN:90-54-10-550X.
- Galindo C., Pankhurst R.J., Casquet C., Coniglio J., Baldo E., Rapela C.W. y Saavedra J. (1997). Age, Sr-and Nd-Isotope systematics, and origin of two fluorite lodes, Sierras Pampeanas, Argentina. *International Geology Review* 39:948-954.
- Ganzevov A. A., Sotskav Y.P. y Lyapunov M. (1983). Geochemical specialization of ore-bearing solutions in relation to rare-earth elements. Translated from *Geokhimiya* 8:1179-1183. UDC 550.4:546.65.
- Ganzevov A.A. y Sotskov Yu.P.(1976). REE in fluorites of diferent origin. Translated from *Geokhimiya* 3:390-395.
- García-Medina P.I. y Ramos-Murillo E. (1981). Sistema de explotación por salones y pilares con relleno de tepetate, manto Babilonia, Block 5-16-75. *Geomimet (México)* 110:11-126.
- Garnett C. S. (1920). Colouring matters of red and blue fluorite. *Chemical Society* 117:620.
- Garrels R.M. (1984). Montmorillonite/illite stability diagrams. *Clay and clay minerals* 32,3:161-166.
- Garrels R.M. y Dreyer R.M. (1952). Mechanism of limestone replacement at low temperature-pressures. *Geological Society of American Bulletin* 63:325-379.
- Giggenbach W.F. (1987). Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry* 2,2: 143-161.
- Giggenbach W.F. y Le Guern F. (1976). The chemistry of magmatic gases from Erta'Ale, Ethiopia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40,1:25-30.
- Gillson J.L. (1960). Mexican deposits, in Grogan, R.M., Fluorspar and Cryolite. *In: Industrial Minerals and Rocks*, 3rd.ed. American Institute of Mining and Metallurgy and Petroleum Engineers. p.363-382.
- Golbert I.S. (1963). Color of fluorite from the Tabok deposit. Translated from *Geokhimiya* 11:1057-1059.
- Goldstein R.H. (2001). Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos* 55:159-193.
- Gómez-Fregoso E. (1974). Estudio geológico del manto San Antonio del distrito minero de Taxco, Guerrero; México D.F. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura. Tesis profesional, 61p (inédicta).
- González-Partida E., Carrillo-Chávez A., Grimmer J.O.W. y Pironon J. (2002). Petroleum-rich fluid inclusions in fluorite, Purisima Mine, Coahuila, Mexico. *International Geology Review* 44:755-764.
- González-Partida E., Carrillo-Chávez A., Grimmer J.O.W., Pironon J., Mutterer J. y Levresse G. (2003). Fluorite deposits at Encantada-Buenavista, México. *Products of Mississippi Valley-type processes. Ore Geology Reviews* 23:107-124.
- González-Reyna G. (1956). Riqueza minera y yacimientos minerales de México 3ra ed. México IGMSA/ Congreso Geológico Internacional (XX sesión).
- Graham D.W., Jenkins W.J., Kurz M.D. y Batiza R. (1987). Helium isotope disequilibrium and geochronology of glassy submarine basalts. *Nature* 326:384-386.
- Grappin C. y Treuil, M. (1979). Le spèctre des Terres Rares de la fluorine en tant que marqueur des propriétés du milieu de dépôt et des interactions entre solutions minéralisantes et roches sources. Exemple pris dans le district de la Marche Occidentale (France). *Mineralium Deposita* 14: 297-309.
- Greenwood N.N. y Earnshaw A. (1984). Chemistry of the elements. Oxford, Pergamon Press, United Kingdom. ISBN: 0-08-0220 56-8.
- Griffitts W.R. y Van Alstine R.E. (1976). Geochemical and geophysical prospecting methods for fluorine. U.S. Geological Survey Professional Paper 83-91.
- Grogan R.M., Cunningham- Dunlop P.K., Bartlett H.F. y Czel L.J. (1974). The environments of deposition of fluorspar. *Kentucky Geological Survey Special Publication* 22:4-9.
- Guerrero M., Ramírez J. y Talavera O. (1990). Estudio estratigráfico del arco volcánico Cretácico Inferior de Teloloapan, Guerrero. X Convención Geológica Nacional de la Sociedad Geológica Mexicana, Abstracts 67.
- Guerrero M., Ramírez J., Talavera O. y Campa M.F. (1991). El desarrollo carbonatado del Cretácico Inferior asociado al arco de Teloloapan, Noroccidente del estado de Guerrero. Convención sobre la Evolución Geológica de México. Sociedad Mexicana de Mineralogía, Abstracts 67.
- Guerrero M., Talavera O. Ramírez J. y Rodríguez F.J. (1993). Estratigrafía y características de depósito del conjunto petrotectónico de Teloloapan, Terreno Guerrero, México. Proceedings of the Circum-Pacific and Circum-Atlantic terrane Conference, 61:63.
- Guichard F., Church,T.M., Treuil M. y Jaffrezic H. (1979). Rare earths in barites: distribution and effects on aqueous partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43:983-997.
- Guilhaumou N., Courty R. y Dahan N. (1987). Deformation of fluid inclusions in fluorite under confining pressure. *Chemical Geology* 61:47-53.
- Guillerman E. (1947). The bedding-replacement fluorspar deposits of Spar-Valley, Eagle Mountains, Hudspeth County, Texas. U.S Geological Survey Professional Paper 509-517.
- Haas J.R., Shock E.L. y Sarrani D.V. (1993). Prediction of high-temperature stability constants for aqueous compounds of the rare-earth elements. Abstract

- with programs. *Geological Society of America* 25, 6:437.
- Halbach P., Blum N., Muench N., Pluegn W., Garabe-Schoenberg D. y Zimmer M. (1998). Formation and decay of a modern sulfide deposit in the Indian ocean. *Mineralium Deposita* 33,3:302-309.
- Hall D.L., Sterner S.M. y Bodnar R.J. (1988). Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. *Economic Geology* 83:197-202.
- Hall W.E. y Friedman I. (1963). Composition of fluid inclusions, Cave-in Rock fluorite district, Illinois and Upper Mississippi Valley zinc-lead district. *Economic Geology* 58:886-911.
- Halliday A. N., Shepherd T.J., Dickin, A.P., MacLaren, F. y Darbyshire D.P.F. (1986). Sm-Nd dating and fingerprinting of the north Pennine fluorite deposits. *Terra Cognita* 6:2.
- Halliday A.N., Shepherd T.J., Dickin A.P. y Chesley J.T. (1990). Sm-Nd evidence for the age and origin of a Mississippi Valley-Type deposits. *Nature* 344:54-55.
- Harben P.W. y Bates R.L. (1990) eds. *Industrial Minerals. Geology and World deposits*. Industrial Minerals Division Metall Bulletin Plc. (London) p.110-119.
- Harder V.M. (1987). Fission tracks in fluorite and apatite with geologic applications. University of Texas, El Paso. Unpublished PhD thesis, 93p.
- Hass J.L. (1971). The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure. *Economic Geology* 66,6:940-946.
- Hedenquist J.W. y Lowenstern J.B. (1994). The role of magmas in the formation of the hydrothermal ore deposits. *Nature* 370,6490:519-527.
- Hein U.F., Lüders V. y Dulski P. (1990). The fluorite vein mineralization of the southern Alps: combined application of fluid inclusions and rare earth element (REE) distribution. *Mineralogical Magazine* 54:325-333.
- Hernández-Romano U. (1995). Evolución sedimentológica de la secuencia cretácica en el área de Huitzultepec, México D.F. Universidad Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Tesis profesional, 147p.
- Heyl A.V. (1968). Minor epigenetic, diagenetic and syngenetic sulfide, fluorite and barite occurrences in the Central United States. *Economic Geology* 63,6: 585-594.
- Heyl A.V., Agnew A.F., Lyons E.J. y Behre C.H. Jr. (1959). The geology of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district: U.S. Geological Survey Professional Paper 309, 310p.
- Hill C.A (1993). Sulfide/barite fluorite mineral deposits, Guadalupe Mountains, New Mexico and West Texas. *Geology* 15,3:56-65.
- Hill G.T. y Campbell A.R. (2000). Differentiation of fluorite-bearing deposits in New Mexico by trace and rare earth element geochemistry. Abstracts With Programs. *Geological Society of America* 25, 6:277.
- Hill G.T., Campbell A.R. y Kyle P.R. (2000). Geochemistry of southwestern New Mexico fluorite occurrences. Implications for precious metals exploration in fluorite bearing systems. *Journal of Geochemical Exploration* 68,1-2:1-20.
- Hoefs (1997). *Stable isotope geochemistry*. Fourth edition. Springer-Verlag, Berlin. 201p.
- Hoefs (2004). *Stable isotope geochemistry*. Five edition. Springer-Verlag, Berlin.
- Holland H.D. (1967). Gangue minerals in hydrothermal deposits. *In: Geochemistry of hydrothermal solutions*. Ed. H. Barnes. Rinehart & Winston.
- Hora Z.D. (1996). Vein fluorite-barite in selected British Columbia Mineral Deposits profiles, volume 2: Metallic deposits. Eds. Lefebvre D.V. y Hoy T. British Columbia Ministry of employment and Investment. Open File 1996,13:85-88.
- Hourley P.M. (1952). Alpha ionization damage as a cause of low He ratios. *EOS Trans Am Geophys Union* 33:174-183.
- House M.A., Farley K.A. y Kohn B.P. (1999). An empirical test of helium diffusion in apatite: borehole data from the Orway basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters* 170:463-474.
- House M.A., Farley K.A. y Stockli D. (2000). Helium chronometry of apatite and titanite using Nd-YAG laser heating. *Earth and Planetary Science Letters* 183:365-368.
- Hubert P., Joron J.L., Touray J.C. y Treuil M. (1982). Le spectre des lanthanides de la fluorite, indicateur possible de l'origine et de l'histoire des solutions hydrothermales. Application au district du Tarn, France. *Bulletin du BRGM, section II*, 4:365-369.
- Hudson J.D. (1977). Stable isotopes and limestone lithification. *Journal of the Geological Society (London)* 133:637-660.
- Hurlbut C.S. (1977). *Manual de mineralogía de Dana (segunda edición)*. Ed. Reverté S.A. ISBN 84-291-4611-3.
- Irving A.J. (1978). A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42:743-770.
- Jacobson R.L. y Langmuir D. (1974). Dissociation constants of calcite and CaHCO³⁺ from 0 to 50°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38:301-318.
- Jaffey A. H., Flynn K.F., Glendenin L.E., Bentley B.C. y Essling A.M. (1971). Precision measurements of Half-lives and specific activities of ²³⁵U and ²³⁸U. *Physical Review* 4c:1889-1906.
- Jebrak M., Smejkal V. y Albert D. (1985). Rare earth and isotopic geochemistry of the fluorite-barite vein deposits from the western Rouergue district, France. *Economic Geology* 80:2030-2034.

- Jébrak, M. (1997). Hydrothermal breccias in vein-type deposits: A review of mechanisms, morphology and size distribution. *Ore Geology Reviews* 12: 111-134.
- Jensen J., Dunlop A. y Della-Negra S. (1998). Traces induced in CaF_2 by MeV cluster irradiation. *Nuclear Instruments and methods in Physics Research B* 141:753-762.
- Jensen M.L. y Nakai N. (1962). Sulfur isotope meteorite standards; results and recommendations. *In: Biochemistry of sulfur isotopes*. Ed. M.L. Jensen, p.30-35.
- Johnson E. y Chadderton L.T. (1983). Anion voidage and the void superlattice in electron irradiated CaF_2 . *Radiation defects* 79,1-4:183-233.
- Johnson J.W., Oelkers E.H. y Helgeson H. C. (1992). SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0°C to 1000 °C. *Computers and Geosciences* 18:899-947.
- Jolly J.L. y Heyl A.V. (1964). Mineral paragenesis and zoning in the Central Kentucky mineral district. *Economic Geology* 59:596-624.
- Jones E.W., Samson I.M y Olivo G.R. (2000). The genesis of hidrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico. *Economic Geology* 95: 327-342.
- Kempe U. (2003). Precise electron microprobe age determination in altered uraninite: consequences on the intrusion age and the metallogenic significance of the Kirchberg granite (Erzgebirge, Germany). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145:107-118.
- Kent A.J.R., Campbell I.H. y McCulloch M.T. (1995). Sm-Nd systematics of hydrothermal scheelite from the Mount Charlotte mine, Kalgoorlie, western Australia: an isotopic link between gold mineralization and komatiites. *Economic Geology* 90:2329-2335.
- Kerridge J. Haymon R.M. y Kastner M. (1983). Sulfur isotope systematics at the 21 degrees N Site East Pacific Rise. *Earth and Planetary Science Letters* 66:91-100.
- Kesler S.E. (1977). Geochemistry of manto fluorite deposits, northern Coahuila, Mexico. *Economic Geology* 72:204-218.
- Kesler S.E. (1978). Metallogenesis of the Caribbean region. *Journal of the Geological Society of London* 135:429-441.
- Kesler S.E. (1997). Metallogenic evolution of convergent margins; selected ore deposits models. *Ore Geology Reviews* 12:153-171.
- Khomiyakov A.P. (1967). Chemical and crystallochemical factors in the distribution of rare earths. *Geochemistry International* 4:127-135.
- Kiryanova E.V. y Glikin A.E. (1999). The laws of fluorite and calcite habit formation in terms of the morphogenetic structural-chemical concept. *Journal of Crystal Growth* 198-199:697-703.
- Kisvarsanyi G., Grant S.K., Pratt W.P. y Koenig J.W. eds. (1983). *Proceedings of international Conference on Mississippi Valley Type Lead-Zinc Deposits*, Rolla, University of Missouri 603p.
- Kranz R. (1969). Organic Compounds in the gas-inclusions of fluorspars and feldspars. *In: Organic Geochemistry. Methods and results*. Eds. G. Eglinton y M.T.J. Murphy. Springer Verlag, capítulo 21:521-533.
- Krupenin M.T., Moeller P. y Dulski P. (1999). Rare earth and other elements in fluorite and in the lower Riphean Host Dolomite of the Southern Urals. *Geochemistry International* 11:1165-1177.
- Kupriyanova I.I., Kukushkina O.A., Shpanov E.P., Matias V.V., Novikova M.I. y Kuvshinova K.A. (2002). REE distribution in fluorite as indicator of geologic-genetic features of ore deposits related to various magmatic associations. *Petrology* 10, 3:277-297. Translated from *Petrologiya* 10,3:312-336.
- Kupriyanova I., Belyatsky B.V., Shpanov E.P., Kukushkina O.A. y Rassulov V.A. (2004). Role of typomorphic features of minerals in interpreting isotopic data. An example of fluorite from the Voznesenka ore district. *Petrology* 12,5:469-483.
- Kusakabe M. y Robinson B.W. (1977). Oxygen and sulfur isotope equilibria in the $\text{BSO}_4\text{-HSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system from 110 to 350 degrees C and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41,8:1033-1040.
- Kyser T.K. (1987) ed. *Equilibrium fractionation factors for stable isotopes. Short course in stable isotope geochemistry of low temperature fluids*. MAC short course 13:1-76.
- Lammarre A. L. y Hodder R.W. (1978). Distribution and genesis of fluorite deposits in the Western United States and their significance to metallogeny. *Geology* 6:236-238.
- Landais P. (1993). Bitumens in ore deposits. Special publication of the society for Geology Applied to mineral deposits. Ed. Parnell J, Kucha H. y Landais P. 9:213-238.
- Langmuir D. (1978) *Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore deposits. Short Course in uranium deposits, their mineralogy and origin*. Ed. Kimberly M.M. Mineralogical Association of Canada 3:17-55.
- Langmuir D. (1978) *Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta* 42,6B:547-570.

- Laznicka P. (1973). Development of nonferrous metal deposits in Geological time. Ed. Kimberly M.M. Canadian Journal of Earth Sciences. 10,1:18-25.
- Laznicka P. (1988). Breccias and coarse fragmentites, petrology, environments, associations, ores. Elsevier, Developments in Economic Geology 25, 832p.
- Leach D.L., Viets J.B., Foley N.K. y Klein D.P. (1995). Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits. *In*: Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models, Ed. E.A. Du Bray. U.S. Geological Survey Open File Report 95-831, 272p.
- Lefond S.J. (1975). Industrial minerals and rocks 4th ed. Fluorspar and cryolite: p.653-677.
- Lejía-Vázquez, J.N., (1973). Estudio de los depósitos de reemplazamiento del distrito minero de Taxco, Gro. San Luis Potosí (México), Universidad Autónoma de San Luis Potosí, trabajo recepcional, 67p. (inédito).
- Leventhal J.S. (1975). An evaluation of the U-Th-He method for dating young basalts. Journal of Geophysical Research 80:1911-1914.
- Levinson A.A. (1962). Beryllium-fluorine mineralization at Aguachile Mountain, Coahuila, México. American Mineralogist 47:67-74.
- Levresse, G., González-Partida E., Tritlla J., Camprubí A., Cienfuegos-Alvarado E. y Morales-Puente P. (2003). Fluid characteristics of the world-class, carbonate-hosted Las Cuevas fluorite deposit (San Luis Potosí, Mexico). Journal of Geochemical Exploration 78-79:537-547.
- Lindgren W. (1933). Mineral deposits. 4th. ed. New York and London. McGraw-Hill, 930p.
- Lippolt H.J. y Weigel E. (1988). ^4He in ^{40}Ar -retentive minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta 52:1449-1458.
- Lippolt H.J., Leitz M., Wernicke R.S. y Hagedorn B. (1994). (Uranium+Thorium)/Helium dating of apatite: experience with samples from different geochemical environments. Chemical Geology 112: 179-191.
- Lippolt H.J., Wernicke R.S. y Bahr R. (1995). Paragenetic specularite and adularie (Elba, Italy): concordant (U-Th)/He and K-Ar ages. Earth and Planetary Science Letters 132:43-51.
- Lippolt H.J., Wernicke R.S. y Boschmann W. (1993). ^4He diffusion in specular hematite. Physics and Chemistry of Minerals 20,6:415-418.
- Lkhamsuren J. y Hamasaki S. (1998). Fluorite deposits in Mongolia: an outline. Bulletin of the Geological Survey of Japan 49,6:309-318.
- Lottermoser B.G. (1992). REE and Hydrothermal ore formation processes. Ore Geology Reviews 7:25-41.
- Luders V. (1991). Formation of Hydrothermal fluorite deposits of Harz Mountains, Germany. *In*: Source, transport and deposition of Metals. Pagel and Leroy Eds. Rotterdam, Balkema, p.325-328.
- Luders V., Moeller P. y Dulski P. (1993). REE fractionation in carbonates and fluorite. Monograph Series on Mineral Deposits. Gebruder Borntraeger 30:133-150.
- Lyakhovich V.V. (1962). Rare-earth elements in the accessory minerals of granitoids. Geochemistry 1: 39-55.
- Magliola-Mundet H. (1989). Some stratabound-stratiform fluorite ore fields. *In*: Non metalliferous stratabound ore fields. Ed. Brodtkorb Milkak. Nostrand Reinhold New York U.S. p.279-296.
- Malinin S. D. (1976). Solubility of fluorspar (CaF_2) in NaCl y HCl solutions in hydrothermal conditions. Geokhimiya 2:223-228.
- Malinin S.D. y Kurovskaya N.A. (1998). Fluorite solubility in heterogenous fluids of the system H_2O -NaCl. Geochemistry International 36,3:278-281. Translated from Geokhimiya 3:324-328.
- Manning D.A.C. (1995). Introduction to industrial minerals. Ed. Chapman & Hall. London. United Kingdom. 276p.
- Marchand L., Joseph D. y Touray J.C. (1976). Critères d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides-application au gîte de Maine (71-Cordesse, France). Mineralium Deposita 11:357-379.
- Marfunin A. S. (1979). Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in minerals. Springer-Verlag, 352p.
- Matsuhisa Y., Goldsmith J.R. y Clayton R.N. (1979). Oxygen-isotopic fractionation in the system quartz-albite-anortite-water. Geochimica et Cosmochimica Acta 43,7:1131-1140.
- McAnulty W.N. Sewell C.R., Alkinson D.R. y Rasberry J.M. (1963). Aguachile beryllium-bearing fluorspar district Coahuila México. Geological Society of America Bulletin 74,6:735-743.
- McArthur J.M., Howarth R.J. y Bailey T.R. (2001). Strontium isotope stratigraphy. Lowess version 3; best fit to the marine Sr isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look up table for deriving numerical age. Journal of Geology 10,2:155-170.
- McDowell F.W. y Keizer R.P. (1977). Timing of mid tertiary volcanism in the Sierra Madre Occidental between Durango City and Mexico. Geological Society of American Bulletin 88,10:1479-1487.
- McMillan R.H. (1978). Genetic aspects and classification of important Canadian Uranium deposits, their mineralogy and origin. *In*: Short Course handbook. Ed. Kimberly M.M. Mineralogical Association of Canada 3:187-202.
- Méary A.; Touray J.C., Galland D. y Jébrak M. (1985). Interprétation de l'anomalie en europium des fluorines hydrothermales-données de la résonance paramagnétique électronique: application au gîte de

- fluorine de Montroc (Tarn France). *Chemical Geology* 48:115-124.
- Meyer C.H. y Hemley J.J. (1967). Wall rock alteration in Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Ed. Barnes L.L., Holt Rinehart, Winston, New York, Toronto, Londres. P.166-235.
- Miyawaki R. y Nakai I. (1996). Crystal chemical aspects of rare earth minerals. *In: Rare Earth minerals; chemistry origin and ore deposits.* Ed Jones A.P, Wall F., Williams C.T. Chapman y Hall. United Kingdom. p.21-40.
- Möller P. (1991). REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite. *In: Source, transport and deposition of metals.* Balkema. Eds. Pagel M. y Leroy J.L. Rotterdam p.91-94.
- Möller P. y Morteani G. (1983). On the geochemical fractionation of rare earth elements during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits. *In: The significance of trace elements in solving petrogenetic problems and controversies,* Augusthitis p.747-791.
- Möller P., Parekh P.P. y Schneider H.J. (1976). The application of Tb/Ca -Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis. *Mineralium Deposita* 11:111-116.
- Morán-Zenteno D.J. y Alaníz-Alvarez S.A. (2003). Timing and petrogenesis of Tertiary silicic volcanism in relation to strike-slip tectonics in the north-central part of Sierra Madre del Sur, México. *Geological Society of America. Cordilleran Section, 99th annual meeting. Abstracts with Programs.* 35,4:19.
- Morán-Zenteno D.J., Alba-Aldave L., Martínez-Serrano R.G., Reyes-Salas M.A., Corona-Esquivel R. y Angeles-García S. (1998). Stratigraphy, geochemistry and tectonic significance of the tertiary volcanic sequences of the Taxco-Quetzalapa region, southern México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 15:167-180.
- Morán-Zenteno D.J., Tolson G., Martínez-Serrano R.G., Martiny B., Schaaf P., Silva-Romo G., Macías-Romo C., Alba-Aldave L., Hernández-Bernal M.S. y Solís-Pichardo G.N. (1999). Tertiary arc magmatism of the Sierra Madre del Sur, México and its transition to the volcanic activity of the Trans-Mexican Volcanic Belt. *Journal of South American Earth Sciences* 12:513-535.
- Morgan J.W. y Wandless A. (1980). Rare-earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44:973-980.
- Morrison R.B. (1935). The occurrence and origin of celestite and fluorite at Clay Center, Ohio. *American Mineralogist* 20,11:780-790.
- Morrow D.W. y Cumming G.L. (1982). Interpretation of lead isotope data from zinc-lead mineralization in the northern part of the western Canadian Cordillera. *Canadian Journal of Earth Sciences* 19:1070-1078.
- Moser M.R., Rankin A.H. y Milledge H.J. (1992). Hydrocarbon-bearing fluid inclusions in fluorite associated with the Windy Knoll bitumen deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56:155-168.
- Munoz J.L. y Eugster H.P. (1969). Experimental control of fluorine reactions in Hydrothermal Systems. *The American Mineralogist* 54:943-959.
- Munoz M., Óbice A.J., Courjault-Rade P., Fallick A.E. y Tollon F. (1999). Continental basinal origin of ore fluids from southwestern Massif central fluorite veins (Albigeois, France): evidence from fluid inclusion and stable isotope analysis. *Applied Geochemistry* 14:447-458.
- Munoz M., Premo W.R. y Courjault-Radé P. (2005). Sm-Nd dating of fluorite from the worldclass Montroc fluorite deposit, southern Massif Central, France. *Mineralium Deposita* 39: 970-975.
- Muñoz C. F. (1980). Estudio petrográfico y minerográfico de muestras de la Planta de Beneficio Mineral "La Azul". Taxco, Compañía Minera Las Cuevas S.A. de C.V. (inédito).
- Muñoz-Cabral F. (1981). Paragénesis y zonamiento aplicando cocientes metálicos en las vetas del distrito minero de Taxco, Gro. Acapulco (México), Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, Convención Nacional 14 memorias p.289-315.
- Murr L. E. (1974). Ordered lattice defects in colored fluorite: direct observations. *Nature* 183,11-1:206-208.
- Nägler F., Pettke Th. y Marshall O. (1995). Initial isotopic heterogeneity and secondary disturbance of the Sm-Nd system in fluorites and fluid inclusions: A study on mesothermal veins from the central and western Swiss. *Chemical Geology* 125:241-248.
- Nakashima S., Disnar J.R. y Perruchot A. (1984). Experimental study of mechanisms of fixation and reduction of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic or hydrothermal conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48,11:2321-2329.
- Nakashima S., Disnar J.R. y Perruchot A. (1999). Precipitation kinetics of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic and hydrothermal conditions. *In: A special issue on organic matter and ore deposits; interactions, applications and case studies.* *Economic Geology* 94,7:993-1006.
- Naldrett D.L., Lachaine A. y Naldrett S.N. (1987). Rare-earth elements, thermal history, and the colour of natural fluorites. *Canadian Journal of Earth Sciences* 24:2082-2088.
- Neymark L.A. y Paces J.B. (2000). Consequences of slow growth for ²³⁰Tb/U dating of quaternary opals,

- Yucca Mountain, NV, USA. *Chemical Geology* 164:143-160.
- Nieto-Samaniego A.F. y Alaníz-Alvarez S.A. (1997). Origin and tectonic interpretation of multiple fault patterns. *Tectonophysics* 270:197-206.
- Nieto-Samaniego A.F. y Alaníz-Alvarez S.A. (1999). Oligocene Strike-slips tectonics in the Taxco Region, southern México and its relation with volcanism and mineralizations. *Geological Society of America. Abstracts With Programs* 31,7:115.
- Nieto-Samaniego A.F., Alaníz-Alvarez S.A. y Labarte-Hernández G. (1997). La deformación Cenozoica postlaramídica en la parte meridional de la mesa Central, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 14,1:13-25.
- Nieto-Samaniego, A.F., Ferrari L., Alaníz-Alvarez S.A., Labarte-Hernández G. y Rosas-Elguera J. (1999). Variation of Cenozoic extension and volcanism across the southern Sierra Madre Occidental volcanic province, México. *Geological Society of America Bulletin* 111,3:347-363.
- Nordstrom D.K. y Jenne E.A. (1977). Fluorite solubility equilibrium in selected geothermal waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41:175-188.
- North R.M. y DeMark R.S. (1989). Fluorite from the Pine Canyon deposit, Grand Canyon, New Mexico. *Mineralogical Record* 20:47-50.
- O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K. (1969). Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics* 51:5547-5558.
- O'Neil J.R., Taylor H.P. Jr. (1969). Oxygen isotope equilibrium between muscovite and water. *American Mineralogist* 52:1414-1437.
- Ohle E.L. (1976). Precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type ore deposits. *Economic Geology* 71:1060-1061.
- Ohle E.L. (1980). Some considerations in determining the origin of ore deposits of the Mississippi Valley-type- Part II. *Economic Geology* 75:161-172.
- Ohle E.L. (1985). Breccias in Mississippi Valley-Type deposits. *Economic Geology* 80:1736-1752.
- Ohmoto H. (1977). The present status and future tasks in ore deposits research. Ed. Nihon Shigen Chishitsu y Gakkai. Society of Resource Geologist of Japan Tokyo. *Kozan Chishitsu-Mining Geology* 27,143:213-220.
- Ohmoto H. (1986). Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: *Stable isotopes in high temperature geological processes. Reviews in Mineralogy* 16:491-559.
- Ohmoto H. y Golhaber (1997). Sulfur and carbon isotopes. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Third edition. John Wiley & Sons, New York. U.S. Ed. Barnes H.L.L., 972p.*
- Ohmoto H. y Rye R.O. (1979). Isotopes of sulfur and carbon. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Second edition. John Wiley & Sons, New York, U.S. Ed. Barnes L.L. p.509-567.*
- Olea-Gomezcaña G. (1995). Estudio geológico del área de Huitziltepec, Estado de Guerrero: México D.F. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, Tesis profesional 69p.
- Ontiveros-Tarango G. (1973). Estudio estratigráfico de la porción norooccidental de la cuenca Morelos-Guerrero. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros* 25: 189-234.
- Ordoñez E. (1941). *Obra científica (recopilación de Raúl Rubínovich y María Lozano). El Colegio Nacional, cinco volúmenes, edición de 1995.*
- Ortega F. (1981). Los complejos metamórficos del sur de México y su significado tectónico. *Congreso Latinoamericano de Geología* 3:101.
- Ortega y Larsen C. (1933). Generalidades sobre la zona de Zacualpan y Tetipac, Gro. *Revista Industrial (México)*, octubre 1933:491-503; noviembre 1933: 597-612.
- Ortega-Gutierrez F. (1981). Metamorphic belts of southern México and their tectonic significance. *Geofísica Internacional* 20:177-202.
- Ortiz-Hernández L.E. y Lapiere H. (1991). Field petrological and geochemical evidences for the intraoceanic environment of the Upper Jurassic Early Cretaceous, Palmar Chico-Arcelia Arc Sequence, Southern México. *Convención sobre la evolución geológica de México y primer Congreso de Mineralogía. Ed. Kogan R.R. y Carreño A.L. p.144-146.*
- Osborne T.C. (1956). Geología y depósitos minerales del distrito minero de Taxco: México, D.F. *Congreso Geológico Internacional 20, Libro-Guia de las Excursiones A-4 y C-2:75-90.*
- Oskarsson N. (1980). The interaction between volcanic gases and tephra; fluorine adhering to tephra of the 1970 Hekla eruption. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 8,2-4:251-266.
- Ozawa T., Kamada M., Yoshida M. y Sanemasa L. (1973). Genesis of acid hot spring. In: *Proceedings of symposium on Hydrochemistry Ed.E. Ingerson. 1,1:105-121.*
- Pantoja-Alor J. (1959). Estudio geológico de reconocimiento de la región de Huetamo, Michoacán. Consejo de Recursos Naturales No Renovables (México), *Boletín* 50, 36p.
- Parekh P.P., Moller P. y Dulsky P. (1977). Distribution of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of limestone. *Earth and Planetary Science Letters* 34:39-50.
- Perrillat M.C., Vega F.J., Corona-Esquivel R. (1994). Bioestratigrafía y paleobiogeografía preliminar de la fauna de la Formación Mexcala en Texmalac, Guerrero. In: *Sociedad Geológica Mexicana XII Convención Geológica Nacional. Libro de*

- resúmenes: Toluca de Lerdo. Sociedad Geológica Mexicana p.138.
- Peters W.C. (1958). Geologic characteristics of fluor spar deposits in the western United States. *Economic Geology* 53:663-688.
- Pi T., Solé J. (2002). (U+Th)/He Noble gas dating of fluorite. Abstracts of the 12th annual Goldschmidt Conference. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66,1-5A:600.
- Pi T., Solé J. y Taran Y. (2005). (U-Th)/He dating of fluorite. Application to a Mexican fluor spar deposit. *Mineralium Deposita* 39: 976-982.
- Pi T., Solé J. y Taran Y. (2004). Identification of several mineralising events with combined (U-Th)/He dating and lanthanide geochemistry at La Azul fluorite deposit (Mexico). 14th Goldschmidt Conference. *Geochimica et Cosmochimica Acta* A-299.
- Pi T., Solé J. y Taran Y. (2004). Role of water-rock interaction in the formation of La Azul fluorite deposit, southern Mexico. *Water-rock Interaction, Wany& Seal II*: 299-302. Eds Taylor and Francis Group, London. ISBN 90-5809 6416.
- Pickard G.W. (1974). Geology of Mexican fluor spar deposits. *Kentucky Geological Survey Special Publication* 22:23-30.
- Pik R., Garignan J., Sauder G. y Marty B. (2000). Analytical developments of (U+Th)/He thermochronology. *Geoanalysis 2000. Symposium* C:85-86.
- Piperov N.B., Penchev N.P. y Zidarova B.P. (1979). The analysis of the volatiles from fluid inclusions in hydrothermal fluorite. *Chemical Geology* 27:215-231.
- Plant J.A., Simpson P.R., Smith B. y Windley B.F. (1999). Uranium ore deposits, products of the radioactive earth. *In: Uranium mineralogy geochemistry at the environment. Reviews in Mineralogy* 38. Mineralogical Society of America and Geochemical Society. Washington DC. U.S. p.255-319.
- Plumlee G.S., Goldhaber M.B. y Rowan E.L. (1995). The potential role of magmatic gases in the Genesis of Illinois-Kentucky Fluor spar Deposits: Implications from Chemical Reaction Path Modeling. *Economic Geology* 90:999-1011.
- Polyakov A.I. y Koroblok V.I. (1966). Use of quantitative microautoradiography in geochemistry. *Geokhimiya*: 1222-1227.
- Potts P.J. (1987). *A handbook of silicate rock analysis*. New York, NY, Chapman & Hall, United States, 622p.
- Price P.B. y Walker R.M. (1962). Electron microscope observation of etched tracks from spallation recoils in mica. *Physical Review Letters* 8:217-219.
- Price P.B. y Walker R.M. (1962). Chemical etching of charged-particle tracks in solids. *Journal of Applied Physics* 33:3407-3412.
- Ramírez-Espinosa J., Campa-Uganda M.F., Talavera-Mendoza O. y Guerrero-Suastegui M. (1991). Caracterización de los arcos insulares de la Sierra Madre del Sur y sus implicaciones tectónicas. Convención sobre la evolución geológica de México y 1er Congreso Mexicano de Mineralogía, UNAM. p.163-166.
- Ranchin G. (1970). Sur le comportement respectif de l'uranium, du groupe du thorium, et du groupe de l'étain dans les processus d'évolution granitique (exemples pris dans les granits du Nord-Limousin). *Comptes Rendus Hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences* 270,23:2748-2751.
- Rankin A.H., Hodge B.L. y Moser M. (1990). Unusual, oil-bearing inclusions in fluorite from Baluchistan, Pakistan. *Mineralogical Magazine* 54:335-342.
- Raukas M., Choi J., Campbell J.A., Yen W.M. y Happek U. (1997). Optical spectra and photoconductivity of uranium-doped CaF₂ crystals. *Journal of Luminescence* 72-74:250-252.
- Reed M. y Spycher N. (1984). Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48:1479-1492.
- Reed M. y Spycher N. (1988). Chemical modeling of boiling, condensation, fluid-fluid mixing and water rock reaction using programs CHILLER and SOLVEQ. Abstract in American Chemical Society Symposium, Chemical modeling in aqueous systems II, September 25-30, Los Angeles, California.
- Reed M.T. (1982). Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46:513-528.
- Reesman R.H. (1968). Strontium isotopic compositions of gangue minerals from hydrothermal vein deposits. *Economic Geology* 63:731-736.
- Reiners P.W. y Farley K.A. (1999). Helium diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of titanite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63:3845-3859.
- Reiners P.W. y Farley K.A. (2000). Helium diffusion and (U-Th) / He thermochronometry of zircon. *Fission Track 2000. 9th international conference on fission track dating and thermochronometry*. Geological Society of Australia 58:283-284.
- Riba O. et al. (1997). *Diccionari de Geologia. Enciclopèdia Catalana*. Barcelona. ISBN-84-412-2793-4. 1407p.
- Richardson C. K. y Holland D. (1979). Fluorite deposition in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43:1327-1335.

- Richardson C. K. y Holland D. (1979). Fluorite deposition in hydrothermal systems, an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43:1313-1325.
- Richardson C.K. y Pinckney D.M. (1984). The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-Rock fluorite district, Illinois: mineralogy, paragenesis and fluid inclusions. *Economic Geology* 79:1833-1856.
- Richardson J.M., Blenkinsop J. y Bell K. (1990). Extreme variations in strontium initial ratios in ore related fluids, fluorite and phosphate minerals from the greisen style, East Kemptville tin mine. Nova Scotia, Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 104:516-529.
- Rivera E., De la teja Segura M.A., Miranda A.H., Lemus O.B., Motolina O.G., León V.A. y Moctezuma M.D.S. (1998). Carta Geológica-Minera Cuernavaca E14-5. Consejo de Recursos Minerales México.
- Robie R.A., Hemingway B.S. y Fisher J.K. (1978). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geological Survey Bulletin 456p.
- Robles-Ramos R. (1937). Generalidades sobre Zacualpan y paragénesis de la veta La Esmeralda. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 10:25-56.
- Roedder E. (1968). Experimental evidence that fluid inclusions do not leak. *Economic Geology* 63,7:715-730.
- Roedder E. (1968). Fluid inclusion research. *Proceedings of COFI. Economic Geology* 63,7:835.
- Roedder E. (1968). Sphalerite color banding; lack of correlation with iron content, Pine Point, Northwest Territories, Canada. *American Mineralogist* 53,9-10:1523-1529.
- Roedder E. (1968). Temperature, salinity and origin of the ore-forming fluids at Pine point Northwest Territories, Canada, from fluid inclusion studies. *Economic Geology* 63,5:439-450.
- Roedder E. (1968). The non-colloidal origin of "colloform" textures in sphalerite ores. *Economic Geology* 63,5:451-471.
- Roedder E. (1968). Significance and limitations of fluid inclusion thermometry. *Special Paper-Geological Society of America (GSA)* 180p.
- Roedder E. (1976). Current research on fluid inclusions and on mineral deposits. *Fluid inclusion research*, v.9. Ann Arbor MI University of Michigan Press. Ed. A. Kozłowski. ISSN: 0375-6327.
- Roedder E. (1976). Fluid inclusion evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic rocks. *In: Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits; I. Principles and general studies*, Elsevier publ. Co., Vol.2 Geochemical studies: 67-110.
- Roedder E. (1979). Fluid inclusions as samples of ore fluids. *In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edition. H.L. Barnes, ed., J.Wiley and Sons, New York. 684-737p.
- Roedder E. (1984). Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy* 12. Mineralogical Society of America, 644p.
- Roedder E. y Howard K.W.F. (1988). Taolin Zn-Pb fluorite deposit, People's republic of China. An example of some problems in fluid inclusion research on mineral deposits. *Journal of the Geological Society of London* 145,1:163-174.
- Romero G.F. (1979). Importancia geológica y potencial de las vetas de rumbo noroeste en el distrito minero de Zacualpan, Estado de México. Acapulco (México). Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, Convención Nacional 13:1-33.
- Ronchi L.H., Touray J.C. y Dardenne M.A. (1995). Complex hydrothermal history of a roof pendant-hosted fluorite deposit at Volta grande, Paraná (Southern Brazil). *Economic Geology* 90: 948-955.
- Ronchi L.H., Touray J-C., Michard A. y Dardenne M.A. (1993). The Ribera Fluorite district, southern Brazil Geological and Geochemical (REE, Sm-Nd isotopes) characteristics. *Mineralium Deposita* 28:240-252.
- Rowan E.L. (1985). Stretching of fluid inclusion in fluorite at confining pressures up to one kilobar. Open File report. U.S. Geological Survey. Ed. Reston V.A. 50p.
- Ruiz J. (1983). Geology and Geochemistry of fluorite ore deposits and associated rocks in northern Mexico. Tesis (Doctor of Philosophy) University of Michigan, 202p.
- Ruiz J. Kesler S.E. Jones L.M y Sutter J.F. (1980). Geology and Geochemistry of the Las Cuevas fluorite deposit, San Luis Potosi, Mexico. *Economic Geology* 75:1200-1209.
- Ruiz J. y Coney P. (1985). Correlation between lead isotopes in Mexican ore deposits and tectonostratigraphic terranes. *The Geological Society of America. 98th annual meeting. Abstracts With Programs* 17:704.
- Ruiz J., Jones L.M. y Kelly W.C. (1984). Rubidium-strontium dating of ore deposits hosted by Rb-rich rocks using calcite and other common Sr-bearing minerals. *Geology* 12:259-162.
- Ruiz J., Kelly W.C. y Kaiser Ch. J. (1985). Strontium isotopic evidence for the origin of barites and sulfide from the Mississippi-Valley-type ore deposits of southeast Missouri, a discussion. *Economic Geology* 80,3:773-775.
- Ruiz J., Richardson C.K. y Patchett P.J. (1988). Strontium isotope geochemistry of fluorite, calcite and barite of the Cave-In-Rock fluorite district, Illinois. *Economic Geology* 83:203-210.
- Rumyantsev V.N. y Rumyantseva G.V. (1969). Solubility of slightly soluble compounds in water at higher

- temperatures and pressures. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 14:855-859.
- Rye R.O. y Ohmoto H. (1974). Carbon and sulfur isotopes and ore genesis; a review. Stable isotopes as applied to problems of ore deposits. *Economic Geology* 69:826-842.
- Sallet R. (2000). Fluorine as a tool in the petrogenesis of quartz-bearing magmatic associations: applications of an improved F-OH biotite-apatite thermometer grid. *Lithos* 50:241-253.
- Sangster D.F. (1968). Some chemical features of lead-zinc deposits in carbonate rocks. *Canada Geological Survey Paper* 68-39, 17p.
- Sangster D.F. y Leach D.L. (1995). Evidence for a genetic link between SEDEX and MVT deposits, in carbonate hosted lead-zinc deposits, St. Louis Missouri, June 1-4:260-263.
- Santamaría-Díaz A. (1992). Estudio geológico minero de la mina "La Azul" en el área de Acamixtla (Huaojutla, Guerrero). Universidad Nacional Autónoma de México, Escuela Regional de Ciencias de la Tierra, Taxco el Viejo, Guerrero. Tesis de licenciatura. Inédita.
- Sasmaz A., Yavuz F. y Sagiroglu A. (2001). The Akdagmadeni (Yozgat, Central Turkey), fluorite deposits and their REE geochemistry. In: *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st Century*, Proceedings of the Society for Geology Applied to Mineral deposits. Biennial SGA Meeting. 6:975-978. Eds. Piestrzynski et al. Swets & Zeitlinger Publishers. Lisse. ISBN 90 2651 846 3
- Sawkins F. J. (1966). Ore genesis in the North Pennine Orefield, in the light of fluid inclusions studies. *Economic Geology* 61:385-401.
- Schneider H.J., Möller, P., Parekh P.P. y Zimmer E. (1977). Fluorine contents in carbonate sequences and rare-earth distribution in fluorites of Pb-Zn deposits in East-Alpine mid-Triassic. *Mineralium Deposita* 12:22-36.
- Schneider J., Haack U. y Stedingk K. (2003). A Sr isotope study on fluorite and siderite from post orogenic mineral veins in the eastern Harz Mountains, Germany. *Mineralium Deposita* 38:984-991.
- Schwinn G. y Markl G. (2004). REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chemical Geology* 216,3-4:225-248.
- Sedlock L., Ortega F. y Speed C. (1993). Tectonostratigraphic Terranes and tectonic evolution of Mexico. *Geological Society of America Special Paper* 278:153p.
- Shanks W.C. y Bischoff J.L. (1975). Sulfur isotopes and sulfur deposition in the Red Sea geothermal system. *Economic Geology* 70,7:1329.
- Shannon R.D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A* 32:751-767.
- Sharp Z.D. y Kirschner D.L. (1994). Quartz-calcite oxygen isotope thermometry as empirical calibration. *Geological Society of America. Annual meeting. Abstracts With Programs* 25:204.
- Shave D.R. y Van Alstine R.E. (1976). Geologic ambient and distribution of fluorine. *U.S. Geological Survey Professional Paper* p.17-22.
- Shave D.R., Worl R.G. y Van Alstine R.E. (1976). Present and future resources of fluorine. *Geologic ambient and distribution of fluorine. U.S. Geological Survey Professional Paper* p.17-22.
- Shcheglov A.D. (1982). Fluorite belts in the Circum-Pacific section of the Earth. *Transactions of the USSR. Academy of Sciences. Earth Sciences Section* 263:103-105.
- Sheperd T.J., Darbyshire D.P.F., Moore G.R. y Greenwood D.A. (1982). Rare earth element and isotopic geochemistry of the North Pennine ore deposits. *Bulletin du BRGM* 4:371-377.
- Shock E.L. y Helgeson H.C. (1988). Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures, correlation algorithms for ionic species and equation of state, predictions to 5Kb and 1000 degrees C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52,8:2009-2036.
- Shock E.L., Helgeson H.C. y Sverjensky D. (1989). Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; standard partial molal properties of inorganic neutral species. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52,9:2157-2183.
- Silk E.C.H. y Barnes R.S. (1959). Examination of fission fragment tracks with an electron microscope. *Philosophical Magazine* 4:970-972.
- Sillitoe R.H. (1985). Ore-related breccias in volcanic-plutonic arcs. *Economic Geology* 80:1467-1514.
- Simonetti A. y Bell K. (1995). Nd, Pb, and Sr isotope systematics of fluorite at the Amba Dongar Carbonatite Complex, India: evidence for hydrothermal and crystal fluid mixing. *Economic Geology* 90:2018-2027.
- Sohrabi M. y Shirazi K.M. (1984). Optimization of etchants for electro-chemical etching of traces in polycarbonate neutron personnel dosimeters. *Nuclear Tracks Radiation Measurements* 8:117-120.
- Solé J. y Enrique P. (2001). X-ray fluorescent analysis for the determination of potassium in small quantities of silicate minerals for K-Ar dating. *Analytica Chimica Acta* 440:199-205.
- Solé J. y Pi T. (2005). An empirical calibration for ⁴He quantification in minerals and rocks by laser fusion and noble gas mass spectrometry using cerro de Mercado (Durango, México), fluorapatite as standard. *Analytica Chimica Acta* 535:325-330.

- Solomon M., Rafter T.H. y Jensen M.L. (1969). Isotope studies on the Rosebery Mount Farrell and Mount Lyell ores, Tasmania. *Mineralium Deposita* 4,2:172-199.
- Soussi F., Dandurand J.L. y Fortuné J.P. (1997). Thermal and chemical evolution of fluids during fluorite deposition in the Zaghouan province, north-eastern Tunisia. *Mineralium Deposita* 32:257-270.
- Spicher N.F. y Reed M.H. (1992). Microcomputer-based modeling of speciation and water-mineral-gas reactions using programs SOLVEQ and Chiller. Proceedings of the 7th international symposium on Water-rock interaction, volume 2: Moderate and high temperature environments p.1087-1090.
- Spirakis C.S., Cunningham C.G., Rasmussen J.D., Steven T.A., Rye R.O., Rowley P.D., Romberger S.B. y Silverstone J. (1998). Enriched hydrothermal uranium deposits containing molybdenum and fluorite in the Marysvale volcanic field, west-central Utah; discussion and reply. *Mineralium Deposita*, 33,5:477-494.
- Spirakis Ch. S. y Heyl A.V. (1995). Evaluation of proposed precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type deposits. *Ore Geology Reviews* 10:1-17.
- Spirakis Ch. S. y Heyl A.V. (1998). Possible effects of thermal degradation of organic matter on carbonate paragenesis and fluorite precipitation in Mississippi Valley-type deposits. *Geology* 16:117-1120.
- Spirakis Ch.S. (2004). Discussion of "Fluorite deposits at Encantada-Buenavista, México; products of Mississippi Valley Type Processes": *Ore Geology Reviews* 23:107-124. *Ore Geology Reviews* 25: 327-327.
- Spry P.G., Koellener M.S., Richardson C.K. y Jones H.D. (1990). Thermochemical changes in the ore fluid during deposition at the Denton mine Cave-in-Rock fluorspar district, Illinois. *Economic Geology* 85:172-181.
- Stockli D.F., Farley K.A. y Dumitru T.A. (2000) Intercalibration and integration of apatite (U-Th)/He thermochronology, a case study investigating the exhumation of the white Mountains fault block, eastern California. Geological Society of America. Abstracts with programs 30,5:66-67.
- Strong D.F., Fryer B.J. y Kerrich R. (1984). Genesis of the St. Lawrence fluorspar deposits as indicated by fluid inclusion, rare earth element and isotopic data. A second issue devoted to Canadian mineral deposits. *Economic Geology* 79,5:1142-1158.
- Strübel G. y Schaefer B. (1975). Experimentelle Untersuchungen zur hydrothermale Lösslichkeit von Fluorit System $\text{CaF}_2\text{-NaCl}$. *Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft Deutscher Metallhuetten und Bergleute* 28:19.
- Strutt R. (1905). On the radioactive minerals. Proceedings of the Royal Society of London 76:88-101.
- Stuart F.M. y Persano C. (1999). Laser melting of apatite for (U-Th)/He chronology, progress to date. EOS Transactions of the American Geophysical Union 80:F1169.
- Stuart F.M. y Turner G. (1992). The abundance and composition of the noble gases in ancient fluids. *Chemical Geology* 101,1-2:97-109.
- Subias I., Fanlo I. y López-Cirjano A. (1994). Geochemistry and genesis of fluorite mineralizations of Spanish western Pyrenees (Huesca Province). Proceedings of the IAGOD Ergebirge meeting; metallogeny of collisional orogens; focused on the Erzgebirge and comparable metallogenic settings. Czech Geological Survey, Prague, Czech Republic p.423-429.
- Subías I., Moritz R. y Fernández-Nieto, C. (1998). Isotopic composition of strontium in the Valle de Tena (Central Pyrenees), fluorite deposits; relevance for 22 element and genetic significance. *Mineralium Deposita* 33:416-424.
- 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). Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* 67:70-78.
- Talavera-Mendoza (2001). Pre-accretion metamorphism of the Teloloapan Terrane (southern México); example of burial metamorphism in an island-arc setting. Geologic evolution of the Guerrero Terrane, western México. *Journal of South American Earth Sciences* 13:337-354.
- Talavera-Mendoza O. y Suástegui M.G. (2001). Geochemistry and isotopic composition of the Guerrero Terrane (western Mexico), implications for the tectono-magmatic evolution of southwestern North America during the late Mesozoic. *Journal of South American Earth Sciences* 13:297-324.
- Talavera-Mendoza O. (1989). Excursión da la Sociedad Mexicana de Mineralogía al distrito minero de Taxco, Estado de Guerrero. *Boletín de Mineralogía* 4,1:76-79.
- Talavera-Mendoza O., Ramirez J., Salinas J.C. y Campa M.F. (1992). Magmatic affinities of the late Jurassic to Early Cretaceous arc related sequences of southern Mexico. 14th Reunion des sciences de la terre, macro et microregards sur la terre. Société Géologique de France. Paris. 14:147p.
- Talavera-Mendoza O., Ramírez-Espinosa J. y Guerrero-Suástegui M. (1995). Petrology and geochemistry of the Teloloapan subterranean a Lower Cretaceous

- evolved intra-oceanic island-arc. *Geofísica Internacional* 34:3-22.
- Tánger J.C. IV y Helgeson H.C. (1984). Revised equations of state for calculating the standard molal thermodynamic properties of aqueous species in hydrothermal systems at pressures and temperatures to 5Kb and 1000 degrees C. *Geological Society of America. Abstracts With Programs* 16:673.
- Tánger J.C. IV y Helgeson H.C. (1988). Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures; revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes. *American Journal of Science* 288:19-98.
- Taran Y.A., Pokrovsky B.G. y Volynets O.N. (1997). Hydrogen isotopes in hornblendes and biotites from Quaternary volcanic rocks of the Kamchatka-Kurile arc. *Geochemical Journal* 31,4:203-221.
- Tardy, M., Lapierre, H., Freydier, C., Coulon, C., Gill, J. B., Mercier de Lepinay, B., Beck, C., Martínez R. J., Talavera O., Ortiz H., E., Stein, G., Bourdier J.L. y Yta, M. (1992). The Guerrero terrane (western México) and coeval arc terranes (The Greater Antilles and the Western Cordillera of Colombia); a late Mesozoic intra-oceanic arc accreted to cratonal America during the Cretaceous. *Tectonophysics* 230:1-2.
- Taylor H.P. (1978). The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology* 69:843-883.
- Taylor H.P. (1987). Stable isotope geochemistry of ore-forming fluids. *In: Stable isotope geochemistry of low-temperature fluids. Short Course Mineralogical Association of Canada* 13:337-445.
- Taylor H.P. Jr. (1997). Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. *In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edition. Ed. H.L. Barnes. J.Wiley & Sons, New York. P.229-302.
- Taylor R.G. y Pollard P.J. (1993). Mineralized breccia systems: methods of recognition and interpretation. *Contributions of the Economic Geology Research* 46:31p. Produced to accompany a short course, companion volume to *Economic Geology Research Unit. Contrib. N°12*, Baker, E. M., Kirwan, D.J., and Taylor R.G. (1986) *Hydrothermal breccia pipes. Key Center in Economic Geology*, James Cook, University of North Queensland, Townsville,
- Temple A.K. y Grogan R.M. ((1963). Manto deposits of fluor spar northern Coahuila, Mexico. *Economic Geology* 58,7:1037-1053.
- Thibiéroz J.(1982). Typologie des gites de fluorine. Répartition des gisements en France et dans les régions voisines. *Bulletin du BRGM (2), section II*, 4:437-449.
- Tommasino L., Zapparoli G., Spiezia P., Griffith R.V. y Espinoza G. (1984). Different etching process of damage track detectors for personnel neutron dosimetry. *Nuclear Tracks Radiation Measurements* 8:335-339.
- Tornos F., Casquet C, Locutura J. y Collado R. (1991). Fluid inclusion and geochemical evidence for fluid mixing in the genesis of Ba-F(Pb-Zn) lodes of the Spanish Central System. *Mineralogical Magazine* 55:225-234.
- Toyoda S. y Ozima M (1988). Investigations of excess ⁴He and ⁴⁰Ar in beryl by laser extraction technique. *Earth and Planetary Science Letters* 90:69-76.
- Trull T.W., Kurz M.D. y Jenkins W.J. (1991). Diffusion of cosmogenic ³He in olivine and quartz: implications for surface exposure dating. *Earth and Planetary Science Letters* 103:241-256.
- Turekian K K., Whedepohl K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bulletin of the Geological Society of America* 72,2:175-190.
- Turekian K., Kharkar D., Funkhouser J. y Schaeffer O. (1970). An evaluation of the U-He method of dating bone. *Earth and Planetary Science Letters* 7:420-424.
- Turgarinov A. I. y Vernadsky V.I. (1970). Dependence of the decrepitation temperature of minerals on their gas-liquid inclusions and hardness. *Akad. Nauk. SSSR Dokl.* 195:112-114.
- Tuta Z.H., Sutter J.F. y Kesler S.E. (1988). Geochronology of mercury tin and fluorite mineralization in northern Mexico. *Economic Geology. An special issue devoted to the geology and mineral deposits of Mexico.* 83:1931-1942.
- Valach R. (1968). Distribution of fluorine and water in the igneous rocks of the earth's crust. Translated from *Geokhimiya* 6:675-688.
- Van Alstine R.E. (1960). Results of 1960 nationwide geology examination offered by United States Civil Service Commission. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists* 44,9:1579-1580.
- Van Alstine R.E. (1962). Investigation of the principal fluor spar districts of Mexico. *Geological Survey Research, Professional Paper* 424-C:226.
- Van Alstine R.E. (1976). Continental rifts and lineaments associated with major fluor spar districts. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geology* 71,6:977-987.
- Van Alstine R.E. y Shave D.R. (1976). Element associations. *U.S. Geological Survey Professional Paper* P 933:14-15.
- Van Alstine, R.E. (1944). The fluor spar deposits of St. Lawrence Newfoundland. *Bulletin of the Society of Economic Geologists* 2:109-131.
- Van der Kerkhob A. M y Hein U.F. (2001). Fluid inclusions petrography. *Lithos* 55:27-47.

- Villafaña J. (1910). Las minas de "coronas y Anexas" pertenecientes a la "Seguranza Mining. Co". Memorias de la Sociedad Científica Antonio Alzate (México), 28:23-51.
- Villarrello J.D. (1905-1906). Descripción de algunas minas de Zacualpan, Estado de México. Memorias de la Sociedad Científica Antonio Alzate (México) 23:251-266.
- Wagner G.A. (1972). The geological interpretation of fission tracks ages. Transactions of the American Nuclear Society 15:117.
- Wagner G.A. y Reimer G.M. (1972). Fission track, tectonics; the tectonic interpretation of fission track apatite ages. Earth and Planetary Sciences Letters 14,2:263-268.
- Wagner G.A. y Van Den Haute P. (1992). Fission-track dating. Solid Earth Sciences Library Volume 6, Kluwer Academic Publishers, 285p.
- Walker J.B., Choppin G.R. (1967). Thermodynamic parameters of fluoride complexes of the lanthanides. Adv. Chem. 71:127-140.
- Warnock A.C., Zeitler P.K., Wolf R.A. y Bergman S.C. (1997). An evaluation of low temperature apatite (U-Th)/He thermochronometry. Geochimica et Cosmochimica Acta 61:5371-5377.
- Wassertein B. (1947). On the geochemistry of fluorine. American Mineralogist 32.
- Webster J.D. (1990). Partitioning of F between H₂O y CO₂ fluids and topaz rhyolite melt: implications for mineralizing magmatic-hydrothermal fluids in F-rich systems. Contributions to Mineralogy and Petrology 104:424-438.
- Wernicke R.S., Lippolt H.J. (1993). Botryoidal hematite from the Schwarzwald (Germany); heterogeneous uranium distributions and their bearing on the helium dating method. Earth and Planetary Science Letters 114,2-3:287-300.
- Wernicke R.S. y Lippolt H.J. (1994). ⁴He age discordance and release behavior of a double shell botryoidal hematite from the Schwarzwald, Germany. Geochimica et Cosmochimica Acta 58:421-429.
- Wernicke R.S., Lippolt H.J. (1995). Direct isotope dating of a northern Schwarzwald qtz-ba-hem-vein. Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte 4:161-172.
- Wernicke R.S. y Lippolt H.J. (1997). (U-Th)/He evidence of Jurassic continuous hydrothermal activity in the Schwarzwald basement, Germany. Chemical Geology 138:273-285.
- Wernicke R.S. y Lippolt H.J. (1997). Dating of vein specularite using internal (U+Th) / ⁴He isochrons. Geophysical Research Letters 21:345-347.
- Wernicke R.S., Lippolt H.J. (1997). Evidence of Mesozoic multiple hydrothermal activity in the basement of Nonnenmattweiber (southern Schwarzwald), Germany. Mineralium Deposita 32:197-200.
- Wetherill G.W. y Inghram M.G. (1953). Neutron production in rocks-variations in isotopic abundances in nature due to (alpha, n) and (alpha, P) reactions. Summary, Chapter 9 of Natl. Research Council Comm. Nuclear Sci. Proceedings of the conference on nuclear processes in geologic settings.
- Wetherill G.W. y Inghram M.G. (1953). Spontaneous fission in uranium and thorium. Summary, Chapter 8 of Natl. Research Council Comm. Nuclear Sci. Proceedings of the conference on nuclear processes in geologic settings.
- Whittaker E.J.W. y Muntus R. (1972). Ionic radii for use in geochemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta 34:945-956.
- Wickman F. E. y Khattab K.M. (1972). Non-destructive activation analysis of fluid inclusions in fluorite. Economic Geology 67:236-239.
- Wilkins R. W. T. y Bird J.R. (1980). Characterization of healed fracture surfaces in fluorite by etching and proton irradiation. Lithos 13:11-18.
- Wilkins R. W. T. y Bird J.R. (1980). The use of proton irradiation to reveal growth and deformation features in fluorite. American Mineralogist 65: 374-380.
- Wilkinson J.J. (2001). Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. Lithos 55: 229-272.
- Williams F.E. (1966). Fluorspar deposits of New Mexico. S. Bur. Mines Inf. Circ 8307, 143p. Washington DC, U.S. Bureau of mines, United States.
- Williams-Jones A.E., Samson I.M. y Olivo G.R. (2000). The genesis of hydrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains, New México. Economic Geology 95:327-342.
- Winchester J.A. y Floyd P.A. (1977). Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. Chemical Geology 20:325-343.
- Wolf R.A., Farley K.A. y Silver L.T. (1996). Helium diffusion and low-temperature thermochronometry of apatite. Geochimica et Cosmochimica Acta 60:4231-4240.
- Wood S.A. (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350 degrees C at saturation water vapor pressure. Chemical Geology 88,1-2:99-125.
- Worl R. G. (1974). Geology of fluorspar deposits of the western United States. A symposium on the Geology of fluorspar; proceedings of the ninth forum on Geology of industrial minerals. Special Publication-Ketucky Geological Survey 31-54.
- Worl R.G., Van Alstine R.E. y Heyl A.V. Jr. (compilers) (1974). Mineral resources of the United States MR-60, Reston VA. U.S. Geological Survey.
- Worl R.G., Van Alstine R.E. y Heyl A. V. (1974). Mineral Investigations Resources Map, Reston V.A. U.S.
- Wyllie P.J. (1979). Magmas and volatile components. American Mineralogist 64:469-500.

- Yakubovich K.I. (1965). Rare earths in fluorite from Pokrov-Kireyev ore deposit, East Azov Region. Translated from *Geokhimiya* 11:1376-1378. UDC 546.65:553.634.1.
- Yamamoto J., Watanabe M., Nozaki Y. et al. (2001). Helium and carbon isotopes in fluorites; implications for mantle carbon contribution in an ancient subduction zone. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 107, 1-3:19-26.
- Yeatts L.B. y Marshall W.L. (1969). Apparent invariance of activity coefficients of calcium sulfate at constant ionic strength and temperature in the system $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ to the critical temperature of water. Association equilibria. *Journal of Physical Chemistry* 73, 1:81-90.
- Young D.A. (1958). Etching of radiation damage in lithium fluoride. *Nature* 182:375-377.
- Zeitler P.K., Herczeg A.L., McDougall I y Honda M. (1987). (U-Th)/He dating of apatite: a potential thermochronometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51:2865-2868.
- Zhang Y.G. y Frantz J.D. (1987). Determination of homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology* 64:335-350.
- Zhu C. y Sverjensky D.A. (1991). Partitioning of F-Cl-OH between biotite and apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56:3435-3467.

ANEXOS

Anexo A

A1. Propiedades físicas más importantes de la fluorita	A3
A2. Aplicaciones de la fluorita en diferentes campos de la industria	A4
A3. La producción de fluorita en México.....	A5
A4. El color de la fluorita	A10

Anexo B

B1. Tabla descriptiva e informativa de las muestras utilizadas	B1
B2. Análisis mineralógico mediante Difracción de Rayos X (DRX)	B17
B3. Análisis de lantánidos y elementos traza mediante ICP-MS	B21
B4. Análisis micrométrico de inclusiones fluidas	B35
B5. Análisis de microsonda electrónica	B41

Anexo C

C1. Comparación entre los depósitos de fluorita de los distritos mineros de Taxco y Zacualpan.....	C1
C2. Comparación entre los depósitos de fluorita de los distritos mineros de Taxco y Las Cuevas.....	C9
C3. Comparación entre los depósitos de fluorita estudiados en el sur de México y los denominados “Mississippi Valley Type” o MVT	C15

Anexo D

D. Material fotográfico sobre texturas y paragénesis mineral.....	D1
---	----

ANEXO A1. Propiedades físicas más importantes de la fluorita

ANEXO A2. Aplicaciones de la fluorita en diferentes campos de la industria

ANEXO A3. La producción de fluorita en México

ANEXO A4. El color de la fluorita

ANEXO A1. PROPIEDADES FÍSICAS MÁS IMPORTANTES DE LA FLUORITA

El nombre de fluorita procede del latín *fluere* que significa fluir, ya que en la antigüedad se conocía su posible aplicación como fundente. Es un mineral no metálico de color muy variable del que a continuación se indican algunas de las propiedades físicas, ópticas y cristalográficas más importantes.

1. Propiedades físicas

Peso molecular: 78.08

Composición: 51.33 %Ca, 48.67 %F

Solubilidad en agua a 25°: 0.018 g/l

Punto de fusión: 1418° C

Punto de ebullición: 2500° C

Densidad del sólido a 25°: 3.181 g/cm³

Densidad del líquido a 1418°C: 2.52 g/cm³

Dureza escala Mohs: 4

Coefficiente de compresibilidad a 25°C: 1.22 10⁻⁸

Constante dieléctrica a 30°: 6.64

Transmisión óptica: 150-8000 nm

Calor de fusión: 23 kJ/mol

Calor de formación sólido a 25°C: -1215 kJ/mol

Capacidad calorífica sólido a 25°C: 67.0 kJ/mol-K

Entropía a 25°: 68.87 kJ/mol-K

Energía libre de formación del sólido a 25°: -1164 kJ/mol

Conductividad térmica del cristal a 25°: 10.96

Energía del cristal: 2626 kJ/mol

Índice de refracción 589nm a 20°C: 1.43382

Conductividad eléctrica del sólido a 20°: 13 10⁻¹⁸ Ohm⁻¹ cm⁻¹

Conductividad eléctrica del sólido a 650°: 6 10⁻⁵ Ohm⁻¹ cm⁻¹

2. Propiedades ópticas y cristalográficas

Grupo espacial: Fm3m

Simetría: cúbica

Constantes reticulares: a = 0.54626 nm

Líneas principales de difracción: 1.93 (100); 3.15 (94); 1.65 (35)

Índice de refracción, n: 1.434

Brillo: vítreo

Forma: cristales idiomórficos (cubos, octaedros o cubooctaedros) implantados, en general fases simples [100], más raramente [111] o como combinaciones de ambas.

Relieve: negativo marcado

Color: muy variable

Pleocroismo: nulo

Exfoliación: [111] perfecta

Alteración: no

Orientación óptica: isótropo

Maclado: de penetración en general de dos individuos

Zonación: frecuente en los casos en que este mineral se encuentra próximo a material radioactivo.

Otras características: fluorescente con luz ultravioleta. Frecuentemente presenta luminiscencia de color violeta o azul.

ANEXO A2. APLICACIONES DE LA FLUORITA EN DIFERENTES CAMPOS DE LA INDUSTRIA

La fluorita se divide industrialmente en cuatro categorías. Dentro del grado metalúrgico se han diferenciado dos tipos: el grado metalúrgico propiamente con más de un 70% de CaF_2 y el submetalúrgico con un porcentaje de CaF_2 inferior.

Para referir el grado de pureza de la fluorita se utiliza la unidad denominada Unidad Efectiva (UE) que se pueden obtener fácilmente restando al porcentaje de fluoruro de calcio dos veces y medio el contenido de sílice.

	Grado metalúrgico	Grado cerámico	Grado ácido	Grado óptico
Composición	CaF_2 : 60-85% CaCO_3 : 10-12% SiO_2 : 4-6%	CaF_2 : 94-97% CaCO_3 : 1% SiO_2 : <0.1%	CaF_2 : 97.2% CaCO_3 : 1.2% SiO_2 : 0.9%	CaF_2 : 100%
Granulometría	2 ½ a ¼: 90% ¼: 10%	En polvo Mallas: -100: 55-65% -200: 15%	En polvo Mallas: +100: 1 a 3% -325: 50-60% Humedad 10% máximo. [-100 -400]	Cristales puros
Aplicaciones	Fundente en la fabricación de acero, cobre, hierro y plomo. Materia prima para la producción del mineral concentrado. Fabricación de algunos tipos de vidrio y de cemento Pórtland.	Esmaltes, vidrios y cerámicas. Lana mineral. Aislamiento de locales. Fluoración del agua.	Producción de ácido fluorhídrico, fluorocarbonos (CFC) y plásticos fluorados (teflón, fluón). Refinación de petróleo. Síntesis electrolítica del aluminio. Procesamiento de uranio (industria nuclear). En la fabricación de compuestos y derivados de flúor (fluoruros, fluoboratos, fluosilicatos) que se utilizan para: fabricación de insecticidas y desinfectantes; catalizadores; preservadores de la madera; refinación de Pb y Sb; antisépticos; en algunos extintores de incendios, etc.	Lentes de aparatos ópticos como microscopios y telescopios

ANEXO A3. LA PRODUCCIÓN DE FLUORITA EN MÉXICO

Se presenta a continuación una síntesis sobre la explotación y producción de fluorita en México dentro del mercado mundial, que abarca desde los años cincuenta hasta casi el momento actual.

A3.1. Los inicios

El espato flúor —llamado en el pasado fluato de calcita— ya era utilizado en épocas muy antiguas como fundente de metales preciosos y minerales de hierro. Los primeros depósitos que se explotaron son los de Nueva Inglaterra en Estados Unidos en 1814.

Hasta 1887 el flúor se aplicó básicamente a la industria del vidrio, cerámica, producción de ácido fluorhídrico y acero. Los primeros embarques de fluorita mexicana datan de 1920. Ya en 1939 se extrajeron grandes cantidades de fluorita de grado metalúrgico de la mina La Azul (Taxco, Guerrero).

Por ejemplo entre 1939 y 1948 el distrito de Taxco produjo más de 100.000 toneladas procedentes en su mayor parte de las minas La Azul y el Gavilán. En 1952 se abre la primera planta de flotación en Zacualpan y se obtienen los primeros concentrados de grado ácido del país.

A3.2 El desarrollo del mercado de fluorita mexicano

La industria de la fluorita mexicana se desarrolló enormemente durante el período 1952-1960. De 1956 al 1960, México fue el mayor productor y exportador de fluorita en el mundo: 375.000 toneladas anuales de concentrados de grado ácido y metalúrgico. La producción de fluorita de grado cerámico no ha sido reportada. En los años 1956-1959 se exportó cerca del 90% de este mineral a USA y cerca del 6% al Canadá. El resto fue consumido por la industria mexicana o exportado a Europa y Japón.

En 1953 Compañía Minera Las Cuevas se convierte en el principal productor y en 1957 Noranda Mines Ltd. de Canada adquirió el control

de esta compañía y lo conservó hasta el proceso de nacionalización.

En 1960, a partir de las visitas a 36 minas de 9 estados, se elaboró el informe: "Investigación de los principales distritos de fluorita de México" (1962) y se calcularon más de 15 millones de toneladas con un contenido promedio de 65% CaF_2 .

En un informe del año 1982, Clarke indica (Tabla A3-1) que en 1978 el mercado de fluorita mejoró al disminuir ligeramente la producción de este mineral en España, Italia, Kenya, Tailandia y Canadá. En ese momento los principales productores eran México y Sudáfrica.

En 1981 se produjo una nueva recesión al incrementarse nuevamente la producción española, la explotación de nuevos recursos en Sudáfrica y principalmente por la entrada en el mercado de la fluorita procedente de China. Las fluctuaciones del mercado se correlacionan con las de producción de Al ya que la fluorita de grado ácido era usada en este campo (electrólisis del Al). Sin embargo en ese momento eran los clorofluorocarbonos (35%), utilizados en la fabricación de aerosoles, refrigerantes, etc., el mayor mercado para la fluorita de grado ácido. La polémica sobre la relación de los CFC con el deterioro de la capa de ozono terrestre apareció en febrero del 1978. México era en ese momento el líder productor de fluorita y había incrementado ligeramente la producción doméstica de ácido fluorhídrico que mayoritariamente exportó a Estados Unidos (Tabla A3-2).

Rápidamente la producción se fue concentrado básicamente en los estados situado al norte del país:

1. San Luis Potosí con las compañías explotadoras: Cia. Minera Las Cuevas, Minera Río Colorado y Fluorita Río Verde.
2. Chihuahua con las empresas: Minera San Francisco del Oro y Zinc de México.
3. Coahuila: con Fluorita de México, La Dominicana y Cia. Minera la Valenciana.
4. Durango: con Minerales y productos Metalúrgicos y Cia. Minera Comonfort.

En estos años también abundaban en el país las explotaciones de pequeño tamaño que vendían su producto a la compañía Reynolds Metals.

En 1982 se estimó que la capacidad de producción de fluorita de grado ácido era de 750.000 tpa (toneladas por año) y la de grado químico entre 55.000 y 600.000 con la siguiente distribución:

a) Las Cuevas tenía una capacidad de 300.000 tpa de fluorita de grado ácido. La empresa participaba también en la manufactura de ácido fluorhídrico con Industrias Químicas de México S.A. (30.000 tpa).

b) Industrias Peñoles S.A. producía fluorita de grado ácido y químico en colaboración con dos compañías subsidiarias que son Minera Río Colorado S.A. y Fluorita Río Verde S.A. Este grupo tenía en 1982 una capacidad total de 128.000 tpa de fluorita de grado ácido, 115.000 tpa de grado químico y 40.000 tpa de fluorita cerámica.

c) Minera San Francisco del Oro S.A. producía fluorita de grado ácido cerca del Parral en el Estado de Chihuahua. En ese momento producía 100.000 tpa pero anteriormente había tenido una producción mucha más alta.

d) Fluorita de México S.A. con 120.000 tpa de fluorita de grado ácido en la planta de Múzquiz.

e) La Dominicana S.A. con 70.000 tpa de fluorita de grado ácido en Boquillas cerca de la frontera con USA.

f) Compañía Minera La Valenciana S.A. con 10-12.000 tpa.

En la Tabla A3-3 se observa la producción de fluorita según entidad federativa y municipio para los años 1990-1995. Es de destacar que en el año 1990 (Figura A3-1), hubo una disminución muy importante y una recuperación progresiva en los años siguientes.

Grado / año	1977	1978	1979	1980	1981
Submetálica	203674	225982	178204	214522	192277
Metalúrgica	246728	297500	278047	283240	227383
Cerámica	32771	45110	77585	87241	91374
Ácida	417618	490115+	5339444	512204	484332
TOTAL	900791	1.058707	1.067780	1.097207	995366

Tabla A3-1. Ventas Totales de fluorita mexicana 1977-1981 (toneladas) según tipos

Grado	Submetálico	Metálico	Cerámico	Ácido	TOTAL
USA	41480	156591	32648	237182	467901
Canada	-	21043	-	66871	87914
Europa	9459	24086	-	-	33545
Otros	14748	3536	374	2861	21519
Total exp.	65687	205256	33022	306914	610879
Venta en México	126590	22127	58352	177418	384487
TOTAL	192277	227383	91374	484332	995366

Tabla A3-2. Ventas de los diferentes tipos de fluorita mexicana en 1981 (toneladas) según destino

Entidad Municipio	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Total	633812	370297	286639	281990	327379	522658
Coahuila: Acuña	80726	168335	35801	45877	49900	45286
Coahuila: Múzquiz	122496	0	116750	94490	95589	91212
Chihuahua: Parral	9213	7391	0	0	0	0
Chihuahua: San Francisco del Oro	28543	0	0	0	0	0
Durango: Indé	5291	5655	7976	0	0	0
Guanajuato: San Luis de la Paz	93276	102582	0	0	0	0
San Luis Potosí: Zaragoza	294267	86334	126112	141623	181890	385460

Tabla A3-3. Producción de fluorita según municipios para el período de 1990-1995.

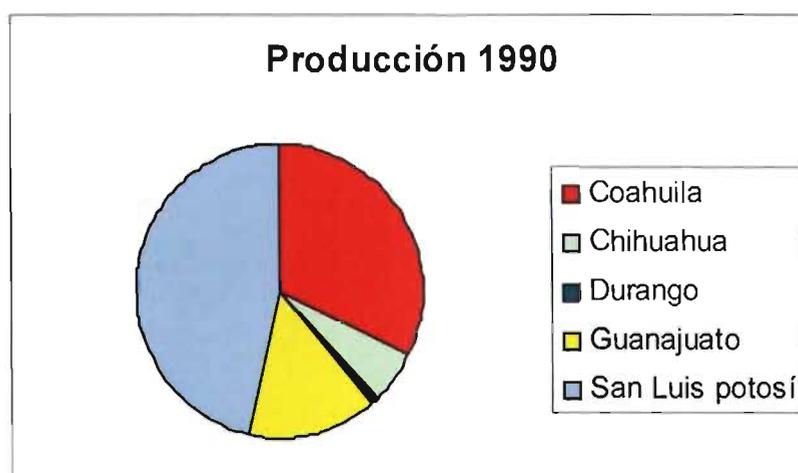


Figura A3-1. Principales estados productores de fluorita en 1990.

Durante el año 1997 (Figura A3-2) la producción mundial de fluorita se incrementó en alrededor de un 2% (4.11 a 4.19 millones de toneladas). La producción continuó estando dominada por China (47.7%). Los otros grandes productores fueron: México (13.2%); Mongolia (6%); Rusia (6%); Sudáfrica (4.9%); España (2.9%); Francia (2.6%); Italia (2.5%) y Marruecos (2.5%).

Recientemente se ha detectado una pequeña recuperación de la demanda de fluorita de grado ácido por parte de la industria química, desde la prohibición de la fabricación de CFC a inicios del 1996. No ha mejorado sin embargo la demanda del mismo producto en la industria del aluminio ni la de la fluorita de grado metalúrgico utilizada

por la industria del acero. Estos hechos conjuntamente con la entrada en el mercado de gran cantidad de fluorita procedente de China han determinado un nuevo debilitamiento de los precios.

La producción mexicana durante 1997 fue de 553.000 toneladas (524.000 en 1996), con lo cual se observa una cierta mejoría (283.000 toneladas en 1993) sin llegar al máximo del 1989 (779.000 toneladas).

Las Cuevas elevó su capacidad a 740.000 toneladas por año, con posibilidad de elevarla a 900.000 toneladas y construyó una refinera para producir fluorita de grado ácido de alta pureza (baja en arsénico).

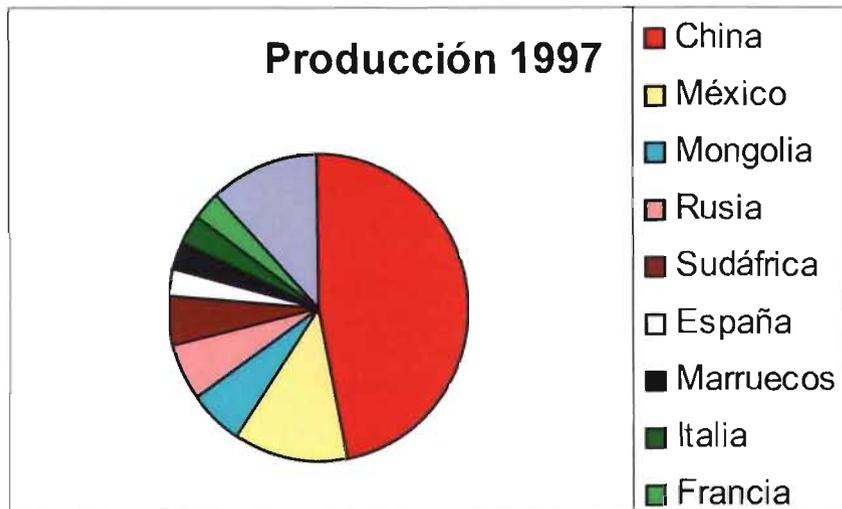


Figura A3-2. Principales países productores de fluorita en 1997.

Se espera en el futuro un mayor consumo de fluorita de grado ácido por parte de la industria química y una recuperación del mercado. Si se endurecen los controles sobre las exportaciones chinas sí es posible un incremento de precios. Se están substituyendo los cloro-fluoro-carbonados (CFC) por hidro-cloro-fluoro-carbonados (HCFC) y hidro-fluoro-carbonados (HFC) que tienen mayor contenido en flúor. Sin embargo estos productos tienen que competir con los hidrocarburos (Europa) en el campo de la refrigeración doméstica.

A3.3 Exploración y explotación de las minas La Azul y El Gavilán del distrito minero de Taxco

Las minas La Azul y El Gavilán fueron productivas desde 1937 a 1946 con una extracción total de 103,811 toneladas. De la primera se extrajeron 93,711 toneladas de fluorita con una ley del 92% de fluoruro cálcico y del

Gavilán 7,900 toneladas con una ley promedio de 84 al 94%.

Entre 1937 y 1942 La Azul fue considerada la mina de fluorita más importante en tonelaje del país. La compañía japonesa "Turu Mining Company" realizó los primeros trabajos de explotación. En 1946 la Compañía Nacional de Minerales de Taxco estuvo trabajándola a pequeña escala.

En 1953 la empresa española denominada MINERSA adquiere la mina a través de su subsidiaria: Compañía Restauradora de Minas. S.A.

En 1970 la compañía minera Las Cuevas S.A. inicia sus estudios de investigación y hasta 1972 los trabajos de exploración geológica (barrenación con diamante). En el año 1988 dicha empresa inició los trabajos de explotación a cielo abierto.

La fluorita se explotaba como vetas y mantos a nivel subterráneo y a tajo abierto para las zonas más masivas. En la primera etapa de la Azul se utilizó el tajo abierto, con tres terrazas de 10 m.

tepetate. La relación mineral/tepetate calculada era 1 a 2.2

En 1988 se extrajeron 28,330 T.M. a razón de 5,666 T.M por mes. La extracción de tepetate en el mismo año fue de 27,324 T.M. y por tanto la relación mineral/tepetate fue de 1 a 1 (niveles +15, +10, +5, 0).

Para el año 1989 se extrajeron 35,416 T.M. de mineral (3,935 por mes) y 32,439 de tepetate (niveles 0, +5,-5). De esta forma quedan aproximadamente 784,116 T.M. de mineral por extraer (92.5%) y 322,803 T.M. de tepetate (84.4%). Ya que se explotaron básicamente los

niveles superficiales (+10, +5, 0, -5); en los niveles 10 a 0 solo queda un 38% del mineral y un 94% en los niveles 0 a -10.

La mina La Azul se cerró el 29 de octubre de 1989. La razón principal fue el caracter metalúrgico de la fluorita explotada ya que la gran cantidad de sílice (cuarzo y calcedonia) en íntima relación con la fluorita requería de métodos de separación demasiado costosos. También hubo problemas estructurales ya que en épocas de lluvia el mineral salía con mucha arcilla y otros problemas de tipo social (contaminación del agua y descontento salarial).

ANEXO A4. EL COLOR DE LA FLUORITA

A4.1 Teorías para explicar el color de la fluorita

Los primeros trabajos sobre el tema (Garnett 1920; Morrison 1935) defendían una teoría orgánica (presencia de hidrocarburos y bitumen) para explicar el color de la fluorita. Este enfoque fue abandonado con el descubrimiento de que la máxima absorción en la fluorita se podía inducir de forma artificial mediante procesos físicos.

Desde entonces se han propuesto muchas causas para intentar explicar el color de las fluoritas pero el problema es complejo y no está definitivamente resuelto. Algunos de los factores indicados son: temperatura de deposición, impurezas de hierro, iones libres de Ca, presencia de REE, presencia de inclusiones ricas en material carbonoso, presencia de vapor de agua, oxígeno o hidrógeno, variación en las tasas de crecimiento de los cristales, presencia de partículas coloidales, inclusiones radioactivas, exposición a la luz... etc.

Algunas de estas causas pueden estar relacionadas entre si pero en términos de estructura cristalina muchos autores relacionan las variaciones cromáticas de la fluorita a defectos, impurezas o imperfecciones complejas en la red cristalina del mineral que producen diferentes bandas de absorción (bandas *Farbe* o bandas F).

La fluorita presenta fenómenos complejos de los denominados *centros de color* que se relacionan con defectos o agregados de defectos de su estructura cristalina. En el caso de la fluorita el fenómeno es más complejo que para otros minerales y los defectos están principalmente asociados a la presencia de iones de lantánidos o a otras impurezas. Al variar la carga o el estado de valencia de la impureza se producen muchos tipos diferentes de centros de color.

En estos casos se considera que los átomos sobrantes en la estructura se pueden considerar como iones metálicos positivos y electrones disociados totalmente entre si.

Por ejemplo en algunas fluoritas se han descrito centros de color asociados a cargas atrapadas en defectos reticulares y se ha podido confirmar la presencia de un electrón en exceso que habiendo sido liberado de cualquier átomo ha quedado atrapado en algún defecto estructural como el que se forma cuando falta un átomo de flúor. El mismo efecto puede producirse si falta un electrón. Se cree que la pérdida de átomos de flúor se puede relacionar con radiaciones de alta energía (rayos x) o al crecimiento de la fluorita en un medio con exceso de calcio. Para que la estructura permanezca neutra el electrón sobrante ocupa la posición del flúor produciendo un centro de color electrostático. Dicho electrón está ligado por el campo eléctrico creado por los iones que lo rodean ocupando un estado fundamental o uno excitado. El movimiento de electrones entre estos estadios puede ser la causa de los cambios de color y de la fluorescencia óptica de la fluorita.

Según algunos autores los colores de la fluorita pueden correlacionarse a veces con el tamaño de los centros de color (verde:pequeños, azul: medianos, violeta:grandes).

Mediante microscopía electrónica de transmisión (Murr 1974), se ha podido observar la presencia de agregados de defectos que se sitúan de forma ordenada y que se consideran centros de color que están relacionados con la variabilidad cromática de la fluorita. Por otra parte cuando las fluoritas se irradian mediante un haz de electrones se observa la formación de defectos adicionales que pueden producir variaciones de color.

Los estudios sobre termoluminiscencia nos demuestran la relación entre algunos REE y el color del mineral. Cuando un ión trivalente substituye al calcio debe producirse una compensación de la carga mediante un átomo adicional de F⁻ en posición intersticial o un átomo de O²⁻ en substitución estructural del F⁻. De esta

forma los REE trivalentes pasan a divalentes y absorben luz visible. Los átomos de F^0 y de O^- representan agujeros que pueden atraer a los electrones (trampas estructurales). Si se produce un aumento de temperatura estas trampas son vaciadas y nuevamente los REE divalentes pasan a trivalentes y por encontrarse en estado excitado emiten energía en forma luminosa.

No siempre se puede asociar el color con una determinada impureza o con un grupo dado de impurezas. Sabemos sin embargo que las fluoritas ricas en **La** son a menudo verdes y presentan generalmente una fuerte termoluminiscencia. Las fluoritas ricas en **Y** son en general de color azul y las que además de **Y** tienen **Ce** son amarillo-verde. El color rosáceo se ha relacionado con la presencia de YO^{2-} .

También se ha especulado que el **Sm** y/o **Dy** pueden ser elementos cromóforos en la fluorita verde, y en general se suele atribuir el color amarillo a la presencia de O^{2-} ionizado (O^{-3}) y/o **Sr**.

Desde hace tiempo se conoce que la presencia de **Ca coloidal** es responsable del color azul de las fluoritas denominadas "*Blue John*". La formación de este calcio coloidal se correlaciona a su vez con el deterioro estructural producido por las radiaciones asociadas a emisiones nucleares.

Un aspecto muy interesante y poco estudiado es en que medida las características físico-químicas del fluido que precipita un determinado patrón de fluoritas afecta al color de las mismas. Es muy frecuente que la fluorita presente texturas rítmicas de bandas o láminas de diferentes colores. Esto nos lleva a pensar que el color del mineral puede verse afectado por las condiciones de crecimiento (diferentes tipos de impurezas). En relación a esta idea algunos autores han observado (datos de inclusiones fluidas y REE en fluoritas) que la fluorita verde (Naldrett et al. 1987) es de mayor temperatura y presenta mayores contenidos en REE, Co, Fe, U y Hf que

las fluoritas violáceas.

Finalmente debemos mencionar que solo en algún caso (Shepherd et al. 1982), se ha observado una correlación entre las fluoritas con más color y los contenidos totales más altos de REE.

En base a estudios de color realizados sobre otros minerales no podemos descartar que algunas coloraciones puedan relacionarse a otros procesos como:

a) Inclusiones microscópicas de otro mineral (ej. cuarzo azul: inclusiones de rutilo) o de materia orgánica

b) Presencia de microcristales dispuestos de forma ordenada que refractan la luz (ej. ópalo).

A4.2 Alteración del color

Por calentamiento muchas fluoritas pierden o cambian su color. La radiación ionizante (rayos γ , rayos X, electrones, protones, neutrones, etc) produce color (generalmente púrpura o azul) en la fluorita. El color púrpura se asocia a un incremento del índice de refracción y un decremento del peso específico asociados a partículas nucleares que han producido una alteración de la estructura. La similitud de radio iónico entre el calcio y el uranio permite una sustitución isomorfa (Baranov 1966). Este elemento presente en diferente proporción en todas las fluoritas irradia la estructura cristalina. Se considera que la radiación rompe la estructura de la fluorita en flúor y calcio elementales. Dicho fenómeno se ve confirmado por la presencia de gas flúor en fluoritas asociadas a minerales radioactivos (Antozonita). Más raramente la presencia de otros elementos radioactivos (gadolinio, potasio, lutecio, neodimio y samario) pueden causar una modificación del color por irradiación.

ANEXO B1. Tabla con la localidad, paragénesis, textura, número de fotografía y tipo de análisis realizados en cada muestra

Número de muestras: 180

Tipo: Pr: primaria o temprana, Se: secundaria o tardía, Al: de alteración y Es: material de escombrera

Análisis: IF: inclusiones fluidas; O (sil): isótopos de oxígeno en silicatos; O y C: (Carb) isótopos de oxígeno y carbono en carbonato; Flúor: análisis del contenido de flúor de las rocas mediante electrodos selectivos de iones; Sr: análisis de Sr en carbonato; Rb/Sr: análisis isotópicos de Rb y Sr en carbonato y fluorita; Sm/Nd: análisis isotópicos de Sm y Nd en fluorita.

Minerales: F: fluorita, Fds: feldespato, Ba: barita, Q: cuarzo, Cb: carbonato, Cc: calcita, Op: opacos, Ox: óxidos, Biot: biotita, Hem: hematita, Ser: sericita, Ol: olivino, Px: piroxeno, Pla: plagioclasa, Kao: caolinita, Mos: moscovita.

REE: a: análisis realizados en el laboratorio ACTLABS y b: análisis realizados en el laboratorio LUGIS

Edades: K-Ar y (U-Th)/He.

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
Az1	La Azul	Pr	F (70%) + Q (30%)	Ritmita de F + Q	124a, 124b			O (Sil)	
Az2	La Azul	Pr	F (65%) + Q (35%)	Ritmita de F + Q. Relleno de pequeñas cavidades	126, 97, 100		F(a)	O (Sil)	He (15-23 Ma)
Az3	La Azul	Pr	F (70%) + Q (30%) + Cc + (Ox)	Intercrecimiento de F + Q. Relleno de cavidades	111, 123		F(l)	O (Sil)	
Az4	La Azul	Pr	2F + Q + Op + Ox	Intercrecimiento de F + Q. Pseudobrecha				O (Sil)	
Az5	La Azul	Pr	2F (85%) + Cb + (Op) + (Q)	Botroidal, Reemplazamiento del Cb por F, Relleno de cavidades con F, Bandedo	26, 133, 138		F(a,l)		He (31.5 Ma)
Az6	La Azul	Pr	2F (40%) + Q (10-15%) + Cb (35-40%) + (Op) + (Ox)	Reemplazamiento de Cb por F. Relleno de cavidades (Cc + Q)	99				
Az7	La Azul	Pr	F(100%)	Ritmita de Fluorita: bandas alternas de F negra (Mn) y F blanca	128		F(a,l)	Rb/Sr y Sm/Nd, IF	He (31.7 a 33.8 Ma)
Az8	La Azul	Pr	2F (45-50%) + Q (25%) + Cb (25%) + Op + Ox	Reemplazamiento de Cb por F, Relleno de cavidades y fracturas	15a, 15b, 103, 140				
Az9	La Azul	Se	Cc (95%) + Q (5%)	Nódulo con un crecimiento fibroso radial de Cc	16	Cc + (F) + (Q) + (Kao) DRX0486	Cc(l)		
A10	La Azul	Pr	F(90%) + Q (<10%) + Op + Arcilla	Reemplazamiento de cb por F, Bandedo irregular, Relleno de pequeñas cavidades (Op), Botroidal, Intercrecimiento de Q + F					
Az11	La Azul	Pr	2F + Q	Relleno de cavidades con F tardía, Bandedo irregular de F violácea		24		O (Sil)	
A11	La Azul	Pr	F(60%) + Q (35-40%)	Relleno de cavidades (Cc), Nódulos de Calcedonia, irregular, Masiva	27, 104				
Az12 (NL)	La Azul	Al	F + Q + Ox	Relleno de cavidades (F), Masiva				C y O (Carb)	
A12	La Azul	Al	Q + Feld + Vidrio + Máficos + Arcilla + Op	Roca volcánica con textura fluidal muy alterada no mineralizada. Alteración de micas a opacos	36, 139	Q + Kao (DRXAn1)	Rv(l), Flúor	O (Sil)	

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
Az13	La Azul	Pr	3F (65%) + Q (30%) + Ox + Arcilla	Intercrecimiento de F + Q, Bandeado irregular, Relleno de pequeñas cavidades, Botroidal, Crosta superficial de F de grano fino				O (Sil)	
A13	La Azul	Pr	F(70%) + Q(30%) + (Op)	Bandas poco definidas, Relleno de pequeñas cavidades (F + Ox), Intercrecimiento de Q + F, Pseudobrecha.	29			O (Sil)	
Az14	La Azul	Pr	F (55%-60%) + Q (<10%) + Ca + Cb + Ba + (Op) + (Ox)	Bandeado, Reemplazamiento, Relleno de cavidades, Recristalización del carbonato	112, 131			C y O (Carb)	
A14	La Azul	Pr	F(60%) + Q(30-35%) + Ba + (Ox)	Intercrecimiento de F+ Ba + Q, Bandeado irregular			Ba(l)	C y O (Carb)	
Az15	La Azul	Pr	Cc + Cb + 2F	Irregular: bandeado mal definido en algunas áreas, pseudobrecha, relleno de pequeñas cavidades (F + Cc)	47				
A15	La Azul	Pr	F(80%) + Q (<20%) + Op + Micas	Bandas concentricas y botroidales, Intercrecimiento de F + Q, Relleno de cavidades (Q + Cal), Crosta superficial de cristales milimétricos de F	2, 127a, 127b		F(a)		He(13- 14 Ma)
A16(NL)	La Azul	Al	Caolin	Masa deleznable de color blanco		Q + Kao (DRXAn2)	Flúor		K-Ar
Az16	La Azul	Pr	2F(60%) + Q(40)	Intercrecimiento de F + Q, Masiva, Relleno de cavidades con Q y F, Reemplazamiento de Cb por F				O (Sil)	
Az17(NL)	La Azul	Se	Cc	Crecimiento radial y fibroso de Cc, Porosidad					
A17	La Azul	se	2F + Cb	Capas superficiales con cristales milimétricos de F, Reemplazamiento parcial de Cb por F			F(a,l)		H3 (31.6- 33.9 Ma)
Az18	La Azul	Pr	2F(60%) + Q(40%) + (Ox)	Intercrecimiento de F + Q, Masiva, Relleno de cavidades con Q y F					
A18(NL)	La Azul	Es	F + Q+ Cb + Arcilla	Material de escombrera					

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
Az19	La Azul	Pr	F(45-50%) + Q(40%) + Cc + Do + Cb	Masiva, Intercrecimiento de F + Q, Bandeado botroidal, Relleno de fracturas con Q y F, Silicificación	14a, 14b	Q + F + Ccc (DRX0489)		O (Sil), C y O (Carb)	
A19(NL)	La Azul	Se	F + Q+ Cb + Arcilla	Material de escombrera pobre en F		Cc + F + Q (DRX0489)			
Az20	La Azul	Pr	F(95%) + Cc (<5%) + Op + Ox	Crosta masiva de F, Estructuras de crecimiento en F, Relleno de fracturas con Op + Ox,	129		F(a,l)	IF	He (30.7 a 31.8 Ma)
A20	La Azul	Pr	2F(95%) + Ox + Op	Porosidad generada por disolución de F, Relleno de cavidades y grietas (F + Op + Ox), Texturas botroidales	48a, 48b, 49a, 49b, 63a, 63b, 64a, 64b, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 113, 135, 144		2F(l), F(a)	Rb/Sr y Sm/Nd	He (30.4 a 33.6 Ma)
Az21	La Azul	Pr	2F (55%) + Cb + Ba	Bandas ritmicas de Fnegra y Fblanca en contacto con Cb, Disolución, Bandas de crecimiento en F, Crosta de F+ Ba en la superficie	130, 105		2F(l), F(a)	Sr en Cb	He (21.2 - 41.6 Ma)
Az22(NL)	La Azul	Pr	Cc (100%)	Bandas ritmicas (pocos cm) de Cc negra y Cc blanca, Estructuras de crecimiento en Cc	9, 73, 75, 76, 77, 91, 96, 119	Cc (DRX0177,D RX0181)	Cc(l)	C y O (Carb)	
Az23	La Azul	Se	Q(65-70%) + Op + Ox+ Micas + (Cb)	Disolución de F (fantasmas), Nódulos de Op + Ox	60, 61, 98, 111, 114, 141	Q + F + Hall + micas (DRX0488)			
Az24(NL)	La Azul	Pr	F (90%) + Ox + Op	Botroidal y concentrica, Estructuras de crecimiento en F	94	F + matriz de Cc + (Q) (DRX0495)	F(a)		He (30.7 a 33.5 Ma)
Az25(NL)	La Azul	Se	F (97%) + (Ox) + (Op)	Crosta de F, Estructuras de crecimiento,(disolución), Relleno de pequeñas cavidades y fracturas (F + Op + Ox)	51		F(a,l)	Rb/Sr y Sm/Nd	He (5.6 a 8.9 Ma)
Az25b	La Azul	Pr	F + Q + Cal + Op + Ox	Relleno de cavidades, intercrecimiento de F + Silice					
Az26	La Azul	Se	F(60%) + Q(<10%) + Cb + Ca	Reemplazamiento de Cb por F, Brecha	25, 92, 125	F + Cc + Q (DRX0485)			

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
Az26-2	La Azul	Al	Q + Feld alterados + Bio + Minerales máficos alterados + F	Fluidal y porfirica, Roca volcánica alterada y mineralizada		Zeolitas (Heulandita) + Q + (F) (DRX0482)			
Az27	La Azul	Pr	F(65-70%) + Q + Op + Ox	Masiva, Intercrecimiento de grano fino de F + Q, Relleno de cavidades (Arcilla + Q) y vetillas tardías (F), Silicificación	116				
Az28(NL)	La Azul	Pr	2F + Q + Barita + Op + Ox + Arcilla	Relleno de cavidades, alteración considerable, silicificación		Q + Barita + F (DRX0493)			
Az29(NL)	La Azul	Pr	F(95%) + Arcilla + (Q)	Ritmita de f violácea					
Az30(NL)	La Azul	Se		Brecha					
Az31(NL)	La Azul	Se	??	Brecha alterada no mineralizada					
Az32(NL)	La Azul	Pr	F + (Q)	Porosa, relleno de cavidades, botroidal, intercrecimiento de grano fino de F + Q		F + Q (DRX0481)			
Az33(NL)	La Azul	Pr	F(30%) + Cc(65%) + (Q)	Bandeado irregular asociado al relleno de cavidades	84a, 84b	F + Q + Cc (DRX0480)			
Az34	La Azul	Pr	F(80-85%) + Q	Bandas ritmicas (F + Cb), Reemplazamiento de Cb por F, Disolución de F, Relleno de pequeñas cavidades	109a,109b, 109c, 109d			O (Sil)	
Az35	La Azul	Se	F(50%) + Q (35-40%) + (Ox) + Arcillas DRX	Porosidad asociada a disolución, Relleno de cavidades, Silicificación	123	Q + F + Hematites + Kao (DRX0484)		O (Sil)	
Az36b	La Azul	Al	Plag alterada + Biot alterada + Vidrio + Q + Hem	Roca volcánica porfirica, muy alterada	110a, 110b				
Az37(NL)	La Azul	Se	F(55%) + Q (40%) + (Ox) + arcillas DRX	Porosidad asociada a disolución, Relleno de cavidades, Silicificación					
Az38(NL)	La Azul	Se	F + Cb + Q + Arcilla	Brecha con clastos de Cb y matriz de Q + Arcilla					
Az39(NL)	La Azul	Pr	F + Arcilla	F masiva con cavidades orientadas rellenas de arcilla					
Az40	La Azul	Al	Q + Pla + Máficos + Vidrio + Op	Fluidal muy alterada					
Az41(NL)	La Azul	Pr	2F	Nódulo de F masiva					

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
Az42(NL)	La Azul	Pr	F(90%) + Op + Ox + Arcilla	F masiva con cavidades de disolución, Localmente bandas rítmicas poco definidas					
Az44	La Azul	Al	Q + San + Vidrio + Op + Ox	Roca volcánica fluidal y porfídrica alterada		Q + Sanidino (DRXAn3)			
Az45(NL)	La Azul	Se	F + Q + Arcilla	Relleno de cavidades (F + Arcilla), Botroidal,	143		F(a)		He(14-27 Ma)
Az46(NL)	La Azul	Al	Q+ Arcilla (Kao)	Masa deleznable de color blanco		Q + F + Hall (DRXAn4)			
Az47(NL)	La Azul	Se	F + Ox + Op	F masiva, Alteración					
Az48(NL)	La Azul	Se	2F + Cc	Relleno de cavidades (f + Cc)			F(l)		
Az49(NL)	La Azul	Pr	Ba + F + (Q)	Crecimiento fibroso y radial de Ba			F(l)		
Az50	La Azul	Al	Q + F + Op + Ox + Restos de Feld + Arcillas + Vidrio	Brecha con matriz caolínica y clastos de F	78a, 78b	Q + Kao (DRXAn4)		O (Sil)	
Az51	La Azul	Se	F(55%) + Q(40-50%) + (Op) + (Ox)	Brecha con matriz caolínica y clastos de F, Intercrecimiento de Q y F de grano fino, Silicificación	85			O (Sil)	
Az52	La Azul	Pr	2F	F masiva y F de grano fino cristalizada					
Az53-54a	La Azul	Se	F(75-80%) + Q + Op + Ox + restos de micas	Brecha, estructuras de crecimiento en los clastos de F.	1a, 1b, 18, 20a, 20b		2F(l)		
Az54	La Azul	Se	F	Nódulo con capas concéntricas de f de diferentes colores	117, 137		F(a)		He (5-6 Ma)
V1	La Azul	Rv	Pla + Q + Ol + Px + Vidrio	Vitrófiro con textura fluidal y porfídica				Fluor	K-Ar (31Ma)
Az80	La Azul	Pr	Cb + F	Reemplazamiento de Cb por F, Relleno de cavidades (F)					
Az81	La Azul	Se	Cb	Brecha con clastos y matriz de Cb					
Az82	La Azul	Pr	F + Q + (Cb) + Sericita + Op	Irregular, Relleno de cavidades					
Az83	La Azul	Al	Arcilla	Arcilla de alteración en el contacto de la F con la roca volcánica		Kao (DRX0180)	Arcilla(l)		
Az84	La Azul	Pr	F + Ox (Hem)	Botroidal, Masiva					

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
Az85	La Azul	Al	Q + Arcillas	Roca intrusiva alterada	59	Q + Kao (DRX0490)			
Az86	La Azul	Pr	Q + F + Ba	Relleno de cavidades					
Az87	La Azul	Pr	F + Ba + Ox	Irregular, botroidal					
Az88	La Azul	Al	Arcilla	Arcilla de alteración en el contacto de la F con la roca volcánica		F + Q + Kao (DRX0178)		Flúor	
Az89	La Azul	Pr	F	Irregular y Masiva.		F + Q + (Cc) (DRX0538)			
Az90	La Azul	Pr	2F + Q + Ox	Relleno de vetas y cavidades; Intercrecimiento de F + Q de grano fino.					
Az92a	La Azul	Pr	F + Q + Cal + Ox + Op	Brechoide, alteración considerable		Q + Kao + Hem (DRX0504)			
Az92	La Azul	Pr	Fl + Cc	Botroidal, estructuras de crecimiento en F	3a, 3b, 30, 50a, 50b, 62a, 62b, 74, 134			2F(a)	He (32.0 a 32.2 Ma Marrón, 32.6 a 37.2 Ma Violeta)
Az93	La Azul	Pr	Cb puro de la Fm Morelos	Masiva				Sr en Cb	Sr (Ma)
Tx100	La Azul	Pr	F + (Cb)	Relleno de cavidades, Reemplazamiento de Cb, Masiva					
Tx101	La Azul	Pr + Se	2F + (Cb)	Relleno de cavidades, Reemplazamiento de Cb, Masiva					
FITx1	Taxco	Pr	F pura en matriz de metálicos (Pirita + Galena)	Cristales bien formados, Masiva					
N	La Azul	Se	F	Masiva color violáceo y grano fino				F(a)	He (16.9 - 17.4 Ma)
N-1a y N1b)	La Azul	Se	F + (Op)	Capas superficiales con cristales milimétricos de F con inclusiones de minerales opacos.	79a, 79b			F(a)	He (16.9 - 17.6 Ma)
N2	La Azul	Pr	F + Q	Masiva de grano fino y color violáceo				F(a)	He (32.3 Ma)
N3	La Azul	Pr	F + (Q) + (Ba) + (Op)	Masiva e irregular de grano fino				F(a)	He (error)

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
N4b2	La Azul	Pr	F + (Ox)	Fluorita de grano muy fino y color azulado, Masiva					He (1.2 a 8 Ma)
N4b1	La Azul	Se	F+ (Op)	Capa superficial de cristales milimétricos de F amarilla con inclusiones de minerales opacos.			F(a)		He (17.4 - 17.8 Ma)
N5a	La Azul	Se	F	Capa externa de un nódulo de F con estructura concentrica y de grano fino			F(a)		He (11-14 Ma)
N5b	La Azul	Se	F +(Q) + (Cb)	Capa interna de un nódulo de F con estructura concentrica y de grano fino			F(a)		He (9- 9.4 Ma)
T1X	La Azul	Pr	3F(45%) + Q(10%) + Cb (40%) + (Op)	Reemplazamiento del Cb por F, Intercrecimiento de Q + F + Recristalización de Cb (puntos triples)	6, 7, 31, 32				
T1	La Azul	Pr	2F (60-80%) + Q (10%) + Ba + Op + Ox	Relleno de cavidades (ox + F), Nódulos de Cal, Bandeado mal definido	41, 42, 43a, 43b, 44, 80, 81, 82, 83		F(a.l)		He (36.6 Ma)
T2	La Azul	Pr	2F(35%) + Q (45%) + Op + (Ox) + Restos micaceos	Bandas irregulares ritmicas de F + Q, Relleno de cavidades orientadas según el bandeo con F,	23a, 23b, 33a, 33b, 108a, 108b			O (Sil)	
T3	La Azul	Pr+Se	2F (55%) + Q (30-35%) + Cc (10-15%)	Brecha con matrix de F + Cc, Reemplazamiento de Cb por F	5, 13, 65, 66, 87, 90, 118		2F(l), F(a)	IF	He (29.9 - 31.4 Ma)
T4	La Azul	Pr	F(<20%) + Cc (75-80%) + Ba	Textura bandeada, Reemplazamiento de Cb por F, Recristalización de Cb (puntos triples)	16a, 16b, 16c, 16d, 95a, 95b			C y O (Carb)	
T5	La Azul (NL)	Pr	Cb + Cc + F	Bandas de Cb + F + Cc, Reemplazamiento				C y O (Carb)	
T6	La Azul	Pr	3F(35%) + Cb (60%) + Q(5%) + Op + Ox	Bandeado, Reemplazamiento del Cb por F, Recristalización de cb (puntos triples)		102		Cc(l)	C y O (Carb), IF
T7	La Azul	Pr	3F(20-25%) + Cb y Cc (65%) + Q(<10%) + Op + Ox	Bandeado irregular, Reemplazamiento del Cb por F, Relleno de cavidades y pequeñas fracturas, Localmente textura brechoide	93a, 93b			Cc(l), F(l)	C y O (Carb), IF

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
T8	La Azul	Pr	F(90%) + Q(<10%) + (Op)	Reemplazamiento del Cb por F, Bandedado irregular					
T9	La Azul	Pr	2F(65%)+Cc(30-35%) + (Op)	Relleno de cavidades, Reemplazamiento del Cb por F, Recristalización de cb (puntos triples)	88, 101	Fl(l)			
T10	La Azul	Pr	2F(40%) + Q(30-35%) + Cb (20-25%) + (Op)	Reemplazamiento del Cb por F, Relleno de cavidades	46a, 46b				
T11	La Azul	Pr	3F(<40%)+Q(30-35%) + Cb (25%) + (Op) + Ox	Reemplazamiento del Cb por F, Silicificación, Relleno de cavidades, Pseudobrecha con clastos grandes de F y Cb, Relleno de cavidades, Nódulos de Cal					
T12	La Azul		F + Q + (Cb) + Ser	Brecha con clastos pequeños y poco abundantes de F y matriz arcillosa		Q + F + Kao + Mica (DRX0491)			
T13	La Azul	Se	2F(15%) + Q5-10%) + Cb (75%) + (Op) + (Ox)	Brecha con clastos grandes de Cb y matriz arcillosa de color rojizo, Reemplazamiento del Cb por F					
T14	La Azul	Se	2F(%) + Q(5-10%) + Cb (65%) + (Op) + (Ox)	Brecha irregular con clastos de F y Cb (grandes y conservando el bandedado original) cimentados por Cc blanca, Reemplazamiento del cb por F, Intercrecimiento de F + Q	12, 28a, 28b, 35a, 35b			C y O (Carb)	
T15	La Azul	Pr	3F (25%) + Q(60-65%) + Ba + (Op) + (Ox) + Micas y Arcillas	Relleno de cavidades (arcillas, Ox), Silicificación, Brecha con clastos de Q + F y matriz de sílice (blastonita), Alteración importante	4, 121				
T16	La Azul	Pr	3F (15-20%) + Q(5%) + Cb(70-75%) + Ba + (Op)	Reemplazamiento del cb por F, Intercrecimiento de F + Q, Relleno de vetas					
T17	La Azul	Pr	2F(40%) + Q(35%) + Cb(20%) + Ba + (Op)	Brecha, Reemplazamiento del Cb por F, Nódulos de calcedonia, Relleno de cavidades (Cc; F)	28				

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
T30	La Azul	Pr	2F(10%) + Cb(80%) + Op + (Q)	Bandeado irregular, Reemplazamiento del Cb por F, Estructuras de crecimiento en Cc	8a, 8b				
T31		Pr	2F+ Cb + Op + (Q)	Bandeado irregular de Cb, Relleno de cavidades y fracturas (F, Cc oscura)					
T32	La Azul	Pr	F(60-65%) + Cb(20%)+ Q(5%)+ Ba + Dol + Op	Bandeado de F + Cb oscuro, Reemplazamiento del cb por F, Relleno de vetas con Cc blanca	10a, 10b				
T33	La Azul	Pr	2F(65-70%) + Cb(20%)+ Q(<5%)+ Ba + Op + Ox	Bandeado de F + Cb, Reemplazamiento del Cb por F, Intercrecimiento de F + Q	11, 45a, 45b, 132a, 132b			IF	
T34	La Azul	Pr	2F(60%) + Cb(20%)+ Q(<5%)+ Ba + Op + Ox	Bandeado de F + Cb, Reemplazamiento del cb por F	40			C y O (Carb)	
T35?	La Azul	Se		Nódulo de 1cm de radio, En el interior Brecha con clastos de de F + Cb					
T36	La Azul	Se	F + Q + Ox + Arcillas	Brecha defeznable con clastos de Cb y matriz arcillosa					
T37	La Azul	Pr	Fl + Q + Cc	Fl masiva y botroidal, Relleno de cavidades (Cc), Reemplazamiento del Cb, Localmente aspecto brechoide					
T38	La Azul	Pr	3F(35%) + Q(60%)+ Ba + (Op) + (Caolin)	Botroidal, Localmente Brechoide, Relleno de cavidades, Reemplazamiento del Cb por F, Disolución de F (porosidad)	38, 39a, 39b	Q + F + Ba (DRX0506)			
T39	La Azul	Se	Q + Cc + (Caolin) + Micas	Fl masiva, Relleno de cavidades, Brecha con clastos pequeños e irregulares y matriz arcillosa		Q + Kao + Barita (DRX0507)			
T40	La Azul	All	Cb + Q	Carbonato silicificado					
T41	La Azul	Se	Q + F + arcillas	Brecha alterada de la zona de argilitización		Q + Kao (DRX0508)			
T42	La Azul	Se	F + Cb + Q	Brecha con clastos de F en la parte superior y bandas de Cc, F y Cb en la parte inferior					

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
T44	La Azul	Pr	F + Q + Cc	F sacaroide de grano fino, Relleno de cavidades (Cc)					
T45	La Azul	Pr	Cb + F + (Q)	Brechoide	45a, 45b				
T46	La Azul	Se		Porosidad secundaria por disolución, textura sacaroide, Intercrecimiento de F + Q, Bandeado muy tenue, Cavidades con Cc y caolin					
T47	La Azul	Al	Q(60%)+ Cb + (Op) + (Ox) + Ser	Brechoide, Roca muy alterada y porosa de color blanco y grano fino	86	Q + Kao (DRX0509)			
T48	La Azul	Pr	2F + Cc + Cb	F sacaroide, Relleno de cavidades (Cc)					
T49	La Azul	Pr	F (80-85) + Cb (10%)	Bandeado de Cc, F y Cb, Relleno de cavidades	22a, 22b, 122				
T50	La Azul	Pr	Cc + F	Recristalización de Cb					
T51	La Azul	Pr	F + Cc + Cb	Bandeado ciclico de Cb, Cc y F, Relleno de cavidades					
T52	La Azul	Pr	Cb + Cc	Bandeado y relleno de cavidades		Q + F + CC (DRX0505)	Cc(l)		
T53	La Azul	Pr	Cc (Blanca y oscura) + F	Bandeado, Relleno de cavidades					
T54	La Azul	Pr	F (75-80%) +Cc + Cb +Ba + Op	Reemplazamiento de F, Bandeado, Relleno de cavidades (Cc)					
T55	La Azul	Se	Cb + (F)	Brecha con clastos angulosos de Cb y matriz arcillosa de color rojizo.					
T56	La Azul	Se	Cb + F+ Arcillas + (Q)	Brecha mineralizada con clastos de Cb y F y matriz blanco-anaranjado		F + Cc+ Q (DRX0512)			
T57	La Azul	Pr	Cb + Ox + Arcillas	Relleno de cavidades (Cc) y vetas (Ox + Arcilla)					
T58	La Azul	Pr	Cb + Cc + (F) + Arcillas (ser??) DRX	Masiva, localmente aspecto brechoide.					
T59	La Azul	Pr	F + Cb + Cc	Brecha, Bandeado mal definido de F + Cb, Relleno de cavidades con F + Cc					
T60	La Azul	Pr	CC + Cb + F	Bandeamiento asociado al relleno de cavidades (Cc blanca)		52			

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
T61	La Azul	Pr+Se	F + Cb + Cc + (Arcillas)	Brecha, Bandeado de F + Cb en la parte inferior de la muestra, Relleno de cavidades (Cc) y vetas (material de alteración)	53				
T62, T63, T64	La Azul	Pr	F + Cb + Cc+ Arcillas + Ox	Bandeado irregular	19a, 19b, 21a, 21b, 54, 55, 56, 57	Q + F (DRX0513)			
T65	La Azul	Se	Cb + Arcillas	Brecha con clastos grandes e irregulares de carbonato oscuro y matriz de Cb + arcillas, Cavidades con Cc blanca					
T67	La Azul	Se	Cb + F + Cc	Brecha con clastos de F y matriz de Cb, Relleno de cavidades (F + Cc), Bandea do de Cc de diferente color y con estructuras de crecimiento					
T69	La Azul	Al	Q + Kao	Roca alterada deleznable		Q + Kao (DRX0510)			
T70	La Azul	Se	F + ?	Brecha con clastos irregulares de Cb y matriz arenosa de color rojizo.					
T71	La Azul	Al	Q + Kao + (F)	Roca volcánica muy alterada					
T72	La Azul	Br	F + (Q) + Kao	Brecha con matriz caolinítica y clastos de F, Muy alterada					
T73	La Azul	Pr+Se	F + Q + Arcilla	Irregular, Localmente brecha con clastos de F y matriz de Q + Arcilla, Relleno de cavidades (F + Arcilla)					
T74	La Azul	Pr	2F + Cc + Ba	Masiva, Irregular, Relleno de cavidades (F + Arcillas)					
T75	La Azul	Pr	F + Arcillas	F masiva, Relleno de cavidades (arcillas), Irregular y sacaroide					
T76	La Azul	Pr	F + Cc + (Op)	F masiva, Bandeado mal definido, Relleno de cavidades (F + Cc),					
T77	La Azul	Pr	F + Cc + (Op)	F masiva, Relleno de cavidades (F + Cc), Aspecto sacaroide					

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
T78	La Azul	Pr	F	Botroidal, Bandeado mal definido, Relleno de cavidades (F + Cc)					
T79	La Azul	Pr	F+ Cb + Arcillas	F masiva y bandeado irregular, Relleno de cavidades, Aspecto sacaroide					
LT1	Los Tréboles	Al	Q + 2F + Arcilla (kaolinita) + Cc + Ox	Brecha alterada, Relleno de cavidades	120	Q + Feds (sanidino) + F + Kao (DRX0291)	F(l)		
Ga1	El Gavilán	Se	Q + Cc + F + Op	Disolución y relleno de cavidades, Silicificación	34	Q + Cc (DRX0487)			
Ga2	El Gavilán	Se	Cb + F + Q + Op + Restos de micas	Disolución, Bandeado irregular asociado al relleno de cavidades (Cc)		Q + Cc (DRX0492)			
Ga3	El Gavilán	Se	Q + Cc + (F)	Disolución, Bandeado irregular asociado al relleno de cavidades (Cc)					
Ga4	El Gavilán	Al	Q + Fds + Op + Ox	Roca volcánica alterada					
Ga5a	El Gavilán	Se	Cc	Disolución					
Ga5b	El Gavilán	Se	F + Arcilla	Nódulo arcilloso en la parte externa y con FI masiva en el interior			F(l)		
Ga5c	El Gavilán	Se	Q + F	Nodulo irregular, Relleno de pequeñas cavidades		Q + F + Cb (DRX0503)	F(l)		
Ga5d	El Gavilán	Se	F	Irregular, Porosidad secundaria por disolución			F(l)		
Ga5e	El Gavilán	Al	Q + Mos??	Roca volcánica mineralizada, Brechoide e irregular					
Ga5i	El Gavilán	Se	Q + Cb + F	Silicificación, relleno de cavidades	142				
Ba1	Don Baldomero	Se	Cc + (F) + Ox	Concreciones y crostas de Cc blanca, Porosidad asociada a disolución y relleno de cavidades		Cc (DRX0494)			
Ba2	Don Baldomero	Se	2F + Ox	Disolución, Relleno de cavidades			F(l)		
Ba3	Don Baldomero	Se	Similar a Ba2	Disolución, Relleno de cavidades					

Muestra	Localidad	Tipo	Paragénesis	Texturas	Fotografías	DRX	REE	Análisis	Edad
Za 1	Zacualpan	Pr	F pura	Estructuras de crecimiento en FI			F(a,l)		He (error)
Za2	Zacualpan	Pr	F pura	Estructuras de crecimiento en FI	37		F(a,l)		He (error)
Za3	Zacualpan	Pr		Roca metamórfica en fácies esquistó verde	106				
Za4	Zacualpan	Pr	Cc	Calcita hidrotermal de color blanco con crecimiento concéntrico y botroidal con restos del encajante metamórfico					
Za5	Zacualpan	Pr		Brecha con clastos de encajante metamórfico, pobremente mineralizada					
Za6	Zacualpan	Pr		Brecha con clastos de encajante metamórfico, pobremente mineralizada					
Za7	Zacualpan	Pr		Brecha con clastos de encajante metamórfico, pobremente mineralizada	107				
Taxco SS	Taxco		Q, Fds, Micas	Parte arenosa del esquistó Taxco			Q + Fds + Mos DRX0526		
G5-89	Taxco		Q, Fds, Micas	Tuff de la Fm Esquistó Taxco			Q + Mos + Fds DRX524		
933aTxShale	Taxco		Q, Micas, Arcillas	Esquistó de la Fm esquistó Taxco			Q + Clo+ ILL+Cc DRX0523		
Tuff Taxco	Taxco		Q, Fds, Clinocloro, Mica	Tuff de la Fm Esquistó Taxco			Fds+Q+Clo+ Mos DRX0525		

ANEXO B2. Análisis mineralógico mediante Difracción de Rayos X

MUESTRA	TIPO DE MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS
Az11	Cuerpo principal de la mineralización <i>La Azul</i>	Fluorita Cuarzo
A12*	Roca deleznable de aspecto volcánico pero muy alterada. Próxima al tiro principal de la mineralización <i>La Azul</i> .	Cuarzo Caolinita Trazas de micas Trazas de arcilla
A16	Material blanco muy deleznable. Próxima al tiro principal de la mineralización <i>La Azul</i> .	Cuarzo Caolinita
Az44*	Roca volcánica no afectada por los fluidos asociados a la mineralización <i>La Azul</i> .	Cuarzo Sanidino
Az46*	Roca sedimentaria muy heterogénea afectada por los fluidos asociados a la mineralización <i>La Azul</i> .	Cuarzo Fluorita Halloysita
Az50*	Roca volcánica muy afectada por los fluidos asociados a la mineralización <i>La Azul</i> .	Cuarzo Caolinita
Az83	Arcillas de color rojizo-ocre asociadas a la alteración hidrotermal de la roca volcánica de la mineralización <i>La Azul</i> .	Caolinita
Az22bl, Az22ng	Bandas alternas de carbonato blanco y negro de <i>La Azul</i> .	Calcita
Az88	Cuerpo principal de la mineralización <i>La Azul</i> . Asociado al reemplazo del carbonato de la Fm Morelos.	Fluorita Cuarzo Caolinita
Az87	Cuerpo mineralizado en el contacto por falla de la roca volcánica y el carbonato.	Fluorita Hematita
AzMaBr	Matriz blanca de grano muy fino de una brecha hidrotermal (Az26) con clastos de fluorita violácea de la mina <i>La Azul</i> .	Cuarzo Fluorita Caolinita
Az9	Nódulo centimétrico de color verde con restos de minerales de color blanco.	Calcita Cuarzo Caolinita
Az19	Contacto entre el carbonato de la Formación Morelos y el cuerpo mineralizado.	Cuarzo Fluorita Calcita
Az23	Muestra de superficie en que se observan evidentes procesos de disolución de fluorita.	Cuarzo Calcita
Az24 Matriz	Fluorita masiva con textura coloidal y matriz de color muy variable.	Calcita
Az26	Cuerpo de la mineralización. Brecha silicificada con clastos y matriz de carbonato y fluorita.	Calcita Cuarzo Fluorita
Az26-2	Roca volcánica alterada y mineralizada.	Cuarzo Zeolitas Fluorita
Az28	Muestra de superficie tomada cerca del tiro principal de la mineralización. La fluorita se encuentra únicamente en la superficie.	Cuarzo Barita
Az32	Mineralización. Roca de grano fino muy densa y color blanquecino.	Fluorita
Az33	Mineralización superficial.	Fluorita Calcita Cuarzo
Az35	Mineralización. Roca con mucha porosidad generada por disolución y muchos óxidos.	Cuarzo Hematita Fluorita
Az85	Roca ígnea alterada asociada al contacto fallado.	Cuarzo Caolinita
Az92x	Cuerpo masivo de fluorita rica en U.	Fluorita Cuarzo Caolinita Hematita
C7-42	Brecha de roca volcánica alterada.	Calcita Cuarzo Zeolitas

Muestras de superficie de la mina La Azul. Los minerales se listan en orden decreciente de abundancias. Se indican con un asterisco () las muestras que se han analizado por fluorescencia.*

MUESTRA	TIPO DE MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS
T12	Brecha mineralizada	Cuarzo Fluorita Micas Arcilla
T38	Roca brechoide mineralizada	Cuarzo Fluorita Barita
T39	Brecha mineralizada	Cuarzo Caolinita Barita
T41	Brecha muy alterada	Cuarzo Caolinita
T47	Roca brechoide no mineralizada	Cuarzo Caolinita
T52	Roca asociada a la mineralización.	Cuarzo Caolinita Calcita
T56	Brecha mineralizada	Fluorita Cuarzo Calcita
T62	Mineralización	Fluorita Cuarzo
T69	Roca volcánica o sedimentaria muy alterada	Cuarzo Caolinita

Muestras procedentes de núcleos de barrenación de la mina La Azul.

MUESTRA	TIPO DE MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS
Za4	Mineralización	Cuarzo Fluorita
Za*	Mineralización	Cuarzo Fluorita

Muestras de las mineralizaciones del distrito minero de Zacualpan.

MUESTRA	TIPO DE MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS
LTV-Rv	Roca volcánica mineralizada de la mina <i>Los Tréboles</i> .	Cuarzo Feldespatos (sanidino) Fluorita
Ga1	Mineralización <i>El Gavilán</i> .	Cuarzo Calcita
Ga2	Mineralización <i>El Gavilán</i> .	Cuarzo Calcita
Ga5c	Mineralización <i>El Gavilán</i> .	Cuarzo Fluorita Arcilla
Ba1	Mineralización <i>El Gavilán</i> .	Calcita
Ba2	Mineralización <i>El Gavilán</i> .	Cuarzo Fluorita

Muestras de diferentes mineralizaciones de fluorita del distrito minero de Taxco.

MUESTRA	TIPO DE MUESTRA	FASES IDENTIFICADAS
Taxco SS	Parte arenosa de la Fm. Esquisto Taxco	Cuarzo Feldespatos
G-589	Tuff de la Fm. Esquisto Taxco	Cuarzo Feldespatos Mica
933a-Tx	Componente con esquisto de la Fm Esquisto Taxco	Cuarzo Calcita Micas Arcillas
934tuff	Tuff de la Fm. Esquisto Taxco	Cuarzo Feldespatos Clinocloro Mica

Muestras de las rocas metamórficas del distrito de Taxco

ANEXO B3. Análisis de lantánidos y elementos traza de las mineralizaciones de fluorita de los distritos de Taxco y Zacualpan mediante ICP-MS

I) Laboratorio ACTLABS

Muestra Mineral	A15v FI	Az17bl FI	Az20v FI	Az21 FI	Az24n FI	Az2V FI	Az45bl FI	Az54v FI	Az5v FI	Az7bl FI
V	9	< 5	< 5	8	< 5	9	< 5	44	14	< 5
Cr	< 20	< 20	< 20	275	< 20	< 20	< 20	33.11	< 20	< 20
Co	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ni	32	< 20	< 20	834	26	38	22	41	36	21
Cu	31.6	20.6	20.2	37.1	28.0	44.2	23.8	25.7	37.8	22.1
Zn	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	37.29	< 30	< 30
Ga	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1.05	< 1
Ge	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
As	6	301	< 5	< 5	160	56	49	12	25	6.12
Rb	1.05	< 1	< 1	1.13	1.48	1.89	< 1	5.67	2.01	2.47
Sr	31.3	81.4	214.3	327.7	511.1	86.9	77.7	62.4	146.9	379.2
Y	1.89	2.01	1.50	1.21	8.21	< 0.5	29.92	5.29	1.43	0.94
Zr	3.15	1.41	7.42	2.61	1.55	4.16	2.70	5.42	8.70	2.12
Nb	1.09	0.87	4.18	0.75	1.50	0.99	0.93	0.39	4.92	0.41
Mo	< 2	< 2	< 2	4.26	2.60	< 2	< 2	44.12	4.05	< 2
Ag	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0.63	< 0.5	< 0.5
In	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Sn	9.00	< 1	< 1	< 1	3.49	8.62	< 1	< 1	7.75	< 1
Sb	1.52	1.00	0.93	0.40	< 0.2	1.22	69.46	10.01	2.14	0.44
Cs	0.43	< 0.1	0.39	0.64	0.94	0.76	< 0.1	1.57	0.51	0.82
Ba	7.5	8.0	4.8	4.8	5.0	21.5	6.4	18.9	17.5	8.8
La	1.10	0.46	0.64	1.77	2.53	0.35	4.72	2.67	0.70	0.62
Ce	2.27	0.78	1.13	3.02	5.07	0.62	11.58	4.81	1.30	1.06
Pr	0.30	0.11	0.15	0.32	0.58	0.08	1.70	0.65	0.16	0.12
Nd	1.39	0.53	0.64	1.24	2.59	0.31	8.72	2.92	0.65	0.52
Sm	0.37	0.12	0.13	0.21	0.68	0.05	2.53	0.73	0.16	0.11
Eu	0.10	0.04	0.04	0.04	0.11	0.02	0.86	0.19	0.03	0.02
Gd	0.38	0.16	0.17	0.19	0.73	0.07	3.38	0.78	0.17	0.11
Tb	0.07	0.03	0.03	0.03	0.13	0.01	0.61	0.13	0.03	0.02
Dy	0.37	0.21	0.19	0.18	0.77	0.07	3.52	0.76	0.19	0.14
Ho	0.08	0.04	0.04	0.04	0.15	0.01	0.64	0.15	0.04	0.03
Er	0.23	0.12	0.11	0.11	0.41	0.04	1.56	0.40	0.12	0.07
Tm	0.04	0.01	0.02	0.02	0.06	0.01	0.19	0.05	0.02	0.01
Yb	0.24	0.08	0.10	0.10	0.35	0.04	0.97	0.32	0.09	0.05
Lu	0.04	0.01	0.02	0.01	0.05	0.01	0.13	0.05	0.01	0.01
Hf	0.12	< 0.1	0.33	< 0.1	0.10	0.12	0.12	0.14	0.44	< 0.1
Ta	0.90	1.44	0.58	0.62	0.73	1.32	1.13	0.57	0.60	0.75
W	0.78	1.15	1.04	7.02	15.88	0.54	43.63	< 0.05	2.43	5.11
Tl	0.12	< 0.05	< 0.05	0.08	< 0.05	0.19	< 0.05	3.28	0.23	0.06
Pb	< 5	7.06	9.72	8.49	< 5	< 5	49.04	8.41	< 5	< 5
Bi	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Th	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.09	0.15	0.22	0.10	< 0.05
U	2.57	2.01	20.97	2.11	7.56	4.02	1.62	28.15	3.63	3.60

Muestra Mineral	A15v FI	Az17bl FI	Az20v FI	Az21 FI	Az24n FI	Az2V FI	Az45bl FI	Az54v FI	Az5v FI	Az7bl FI
Suma REE	6.95	2.70	3.40	7.30	14.22	1.67	41.11	14.59	3.68	2.90
La	4.63	1.96	2.69	7.47	10.68	1.48	19.91	11.29	2.94	2.61
Ce	3.70	1.28	1.85	4.94	8.28	1.01	18.93	7.85	2.12	1.74
Pr	3.17	1.16	1.56	3.40	6.15	0.80	17.90	6.80	1.65	1.27
Nd	2.97	1.13	1.36	2.65	5.54	0.67	18.68	6.26	1.40	1.11
Sm	2.43	0.78	0.82	1.36	4.42	0.35	16.56	4.74	1.07	0.74
Eu	1.66	0.64	0.75	0.74	1.85	0.27	14.79	3.19	0.55	0.42
Gd	1.87	0.79	0.82	0.93	3.54	0.32	16.46	3.80	0.84	0.53
Tb	1.74	0.86	0.83	0.87	3.51	0.30	16.20	3.39	0.87	0.60
Dy	1.44	0.82	0.76	0.72	3.04	0.27	13.87	2.98	0.76	0.57
Ho	1.34	0.73	0.73	0.73	2.68	0.24	11.27	2.64	0.71	0.49
Er	1.37	0.71	0.69	0.66	2.49	0.23	9.43	2.39	0.71	0.44
Tm	1.41	0.56	0.66	0.63	2.38	0.24	7.36	2.15	0.67	0.44
Yb	1.39	0.45	0.57	0.60	2.09	0.24	5.68	1.89	0.55	0.28
Lu	1.46	0.43	0.63	0.54	1.99	0.26	5.16	1.84	0.58	0.31
La/Ho	14.5	11.2	15.5	42.6	16.7	25.3	7.4	17.9	17.3	22.3
Y/Ho	24.9	48.6	36.4	29.1	54.2		46.9	35.4	35.5	34.0
Zr/Hf	26.2		22.7		15.0	33.5	22.8	37.9	19.7	
Y/Ho	24.9	48.6	36.4	29.1	54.2		46.9	35.4	35.5	34.0
LREE	5.42	2.00	2.68	6.57	11.45	1.41	29.26	11.77	2.97	2.43
HREE	1.43	0.66	0.68	0.69	2.66	0.25	10.99	2.63	0.68	0.44
Tb/La	0.38	0.44	0.31	0.12	0.33	0.20	0.81	0.30	0.30	0.23
Eu /Eu*	0.77	0.81	0.91	0.65	0.47	0.81	0.90	0.75	0.58	0.65
Ce/Ce*	0.95	0.82	0.87	0.91	0.98	0.88	1.00	0.87	0.92	0.90
Yb/Eu	0.84	0.71	0.76	0.81	1.12	0.88	0.38	0.59	1.00	0.67
La/Lu	3.16	4.56	4.23	13.87	5.36	5.65	3.86	6.12	5.05	8.52
La/Yb	3.34	4.36	4.72	12.49	5.12	6.20	3.50	5.97	5.32	9.34
Tb/Yb	1.26	1.92	1.46	1.46	1.68	1.26	2.85	1.79	1.58	2.15
La /Sm	1.91	2.51	3.27	5.50	2.42	4.19	1.20	2.38	2.75	3.54
La/Tb	2.66	2.27	3.23	8.55	3.04	4.93	1.23	3.33	3.37	4.35
LREE/HREE	3.80	3.02	3.96	9.53	4.31	5.65	2.66	4.47	4.36	5.49
Suma LaCeNd	68.38	65.60	70.76	82.69	71.68	76.40	60.87	71.28	71.94	75.85
Möller Tb/La	0.05	0.06	0.04	0.02	0.05	0.03	0.11	0.04	0.04	0.03
Möller Tb/Ca	3.2E-8	1.6E-8	1.5E-8	1.6E-8	6.5E-8	5.5E-9	3.0E-7	6.2E-8	1.6E-8	1.1E-8
Sm/Nd	0.82	0.69	0.60	0.51	0.80	0.53	0.89	0.76	0.77	0.66

Muestra Mineral	Az92m FI	Az92v FI	Cuevgr FI	Cuevm FI	N1Bv FI	N2v FI	N3v FI	N4B1v FI	N4B2 FI	N5A FI
V	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	10	18	7	5	57
Cr	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	20.95	< 20	< 20	< 20
Co	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ni	28	31	41	43	21	26	60	46	< 20	24
Cu	88.3	36.1	35.4	35.8	19.7	21.0	25.0	22.1	16.0	22.6
Zn	< 30	104	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30
Ga	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1.37	< 1	< 1	2.02
Ge	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
As	505	286	476	465	447	55	17	465	10	23
Rb	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	1.45	7.92	< 1	< 1	5.85
Sr	956.0	409.0	804.6	607.7	79.6	106.9	57.1	88.3	105.5	90.6
Y	< 0.5	2.94	< 0.5	12.41	27.94	2.13	3.93	25.24	8.12	11.31
Zr	1.15	2.47	1.19	1.27	1.20	3.43	4.90	2.57	1.76	5.45
Nb	0.89	0.93	0.77	0.47	0.76	0.41	0.37	0.40	1.28	0.43
Mo	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	2.25	< 2	16.03
Ag	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	2.41	< 0.5	< 0.5	1.87	< 0.5
In	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Sn	5.33	8.50	4.25	7.09	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Sb	< 0.2	1.34	< 0.2	< 0.2	94.60	6.02	2.38	56.08	3.02	8.82
Cs	0.35	0.16	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.39	3.45	< 0.1	0.13	1.73
Ba	5.8	8.5	< 3	151.6	3.1	10.8	6.4	3.7	1,050	29.2
La	0.14	1.09	0.05	52.02	4.40	1.52	2.25	4.59	4.99	2.76
Ce	0.30	2.36	0.10	75.47	10.77	1.28	4.42	10.95	10.77	2.81
Pr	0.04	0.30	0.01	6.24	1.54	0.31	0.61	1.62	1.31	0.64
Nd	0.14	1.29	< 0.05	21.99	7.87	1.28	2.68	8.18	5.64	2.92
Sm	0.05	0.26	0.01	3.19	2.34	0.26	0.58	2.39	0.95	0.68
Eu	0.01	0.07	< 0.01	0.28	0.79	0.07	0.18	0.80	0.22	0.17
Gd	0.03	0.32	< 0.01	2.50	3.17	0.33	0.63	3.01	0.97	0.96
Tb	< 0.01	0.06	< 0.01	0.37	0.58	0.06	0.11	0.58	0.14	0.17
Dy	0.04	0.33	< 0.01	1.95	3.32	0.30	0.59	3.24	0.78	1.09
Ho	< 0.01	0.06	< 0.01	0.38	0.61	0.06	0.12	0.59	0.15	0.25
Er	0.02	0.14	< 0.01	1.08	1.47	0.16	0.28	1.38	0.37	0.73
Tm	< 0.01	0.02	< 0.01	0.14	0.18	0.02	0.04	0.18	0.04	0.11
Yb	0.02	0.08	< 0.01	0.72	0.93	0.12	0.20	0.93	0.23	0.61
Lu	0.00	0.01	< 0.01	0.08	0.12	0.02	0.03	0.11	0.03	0.09
Hf	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.12	0.13	0.12	0.16
Ta	1.08	1.22	1.37	1.20	1.08	0.75	0.58	0.87	0.96	0.61
W	1.87	0.73	3.41	22.54	33.30	0.75	< 0.05	22.40	< 0.05	1.41
Tl	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.19	0.53	0.06	0.13	1.06
Pb	< 5	< 5	< 5	< 5	56.45	< 5	< 5	29.70	8.33	8.38
Bi	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Th	< 0.05	0.06	< 0.05	3.26	0.14	0.09	0.15	0.10	0.06	0.23
U	94.43	51.50	4.05	25.70	1.54	25.31	1.27	1.54	1.30	11.57

Muestra Mineral	Az92m FI	Az92v FI	Cuevgr FI	Cuevm FI	N1Bv FI	N2v FI	N3v FI	N4B1v FI	N4B2 FI	N5A FI
Suma REE	0.80	6.39	0.17	166.39	38.09	5.79	12.71	38.54	26.59	13.99
La	0.61	4.60	0.21	219.49	18.55	6.43	9.51	19.36	21.06	11.65
Ce	0.50	3.86	0.16	123.31	17.60	2.09	7.22	17.89	17.60	4.59
Pr	0.39	3.11	0.11	65.64	16.26	3.27	6.43	17.02	13.77	6.71
Nd	0.31	2.76		47.09	16.85	2.73	5.73	17.51	12.08	6.26
Sm	0.30	1.71	0.07	20.83	15.30	1.73	3.78	15.60	6.19	4.47
Eu	0.14	1.16		4.81	13.61	1.15	3.11	13.85	3.71	2.91
Gd	0.16	1.58		12.15	15.43	1.61	3.07	14.64	4.73	4.66
Tb		1.65		9.83	15.56	1.49	2.93	15.49	3.86	4.44
Dy	0.16	1.30		7.69	13.06	1.18	2.31	12.77	3.06	4.28
Ho		1.07		6.71	10.72	1.00	2.05	10.38	2.70	4.44
Er	0.13	0.82		6.51	8.87	0.99	1.71	8.32	2.25	4.42
Tm		0.65		5.41	6.98	0.87	1.41	6.91	1.73	4.30
Yb	0.12	0.48		4.22	5.49	0.69	1.18	5.48	1.37	3.61
Lu	0.11	0.38		3.16	4.65	0.66	1.20	4.46	1.10	3.49
La/Ho		18.0		136.9	7.2	26.8	19.4	7.8	32.6	11.0
Y/Ho		48.4		32.7	46.1	37.5	33.9	43.0	53.1	45.0
Zr/Hf							40.0	20.1	14.7	33.4
Y/Ho		48.4		32.7	46.1	37.5	33.9	43.0	53.1	45.0
LREE	0.67	5.30	0.17	158.90	26.92	4.66	10.54	27.72	23.65	9.82
HREE	0.12	1.02	0.00	7.21	10.37	1.06	1.99	10.02	2.72	4.01
Tb/La	0.00	0.36	0.00	0.04	0.84	0.23	0.31	0.80	0.18	0.38
Eu /Eu*	0.64	0.71	0.00	0.29	0.89	0.69	0.91	0.92	0.68	0.64
Ce/Ce*	0.99	1.00	0.96	0.86	1.01	0.43	0.91	0.98	1.01	0.50
Yb/Eu	0.80	0.41		0.88	0.40	0.60	0.38	0.40	0.37	1.24
La/Lu	5.45	12.26		69.43	3.99	9.69	7.91	4.34	19.17	3.34
La/Yb	5.26	9.64		52.04	3.38	9.33	8.06	3.53	15.37	3.22
Tb/Yb	0.00	3.46		2.33	2.83	2.16	2.48	2.83	2.82	1.23
La /Sm	2.06	2.69	2.97	10.54	1.21	3.71	2.52	1.24	3.40	2.61
La/Tb		2.79		22.33	1.19	4.32	3.25	1.25	5.46	2.62
LREE/HREE	5.71	5.19		22.04	2.60	4.38	5.29	2.77	8.69	2.45
Suma LaCeNd	73.90	74.24		89.84	60.49	70.53	73.55	61.54	80.48	60.71
Möller Tb/La		0.05		0.01	0.12	0.03	0.04	0.11	0.03	0.05
Möller Tb/Ca		3.0E-8		1.8E-7	2.9E-7	2.7E-8	5.4E-8	2.8E-7	7.1E-8	8.2E-8
Sm/Nd	0.96	0.62		0.44	0.91	0.63	0.66	0.89	0.51	0.71

Muestra Mineral	Nv FI	T1v FI	T3v FI	Za1bl FI	Za2Bl FI
V	38	< 5	7	< 5	< 5
Cr	28	1,230	< 20	< 20	< 20
Co	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ni	26	2,290	28	< 20	< 20
Cu	19.4	30.9	18.4	15.1	15.8
Zn	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30
Ga	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ge	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
As	14	9.47	13	< 5	< 5
Rb	5.20	1.12	1.55	< 1	< 1
Sr	46.9	224.6	380.2	70.9	359.2
Y	6.63	1.51	9.21	18.87	269.81
Zr	5.44	1.73	2.11	1.32	2.45
Nb	0.32	9.28	0.37	1.04	0.87
Mo	37.07	7.73	< 2	< 2	< 2
Ag	0.55	< 0.5	0.52	< 0.5	< 0.5
In	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Sn	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Sb	9.84	3.50	0.68	< 0.2	0.22
Cs	1.52	0.57	1.09	< 0.1	< 0.1
Ba	16.9	10.8	9.4	14.5	4,140
La	3.27	0.42	0.78	6.75	2.18
Ce	5.80	0.85	-1.67	14.04	6.91
Pr	0.80	0.11	0.25	1.70	1.25
Nd	3.80	0.56	1.30	7.09	8.60
Sm	0.86	0.12	0.45	1.71	6.04
Eu	0.23	0.02	0.08	0.85	3.43
Gd	0.92	0.13	0.67	2.14	14.46
Tb	0.15	0.02	0.14	0.47	3.47
Dy	0.93	0.14	0.84	3.13	23.38
Ho	0.19	0.03	0.18	0.59	4.76
Er	0.49	0.08	0.43	1.57	12.98
Tm	0.07	0.01	0.06	0.22	1.83
Yb	0.40	0.06	0.30	1.17	9.12
Lu	0.06	0.01	0.04	0.14	1.11
Hf	0.15	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.43
Ta	0.64	1.35	0.73	1.14	1.22
W	0.79	3.24	1.75	< 0.05	0.61
Tl	3.25	1.28	< 0.05	0.17	0.16
Pb	6.91	< 5	5.55	< 5	< 5
Bi	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Th	0.28	0.06	0.06	0.09	2.06
U	57.16	8.91	26.91	0.04	0.14

Muestra Mineral	Nv FI	T1v FI	T3v FI	Za1bl FI	Za2Bl FI
Suma REE	17.95	2.57	7.19	41.55	99.53
La	13.78	1.76	3.28	28.48	9.21
Ce	9.48	1.39	2.73	22.94	11.30
Pr	8.42	1.15	2.65	17.93	13.11
Nd	8.14	1.20	2.79	15.18	18.43
Sm	5.60	0.76	2.95	11.18	39.46
Eu	3.99	0.38	1.46	14.61	59.16
Gd	4.47	0.65	3.24	10.42	70.37
Tb	3.99	0.60	3.80	12.51	92.66
Dy	3.66	0.56	3.32	12.31	92.07
Ho	3.30	0.50	3.09	10.34	84.13
Er	2.95	0.50	2.59	9.49	78.45
Tm	2.82	0.54	2.42	8.44	71.62
Yb	2.35	0.34	1.76	6.89	53.66
Lu	2.20	0.40	1.51	5.39	43.61
La/Ho	17.5	14.8	4.4	11.5	0.5
Y/Ho	35.5	53.7	52.6	32.2	56.7
Zr/Hf	35.6				5.7
Y/Ho	35.5	53.7	52.6	32.2	56.7
LREE	14.52	2.05	4.46	31.29	24.98
HREE	3.20	0.49	2.65	9.42	71.11
Tb/La	0.29	0.34	1.16	0.44	10.06
Eu /Eu*	0.79	0.54	0.47	1.35	1.08
Ce/Ce*	0.85	0.96	0.92	0.99	1.01
Yb/Eu	0.59	0.90	1.21	0.47	0.91
La/Lu	6.27	4.41	2.16	5.28	0.21
La/Yb	5.86	5.13	1.86	4.13	0.17
Tb/Yb	1.69	1.75	2.16	1.81	1.73
La /Sm	2.46	2.30	1.11	2.55	0.23
La/Tb	3.46	2.93	0.86	2.28	0.10
LREE/HREE	4.54	4.17	1.68	3.32	0.35
Suma LaCeNd	71.66	71.15	52.17	67.08	17.79
Möller Tb/La	0.04	0.05	0.16	0.06	1.39
Möller Tb/Ca	7.3E-8	1.1E-8	7.0E-8	2.3E-7	1.7E-6
Sm/Nd	0.69	0.64	1.06	0.74	2.14

II) Laboratorio LUGIS

Muestra Tipo	A54 Cb	Az22 Cb	Ga.4b Cc	T52a Cc	T52b Cc	T6 Cc	T7 Cb	A17a FI	A17b FI	Az17c FI	Az21a FI	Az21b FI
La	0.21	0.47	4.66	0.04	0.45	0.44	1.92	0.16	0.27	0.59	1.34	1.06
Ce	0.39	0.41	9.66	0.09	0.34	0.74	3.12	0.24	0.32	0.37	1.57	1.51
Pr	0.05	0.15	1.33	0.01	0.13	0.10	0.38					
Nd	0.21	0.21	4.78	0.05	0.13	0.46	1.70	0.16	0.18	0.20	0.66	0.61
Sm	0.05	0.15	1.27	0.01	0.10	0.10	0.36					
Eu	0.01	0.07	0.25	0.01	0.02	0.10	0.15	0.01	0.01	0.02	0.04	0.04
Gd	0.05	0.07	1.49	0.02	0.03	0.12	0.38	0.04	0.05	0.05	0.12	0.11
Tb	0.01	0.01	0.27	0.00	0.00	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
Dy	0.06	0.08	1.74	0.02	0.02	0.12	0.39	0.04	0.05	0.05	0.11	0.11
Ho	0.01	0.02	0.33	0.00	0.01	0.02	0.06	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02
Er	0.03	0.05	0.82	0.01	0.01	0.06	0.23	0.02	0.03	0.03	0.07	0.06
Tm	0.00	0.01	0.14	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Yb	0.02	0.04	0.85	0.01	0.01	0.06	0.21	0.02	0.02	0.02	0.06	0.06
Lu	0.00	0.01	0.13	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
Suma REE	1.11	1.75	27.72	0.27	1.24	2.34	8.99	0.70	0.95	1.36	4.03	3.62
La	0.89	1.98	19.68	0.19	1.88	1.87	8.10	0.68	1.13	2.48	5.65	4.46
Ce	0.64	0.68	15.78	0.14	0.55	1.21	5.09	0.39	0.52	0.60	2.56	2.47
Pr	0.49	1.62	13.95	0.11	1.39	1.10	4.02					
Nd	0.46	0.46	10.23	0.11	0.27	0.98	3.64	0.33	0.39	0.43	1.42	1.30
Sm	0.33	0.98	8.29	0.09	0.67	0.65	2.35					
Eu	0.26	1.23	4.32	0.14	0.27	1.73	2.56	0.15	0.17	0.33	0.66	0.60
Gd	0.26	0.33	7.26	0.08	0.13	0.57	1.87	0.19	0.25	0.23	0.58	0.54
Tb	0.18	0.37	7.25	0.06	0.11	0.37	1.21	0.14	0.21	0.23	0.53	0.51
Dy	0.22	0.31	6.85	0.07	0.07	0.46	1.55	0.17	0.19	0.20	0.45	0.43
Ho	0.13	0.32	5.86	0.05	0.10	0.31	1.04	0.11	0.17	0.21	0.44	0.42
Er	0.16	0.27	4.98	0.06	0.06	0.38	1.37	0.13	0.15	0.17	0.41	0.38
Tm	0.10	0.28	5.35	0.04	0.08	0.26	0.91	0.09	0.15	0.19	0.39	0.38
Yb	0.13	0.23	5.00	0.04	0.04	0.34	1.22	0.11	0.13	0.14	0.36	0.35
Lu	0.10	0.34	5.10	0.03	0.10	0.25	0.94	0.10	0.14	0.20	0.46	0.43
La/Ho	27.67	25.77	14.06	15.79	82.39	25.53	32.60	25.92	28.14	48.72	53.28	44.95
LREE	0.91	1.40	21.69	0.20	1.15	1.85	7.48	0.56	0.77	1.16	3.57	3.18
HREE	0.18	0.28	5.77	0.06	0.08	0.40	1.36	0.14	0.17	0.18	0.43	0.41
Tb/La	0.21	0.19	0.37	0.32	0.06	0.20	0.15	0.20	0.19	0.09	0.09	0.11
Eu /Eu*	0.87	1.87	0.56	1.74	0.67	2.84	1.21	1.62	1.33	2.91	2.27	2.23
Ce/Ce*	0.92	0.37	0.94	0.96	0.34	0.81	0.84	1.15	0.93	0.49	0.91	1.11
Yb/Eu	0.50	0.19	1.16	0.28	0.17	0.20	0.48	0.75	0.79	0.42	0.55	0.58
La/Lu	8.75	5.76	3.86	5.66	19.61	7.42	8.66	7.05	8.16	12.52	12.37	10.47
La/Yb	6.92	8.68	3.94	4.71	41.87	5.53	6.65	5.96	6.51	17.57	15.66	12.71
Tb/Yb	1.42	1.61	1.45	1.51	2.53	1.09	0.99	1.20	1.61	1.62	1.47	1.44
La/Sm	2.70	2.04	2.37	2.18	2.80	2.89	3.45					
La/Tb	4.88	5.40	2.71	3.12	16.58	5.07	6.70	4.98	5.30	10.88	10.62	8.84
LREE/HREE	5.13	5.01	3.76	3.59	14.98	4.64	5.49	4.00	4.49	6.42	8.35	7.79
SumaLaCeNd	73.74	62.67	68.90	67.09	73.63	70.06	74.95	79.00	80.96	85.29	88.46	87.76
Sm/Nd	0.72	2.13	0.81	0.81	2.45	0.66	0.65					

Muestra Tipo	Az48 FI	Az52a FI	Az52b FI	A20a FI	A20b FI	A20c FI	A20d FI	Az3a FI	Az3b FI	Az5a FI	Az5b FI	Az5c FI
La	2.57	2.89	2.74	0.82	0.97	3.46	3.48	2.31	1.51	0.67	0.78	1.40
Ce	5.64	5.88	5.73	0.98	1.27	3.72	5.73	2.39	1.44	0.86	0.87	1.88
Pr	0.92	0.92	0.84	0.16	0.21	0.65	0.64	0.90	0.39	0.20	0.21	0.43
Nd	3.82	3.32	3.14	0.76	0.85	2.28	2.78	1.84	1.41	0.47	0.46	1.06
Sm	1.26	0.82	0.73	0.17	0.18	0.62	0.59	0.60	0.43	0.19	0.21	0.41
Eu	0.38	0.20	0.19	0.04	0.04	0.10	0.15	0.10	0.07	0.03	0.03	0.66
Gd	1.37	0.70	0.65	0.20	0.25	0.37	0.62	0.42	0.21	0.12	0.11	0.24
Tb	0.25	0.12	0.11	0.03	0.04	0.09	0.12	0.06	0.05	0.02	0.02	0.04
Dy	1.47	0.66	0.61	0.22	0.24	0.54	0.71	0.38	0.27	0.12	0.12	0.21
Ho	0.26	0.12	0.11	0.03	0.05	0.10	0.14	0.07	0.05	0.03	0.03	0.04
Er	0.64	0.30	0.28	0.12	0.12	0.24	0.40	0.16	0.11	0.07	0.07	0.11
Tm	0.07	0.04	0.03	0.01	0.02	0.04	0.06	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02
Yb	0.42	0.21	0.20	0.10	0.10	0.23	0.33	0.15	0.13	0.06	0.05	0.11
Lu	0.06	0.03	0.03	0.01	0.02	0.04	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01	0.03
Suma REE	19.14	16.20	15.38	3.64	4.34	12.48	15.78	9.45	6.10	2.85	2.97	6.63
La	10.83	12.18	11.56	3.45	4.08	14.61	14.68	9.76	6.38	2.81	3.28	5.90
Ce	9.21	9.62	9.36	1.60	2.07	6.08	9.36	3.91	2.36	1.41	1.42	3.07
Pr	9.68	9.67	8.84									
Nd	8.17	7.12	6.73	1.64	1.81	4.88	5.94	3.95	3.02	1.01	0.99	2.26
Sm	8.24	5.37	4.78	1.08	1.19	4.07	3.86	3.94	2.79	1.25	1.38	2.67
Eu	6.60	3.39	3.21	0.64	0.68	1.75	2.62	1.75	1.13	0.49	0.54	11.35
Gd	6.67	3.38	3.16	0.99	1.21	1.79	3.02	2.04	1.02	0.56	0.51	1.17
Tb	6.71	3.11	2.87	0.89	1.01	2.43	3.07	1.70	1.30	0.55	0.50	1.02
Dy	5.80	2.60	2.41	0.85	0.93	2.13	2.80	1.51	1.04	0.49	0.45	0.83
Ho	4.65	2.12	2.01	0.56	0.83	1.84	2.54	1.24	0.87	0.47	0.47	0.73
Er	3.90	1.83	1.67	0.70	0.73	1.45	2.41	0.98	0.69	0.41	0.41	0.68
Tm	2.84	1.38	1.36	0.43	0.65	1.58	2.16	1.10	0.85	0.40	0.36	0.70
Yb	2.47	1.23	1.15	0.58	0.61	1.33	1.94	0.87	0.74	0.33	0.31	0.65
Lu	2.23	1.24	1.15	0.45	0.62	1.50	1.77	0.99	0.83	0.37	0.40	1.22
La/Ho	9.76	24.04	24.10	25.61	20.62	33.17	24.16	32.88	30.81	25.11	29.30	33.77
LREE	14.20	13.84	13.18	2.89	3.47	10.73	13.21	8.05	5.18	2.39	2.53	5.17
HREE	4.55	2.17	2.02	0.71	0.83	1.65	2.42	1.30	0.86	0.43	0.41	0.80
Tb/La	0.62	0.26	0.25	0.20	0.25	0.17	0.21	0.17	0.20	0.20	0.15	0.17
Eu /Eu*	0.89	0.77	0.81	0.82	0.57	0.60	0.76	0.59	0.59	0.54	0.57	5.91
Ce/Ce*	0.90	0.88	0.92	0.93	1.02	0.83	1.27	0.80	0.74	1.00	0.86	1.04
Yb/Eu	0.37	0.36	0.36	0.91	0.89	0.76	0.74	0.50	0.66	0.67	0.58	0.06
La/Lu	4.86	9.84	10.02	7.68	6.54	9.74	8.29	9.82	7.65	7.64	8.10	4.83
La/Yb	4.39	9.94	10.07	5.98	6.72	10.95	7.56	11.15	8.59	8.48	10.57	9.14
Tb/Yb	2.72	2.54	2.50	1.20	1.66	1.82	1.58	1.94	1.75	1.67	1.61	1.58
La/Sm	1.31	2.27	2.42	3.20	3.43	3.59	3.81	2.48	2.28	2.25	2.37	2.21
La/Tb	1.61	3.92	4.03	4.99	4.04	6.00	4.77	5.74	4.90	5.07	6.58	5.78
LREE/HREE	3.12	6.37	6.53	4.04	4.19	6.50	5.46	6.19	6.04	5.56	6.23	6.44
SumaLaCeNd	62.82	74.65	75.45	70.44	71.06	75.81	75.93	69.31	71.55	70.21	70.98	65.34
Sm/Nd	1.01	0.75	0.71	0.66	0.66	0.83	0.65	1.00	0.92	1.23	1.39	1.18

Muestra Tipo	Az7 FI	Az25 FI	Az53a FI	Az53b FI	Az100 FI	Az101 FI	T1a FI	T1b FI	T1c FI	T3a FI	T3b FI	T7 FI
La	0.90	0.51	1.98	1.83	1.08	0.93	0.66	1.19	0.47	0.84	0.82	0.86
Ce	1.48	1.08	3.30	2.98	1.50	1.03	0.44	0.63	0.37	1.02	1.02	1.28
Pr	0.18	0.16	0.67	0.48	0.32	0.24						0.26
Nd	0.82	0.93	2.13	2.08	0.76	0.43	0.31	0.46	0.30	0.67	0.78	0.65
Sm	0.21	0.29	0.58	0.55	0.29	0.26	0.24	0.40	0.21	0.40	0.41	0.26
Eu	0.05	0.08	0.30	0.18	0.06	0.03	0.45	1.28	0.43	0.05	0.05	0.07
Gd	0.18	0.29	0.53	0.32	0.20	0.10	0.09	0.20	0.07	0.28	0.23	0.16
Tb	0.03	0.05	0.07	0.08	0.04	0.02	0.01	0.02	0.01	0.06	0.07	0.03
Dy	0.18	0.33	0.42	0.43	0.23	0.12	0.09	0.13	0.09	0.37	0.43	0.18
Ho	0.04	0.06	0.08	0.08	0.05	0.03	0.02	0.03	0.02	0.08	0.08	0.04
Er	0.11	0.16	0.17	0.18	0.12	0.07	0.05	0.07	0.04	0.20	0.19	0.11
Tm	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02
Yb	0.10	0.10	0.16	0.17	0.10	0.06	0.05	0.07	0.05	0.15	0.16	0.09
Lu	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01
Suma REE	4.30	4.09	10.46	9.45	4.79	3.35	2.44	4.53	2.07	4.16	4.31	4.02
La	3.78	2.15	8.36	7.73	4.56	3.94	2.78	5.04	2.00	3.56	3.48	3.64
Ce	2.41	1.77	5.39	4.87	2.46	1.68	0.73	1.03	0.60	1.66	1.66	2.09
Pr												
Nd	1.76	1.99	4.57	4.46	1.63	0.93	0.66	0.99	0.64	1.44	1.67	1.40
Sm	1.39	1.90	3.80	3.62	1.88	1.71	1.59	2.59	1.34	2.64	2.67	1.67
Eu	0.91	1.40	5.20	3.17	1.00	0.50	7.68	21.98	7.37	0.93	0.82	1.18
Gd	0.89	1.42	2.57	1.57	0.97	0.50	0.44	0.95	0.33	1.36	1.12	0.77
Tb	0.78	1.42	1.99	2.02	1.01	0.50	0.36	0.63	0.38	1.58	1.83	0.78
Dy	0.71	1.31	1.64	1.71	0.91	0.48	0.34	0.50	0.34	1.44	1.71	0.73
Ho	0.64	1.13	1.40	1.42	0.84	0.46	0.37	0.54	0.32	1.37	1.47	0.70
Er	0.64	0.97	1.05	1.10	0.75	0.44	0.32	0.44	0.26	1.19	1.17	0.67
Tm	0.63	0.78	1.11	1.28	0.68	0.42	0.34	0.63	0.35	0.98	1.31	0.60
Yb	0.61	0.59	0.94	1.02	0.59	0.36	0.30	0.43	0.28	0.85	0.97	0.53
Lu	0.63	0.39	1.18	1.22	0.62	0.42	0.71	1.28	0.60	0.83	0.97	0.59
La/Ho	24.92	7.95	24.92	22.79	22.68	35.60	31.84	38.76	26.17	10.92	9.93	21.74
LREE	3.58	2.98	8.66	7.93	3.96	2.90	1.66	2.68	1.35	2.94	3.03	3.31
HREE	0.67	1.03	1.49	1.33	0.77	0.42	0.34	0.57	0.30	1.17	1.23	0.64
Tb/La	0.20	0.66	0.24	0.26	0.22	0.13	0.13	0.12	0.19	0.44	0.53	0.22
Eu /Eu*	0.80	0.84	1.63	1.22	0.70	0.45	7.56	12.40	8.81	0.46	0.43	0.97
Ce/Ce*	1.27	1.65	1.29	1.26	1.08	0.85	0.52	0.41	0.60	0.93	0.95	1.15
Yb/Eu	0.66	0.43	0.18	0.32	0.59	0.72	0.04	0.02	0.04	0.92	1.17	0.45
La/Lu	6.01	5.46	7.09	6.31	7.36	9.41	3.93	3.94	3.33	4.31	3.58	6.21
La/Yb	6.25	3.61	8.93	7.54	7.71	10.99	9.11	11.74	7.28	4.17	3.60	6.82
Tb/Yb	1.28	2.39	2.13	1.97	1.71	1.41	1.19	1.47	1.37	1.85	1.90	1.47
La/Sm	2.72	1.13	2.20	2.14	2.43	2.31	1.75	1.94	1.49	1.35	1.30	2.18
La/Tb	4.88	1.52	4.20	3.82	4.52	7.81	7.65	8.00	5.33	2.26	1.90	4.65
LREE/HREE	5.34	2.88	5.81	5.95	5.12	6.85	4.86	4.69	4.48	2.51	2.46	5.14
SumaLaCeNd	74.18	61.67	70.93	72.96	69.88	71.45	57.83	50.47	54.99	60.90	60.86	69.52
Sm/Nd	0.79	0.95	0.83	0.81	1.15	1.84	2.41	2.62	2.09	1.83	1.59	1.20

Muestra Tipo	Az12 Rv	Az83a Ar	Az83b Ar	Az83c Ar	Ga4a Rv	Ga4c Rv+F	TX10 Rv	Tx7 Rv	TX8 Rv	A14 Ba	Az49 Ba
La	26.97	9.83	16.55	13.92	22.11	10.42	28.97	29.25	25.43	0.38	0.13
Ce	55.91	20.43	33.87	21.02	33.69	23.43	57.50	59.79	51.81	1.00	0.90
Pr	6.96	3.22	5.11	3.40	5.83	2.88	7.59	7.83	6.35	0.08	0.07
Nd	26.46	12.13	18.91	14.22	21.90	12.04	28.96	31.56	25.00	0.39	0.30
Sm	5.17	2.46	3.82	3.09	4.25	2.96	6.84	7.11	5.89	0.14	0.12
Eu	0.62	0.36	0.54	0.37	0.47	0.76	0.91	0.98	1.02	1.46	1.35
Gd	3.80	2.30	3.57	1.73	4.64	3.68	5.89	6.45	5.35	0.17	0.16
Tb	0.54	0.37	0.56	0.44	0.81	0.62	0.98	1.07	0.91	0.02	0.01
Dy	2.70	2.32	3.40	2.68	5.05	3.78	5.96	6.65	5.55	0.11	0.10
Ho	0.42	0.44	0.66	0.52	0.90	0.67	1.31	1.42	1.25	0.02	0.02
Er	1.11	1.10	1.67	1.31	2.11	1.57	3.23	3.46	3.25	0.06	0.05
Tm	0.14	0.19	0.28	0.25	0.32	0.25	0.51	0.56	0.52	0.01	0.01
Yb	0.97	1.20	1.79	1.51	1.87	1.49	3.40	3.79	3.50	0.07	0.06
Lu	0.14	0.18	0.27	0.24	0.28	0.23	0.51	0.56	0.50	0.02	0.01
Suma REE	131.91	56.52	91.01	64.70	104.21	64.77	152.56	160.48	136.33	3.93	3.29
La	113.80	41.46	69.85	58.73	93.28	43.96	122.24	123.42	107.30	1.59	0.54
Ce	91.36	33.38	55.35	34.34	55.05	38.28	93.95	97.70	84.66	1.64	1.47
Pr	73.30	33.90	53.84	35.84	61.35	30.31	79.89	82.42	66.84	0.88	0.74
Nd	56.65	25.98	40.48	30.44	46.90	25.78	62.01	67.58	53.53	0.83	0.64
Sm	33.76	16.09	24.98	20.20	27.81	19.36	44.71	46.47	38.50	0.93	0.78
Eu	10.77	6.17	9.38	6.31	8.09	13.09	15.69	16.90	17.59	25.15	23.25
Gd	18.47	11.18	17.35	8.42	22.56	17.90	28.66	31.39	26.03	0.81	0.78
Tb	14.36	9.82	14.94	11.66	21.63	16.62	26.20	28.61	24.33	0.47	0.27
Dy	10.64	9.14	13.39	10.57	19.86	14.89	23.46	26.18	21.85	0.42	0.39
Ho	7.39	7.80	11.67	9.19	15.88	11.87	23.14	25.09	22.08	0.38	0.35
Er	6.72	6.66	10.11	7.91	12.72	9.47	19.52	20.91	19.64	0.37	0.30
Tm	5.59	7.26	10.95	9.88	12.40	9.61	20.00	21.96	20.39	0.43	0.39
Yb	5.70	7.03	10.51	8.88	10.97	8.76	20.00	22.29	20.59	0.38	0.35
Lu	5.58	7.09	10.73	9.60	10.87	8.96	20.08	22.05	19.69	0.94	0.59
La/Ho	64.51	22.26	25.05	26.75	24.60	15.51	22.11	20.60	20.34	17.51	6.40
LREE	121.47	48.07	78.27	55.65	87.78	51.72	129.86	135.54	114.48	1.99	1.52
HREE	9.82	8.09	12.20	8.69	15.95	12.28	21.79	23.96	20.83	0.47	0.42
Tb/La	0.13	0.24	0.21	0.20	0.23	0.38	0.21	0.23	0.23	0.30	0.49
Eu /Eu*	0.41	0.45	0.44	0.44	0.32	0.70	0.43	0.43	0.55	29.05	29.75
Ce/Ce*	0.98	0.89	0.89	0.73	0.71	1.03	0.93	0.95	0.97	1.33	2.30
Yb/Eu	0.53	1.14	1.12	1.41	1.36	0.67	1.27	1.32	1.17	0.02	0.02
La/Lu	20.39	5.85	6.51	6.12	8.58	4.91	6.09	5.60	5.45	1.69	0.92
La/Yb	19.98	5.89	6.65	6.62	8.50	5.01	6.11	5.54	5.21	4.14	1.53
Tb/Yb	2.52	1.40	1.42	1.31	1.97	1.90	1.31	1.28	1.18	1.23	0.76
La/Sm	3.37	2.58	2.80	2.91	3.35	2.27	2.73	2.66	2.79	1.72	0.69
La/Tb	7.92	4.22	4.68	5.03	4.31	2.64	4.66	4.31	4.41	3.38	2.02
LREE/HREE	12.37	5.94	6.42	6.41	5.50	4.21	5.96	5.66	5.50	4.20	3.57
SumaLaCeNd	82.89	75.00	76.18	75.97	74.57	70.84	75.66	75.15	74.99	45.03	40.35
Sm/Nd	0.60	0.62	0.62	0.66	0.59	0.75	0.72	0.69	0.72	1.11	1.22

Muestra Tipo	B2 FI	F1Tx1 FI	Ga5 FI	LT1 FI	Za1a FI	Za1b FI	Za2 FI
La	1.31	2.31	0.75	11.76	4.12	4.56	1.24
Ce		5.09	1.65		7.13	10.32	2.71
Pr	0.29	0.92	0.22	2.59	1.03	1.51	0.69
Nd		4.48	0.85	11.58	3.83	5.01	3.56
Sm	0.31	2.01	0.19	2.80	1.50	1.79	2.70
Eu	0.05	1.64	0.14	0.41	0.67	0.95	1.70
Gd	0.14	3.40	0.23	1.74	1.06	2.15	
Tb	0.03	0.83	0.03	0.45	0.37	0.47	1.00
Dy	0.17	5.83	0.18	2.88	2.33	3.08	6.68
Ho	0.03	1.23	0.03	0.60	0.39	0.53	1.29
Er	0.08	3.32	0.08	1.61	0.89	1.23	3.00
Tm	0.01	0.42	0.01	0.33	0.17	0.21	0.51
Yb	0.08	2.33	0.08	1.95	1.07	1.30	2.75
Lu	0.01	0.30	0.01	0.32	0.15	0.17	0.38
Suma REE	2.52	34.12	4.46	39.02	24.68	33.30	28.21
La	5.53	9.76	3.16	49.64	17.36	19.23	5.25
Ce		8.31	2.70		11.64	16.86	4.42
Pr	3.08	9.68	2.27	27.25	10.80	15.94	7.24
Nd		9.60	1.82	24.80	8.19	10.73	7.63
Sm	2.01	13.15	1.25	18.28	9.82	11.71	17.64
Eu	0.86	28.28	2.50	7.13	11.49	16.46	29.33
Gd	0.66	16.55	1.13	8.48	5.15	10.48	
Tb	0.82	22.14	0.83	11.95	9.81	12.60	26.64
Dy	0.68	22.96	0.70	11.33	9.16	12.12	26.29
Ho	0.59	21.76	0.57	10.62	6.84	9.43	22.74
Er	0.48	20.08	0.47	9.72	5.38	7.43	18.15
Tm	0.56	16.36	0.52	12.77	6.74	8.19	20.15
Yb	0.44	13.68	0.48	11.46	6.28	7.67	16.15
Lu	0.53	12.00	0.54	12.70	5.94	6.78	14.93
La/Ho	39.28	1.88	23.29	19.57	10.62	8.54	0.97
LREE	1.91	14.82	3.66	28.73	17.59	23.19	10.90
HREE	0.55	17.66	0.66	9.87	6.42	9.15	15.60
Tb/La	0.15	2.27	0.26	0.24	0.57	0.66	5.07
Eu /Eu*	0.65	1.90	2.10	0.53	1.54	1.48	3.32
Ce/Ce*	0.00	0.86	0.99	0.00	0.83	0.96	0.71
Yb/Eu	0.51	0.48	0.19	1.61	0.55	0.47	0.55
La/Lu	10.47	0.81	5.86	3.91	2.92	2.84	0.35
La/Yb	12.45	0.71	6.64	4.33	2.77	2.51	0.33
Tb/Yb	1.84	1.62	1.75	1.04	1.56	1.64	1.65
La/Sm	2.75	0.74	2.54	2.72	1.77	1.64	0.30
La/Tb	6.78	0.44	3.80	4.15	1.77	1.53	0.20
LREE/HREE	3.46	0.84	5.55	2.91	2.74	2.53	0.70
SumaLaCeNd	52.13	34.83	72.87	59.83	61.05	59.72	26.64
Sm/Nd		1.37	0.68	0.74	1.20	1.09	2.31

ANEXO B4. Análisis microtermométrico de las inclusiones fluidas de los yacimientos de fluorita de los distritos mineros de Taxco y Zacualpan

- $T_{h(L-V)}$:** Temperatura de homogenización
- $T_{f(H_2O)}$:** Temperatura de fusión del hielo
- $T_{f(cl)}$:** Temperatura de fusión del clatrato
- T_e :** Temperatura eutéctica
- Salin:** Salinidad en %wt eq. NaCl

Muestra	Min	Th _(L-V)	Tf _(H₂O)	Tf _(cl)	T _e	Salin.	Muestra	Min	Th _(L-V)	Tf _(H₂O)	Tf _(cl)	T _e	Salin.
Az7	Fl	132.2	-3.2		-44	5.3	Az20	Fl	190.5	-1.6			2.7
Az7	Fl	136.2	-0.3		-44.4	0.5	Az20	Fl	192.4	-1.3			2.2
Az7	Fl	140.0	-0.1	2.1	-44.6	0.2	Az20	Fl	198.0	-1.8	10.7	-54	3.1
Az7	Fl	142.0	-0.8		-43.4	1.4	Az20	Fl	198.9	-1.5		-46	2.6
Az7	Fl	154.6	-2		-42.2	3.4	Az20	Fl	199.2	-1.8		-43.6	3.1
Az7	Fl	159.1	-1.1	5.4	-44.5	1.9	Az20	Fl	199.9	-0.9		-44.8	1.6
Az7	Fl	162.7	-0.6		-44.5	1.1	Az20	Fl	205.4	-0.6			1.1
Az7	Fl	191.4	-1.1		-44.3	1.9	Az20	Fl	206.0	-0.5			0.9
Az20	Fl	123.0		2.6		0.0	Az20	Fl	208.0	-0.3			0.5
Az20	Fl	132.0	-1			1.7	Az22	cc	124.3				
Az20	Fl	140.9	-2.3		-45.8	3.9	Az22	cc	128.6	-3.3			5.4
Az20	Fl	150.0	-1.9		-46.7	3.2	Az22	cc	129.9				
Az20	Fl	151.8	-0.5			0.9	Az22	cc	131.1	-4.5		-57	7.2
Az20	Fl	156.0	-1.5		-44.8	2.6	Az22	cc	133.6				
Az20	Fl	161.8	-1			1.7	Az22	cc	136.0	-4.3		-53.3	6.9
Az20	Fl	162.5		0.4			Az22	cc	137.0	-4.1			6.6
Az20	Fl	163.0	-1			1.7	Az22	cc	138.8				
Az20	Fl	166.0	-1.2			2.1	Az22	cc	140.9				
Az20	Fl	166.0	-1.2	9		2.1	Az22	cc	142.8				
Az20	Fl	166.1	-1.7			2.9	Az22	cc	158.6	-4.3		-41	6.9
Az20	Fl	168.0	-1.1	-5.2		1.9	T1	Fl	128.6	-1.6		-47	2.7
Az20	Fl	168.0	-0.7			1.2	T1	Fl	133.5	-1			1.7
Az20	Fl	169.0				0.0	T1	Fl	152.0	-1		-50.8	1.7
Az20	Fl	169.0	-1.1			1.9	T1	Fl	166.2	-1.8		-49	3.1
Az20	Fl	169.5	-1.2		-43.2	2.1	T1	Fl	168.0	-0.4	6.5	-51	0.7
Az20	Fl	169.8	-1		-45.2	1.7	T1	Fl	170.0	-0.5	-47	-47	0.9
Az20	Fl	171.2	-1.7		-46.1	2.9	T1	Fl	174.0	-0.3			0.5
Az20	Fl	172.0	-1.2	6.5		2.1	T1	Fl	174.2	-1.1		-53	1.9
Az20	Fl	172.0	-0.7		-48	1.2	T1	Fl	175.0	-2			3.4
Az20	Fl	175.0	-1			1.7	T1	Fl	177.0	-0.8		-47	1.4
Az20	Fl	175.0	-0.6		-52.1	1.1	T1	Fl	177.0	-3		-50	5.0
Az20	Fl	176.3	-1.3		-44.2	2.2	T1	Fl	179.0	-0.3			0.5
Az20	Fl	177.5	-1.6		-44.1	2.7	T1	Fl	179.0	-0.2		-42	0.4
Az20	Fl	177.8	-1.1	8.3		1.9	T1	Fl	179.0	-0.4		-60	0.7
Az20	Fl	178.0	-1.1	6.6	-53	1.9	T1	Fl	184.0	-1.2			2.1
Az20	Fl	178.0	-2.9			4.8	T1	Fl	189.5	-1.8		-48	3.1
Az20	Fl	178.4	-1.3		-45.2	2.2	T1	Fl	192.0	-1.8		-54	3.1
Az20	Fl	178.6	-1.9		-45.9	3.2	T1	Fl	193.0	-0.9		-54	1.6
Az20	Fl	179.9	-1.5		-46	2.6	T1	Fl	193.3	-1.8		-53	3.1
Az20	Fl	181.2	-1.8			3.1	T1	Fl	197.4	-1.8		-54	3.1
Az20	Fl	182.5	-0.9		-43.1	1.6	T1	Fl	197.6	-0.9		-53.1	1.6
Az20	Fl	187.0	-1.5		-60	2.6	T1	Fl	200.4	-1.1		-54	1.9
Az20	Fl	187.0	-1.3		-57	2.2	T1	Fl	200.8	-0.9			1.6
Az20	Fl	188.2	-0.8		-45	1.4	T1	Fl	205.0	-0.2			0.4
Az20	Fl	188.5	-1			1.7	T1	Fl	208.0	-1.3		-51	2.2
Az20	Fl	189.7	-1.8	5	-58	3.1	T3	Fl	114.6	-0.5	0.6	-40	0.9
Az20	Fl	190.0	-1.9			3.2	T3	Fl	123.3				
Az20	Fl	190.0	-1.3	6.8	-62	2.2	T3	Fl	125.0	-4.7		-45	7.4
Az20	Fl	190.1	-1.1		-45.8	1.9	T3	Fl	127.7	-0.2		-42	0.4

Muestra	Min	Th _(L-V)	Tf _(H₂O)	Tf _(cl)	T _e	Salin.	Muestra	Min	Th _(L-V)	Tf _(H₂O)	Tf _(cl)	T _e	Salin.
T3	Fl	129.6		0.7	-37		T6	Fl	179.1	-1.2			2.1
T3	Fl	132.0	-3.6		-44	5.9	T6	Fl	190.0	-1.1			1.9
T3	Fl	134.0	-4		-43	6.4	T6	Fl	193.0	-1.8		-50	3.1
T3	Fl	134.2	-0.1	-23	-39	0.2	T6	Fl	194.0	-2.3		-47	3.9
T3	cc	137.1					T6	Fl	194.2	-0.7			1.2
T3	cc	137.1					T6	Fl	194.5	-1			1.7
T3	Fl	138.9		0.4	-45		T6	Fl	194.7				
T3	Fl	142.0	-0.7		-40.5	1.2	T6	Fl	196.6	-0.5			0.9
T3	Fl	142.7	-0.2		-38.5	0.4	T6	Fl	197.0	-0.5			0.9
T3	cc	144.7					T6	Fl	197.2	-1.3		-35.5	2.2
T3	cc	146.2					T6	Fl	199.5	-0.8			1.4
T3	cc	146.5					T6	Fl	201.4	-0.7			1.2
T3	cc	147.7					T6	Fl	204.6	-1.2		-46	2.1
T3	Fl	152.4		2.8	-36		T7	Fl	135.5	-0.7		-41	1.2
T3	Fl	152.9	-0.5		-38	0.9	T7	Fl	136.1	-0.5		-44.5	0.9
T3	cc	153.2					T7	Fl	136.4	-0.8		-46	1.4
T3	Fl	164.3	-0.1		-43	0.2	T7	Fl	138.5	-1.7		-41	2.9
T3	cc	166.6					T7	Fl	142.2	-1.2		-39.8	2.1
T3	Fl	167.1	-1		-42	1.7	T7	Fl	142.4	-1.7		-40.1	2.9
T3	Fl	169.3	-0.8			1.4	T7	Fl	145.6	-1.6		-42	2.7
T3	Fl	170.0			-37		T7	Fl	148.4	-0.8		-40.2	1.4
T3	Fl	170.2	-0.1			0.2	T7	Fl	151.0	-0.6		-40.9	1.1
T3	Fl	171.2	-0.1		-41	0.2	T7	Fl	152.3	-0.3		-38	0.5
T3	cc	173.9					T7	Fl	153.0	-0.7		-40.5	1.2
T3	cc	173.9					T7	Fl	157.0	-1.5			2.6
T3	Fl	174.1	0		-38.1		T7	Fl	163.6	-3.2			5.3
T3	Fl	174.1	-0.2		-39.5	0.4	T7	Fl	166.8	-0.4		-41	0.7
T3	cc	174.9					T7	Fl	167.6	-3.6			5.9
T3	Fl	175.1	-1			1.7	T7	Fl	168.9	-0.9		-43	1.6
T3	Fl	178.1	-0.4		-40	0.7	T7	Fl	178.0	-0.7		-43.3	1.2
T3	cc	178.1					T9	Fl	124.3	-1.1		-47.8	1.9
T3	Fl	178.2	-0.1		-37.4	0.2	T9	Fl	131.4			-41.4	
T3	cc	178.2					T9	Fl	136.6			-41	
T6	Fl	125.0	-0.5			0.9	T9	Fl	138.0	-0.5			0.9
T6	Fl	129.0	-2.7		-42.8	4.5	T9	Fl	140.0			-41.1	
T6	Fl	131.0	-0.3		-39.5	0.5	T9	Fl	141.8			-41.1	
T6	Fl	134.2	-0.7		-42.2	1.2	T9	Fl	162.2			-41.1	
T6	Fl	136.0	0.3		-45.1	-0.5	T9	Fl	168.3	-0.9			1.6
T6	Fl	139.8	-0.4		-46.4	0.7	T9	Fl	168.6	-1.4		-43	2.4
T6	Fl	140.0	-1.4		-42.4	2.4	T9	Fl	170.0			-41.1	
T6	Fl	147.0	-0.7		-42.5	1.2	T9	Fl	177.1	-0.7		-46.1	1.2
T6	Fl	149.0	-0.7		-43.2	1.2	T9	Fl	178.1	-0.9		-39.8	1.6
T6	Fl	151.0	-1		-48	1.7	T9	Fl	186.9	-1		-52.2	1.7
T6	Fl	159.0					T9	Fl	188.3	-0.7			1.2
T6	Fl	162.1	-1.1			1.9	T9	Fl	188.8	-0.5			0.9
T6	Fl	169.0					T9	Fl	189.0	-1.5		-34	2.6
T6	Fl	170.0	-0.8		-44	1.4	T9	Fl	192.5	-0.7			1.2
T6	Fl	176.1	-1.1			1.9	T9	Fl	193.5	-4.2		-44	6.7
T6	Fl	176.5	-1.2		-43.8	2.1	T9	Fl	194.0	-1.7			2.9

Muestra	Min	Th _(L-V)	Tf _(H2O)	Tf _(cl)	T _e	Salin.	Muestra	Min	Th _(L-V)	Tf _(H2O)	Tf _(cl)	T _e	Salin.
T9	Fl	196.0	-1.3		-48.2	2.2	T33	Fl	180.1	-1.2		-48.4	2.1
T33	Fl	110.0	-1		-43	1.7	T33	Fl	182.5	-3.0		-51.5	5.0
T33	Fl	127.0	0.2		-37.7	-0.4	T33	Fl	191.3	-0.3		-39.5	0.5
T33	Fl	131.3	-0.1		-44.5	0.2	T33	Fl	194.1	-4.0			6.4
T33	Fl	134.0		1.2	-43.5	0.0	T34	Fl	135.0	-0.3			0.5
T33	Fl	134.4	-1.7		-45.5	2.9	T34	Fl	137.0	-0.1		-46	0.2
T33	Fl	134.6	-0.1		-44.0	0.2	T34	Fl	147.7	-3.7			6.0
T33	Fl	135.0	-0.1		-44.1	0.2	T34	Fl	158.5	-4.6		-52	7.3
T33	Fl	135.3	-2.2		-46.2	3.7	T34	Fl	158.5	-0.1		-47	0.2
T33	Fl	136.2	-1.8		-37.2	3.1	T34	Fl	161.4	-0.6		-46.1	1.1
T33	Fl	138.4		3.0	-44.5		T34	Fl	164.4	-0.2		-39.4	0.4
T33	Fl	139.4	0.3		-41.4	-0.5	T34	Fl	169.3	-2.3		-45.1	3.9
T33	Fl	140.3	-3.3		-49.9	5.4	T34	Fl	169.4				0.0
T33	Fl	140.9	-0.4		-43.5	0.7	T34	Fl	170.2	-5		-52	7.9
T33	Fl	141.8	-1.2		-36.56	2.1	T34	Fl	171.0	-1.5		-51.1	2.6
T33	Fl	142.1		0.9			T34	Fl	171.2	-2		-47	3.4
T33	Fl	143.2	-2.1		-40	3.5	T34	Fl	172.2	-0.7			1.2
T33	Fl	143.8	-2.4		-48.1	4.0	T34	Fl	172.7	-3.4			5.6
T33	Fl	144.2	-2.8		-49.1	4.6	T34	Fl	173.0	-1.8			3.1
T33	Fl	145.4	-0.5		-35.6	0.8	T34	Fl	173.2				
T33	Fl	145.4	-1.3			2.2	T34	Fl	173.3	-3.3			5.4
T33	Fl	145.8		0.2	-46.2	0.0	T34	Fl	174.5	-1.8		-53	3.1
T33	Fl	146.3	-0.2		-45.0	0.3	T34	Fl	174.9	-0.6		-47.6	1.1
T33	Fl	146.6	-1.7		-49	2.9	T34	Fl	175.9	-3.4		-53	5.6
T33	Fl	147.1	-0.6		-44.9	1.0	T34	Fl	176.1	-1.7		-52.8	2.9
T33	Fl	147.7	-0.6			1.0	T34	Fl	176.1				
T33	Fl	147.7	-0.7		-45.0	1.2	T34	Fl	177.1				
T33	Fl	147.7	-0.7		-45.0	1.2	T34	Fl	179.0				
T33	Fl	147.7	-0.7		-45.0	1.2	T34	Fl	179.6	-1.4		-41.3	2.4
T33	Fl	148.7	-0.7		-33.6	1.2	T34	Fl	180.0				
T33	Fl	149.3	-0.8		-42.5	1.4	T34	Fl	180.5	-0.3		-43.1	0.5
T33	Fl	149.8	-2.3		-42.8	3.9	T34	Fl	180.9	-3			5.0
T33	Fl	150.0	-2.3		-42.8	3.9	T34	Fl	181.0	-3.4		-48	5.6
T33	Fl	151.2	-0.3		-45.0	0.5	T34	Fl	181.1	-2.8			4.6
T33	Fl	152.1	-2.7		-45.5	4.5	T34	Fl	181.4	-1.8		-53	3.1
T33	Fl	153.0	5.5		153.0	-11.2	T34	Fl	181.4	-2		-49.7	3.4
T33	Fl	153.0	0.1		-44.0	-0.2	T34	Fl	182.0	-3.6		-52.3	5.9
T33	Fl	156.4	-2.9		-48.5	4.8	T34	Fl	183.9	-2.1		-47	3.5
T33	Fl	157.0	-0.3		-37.7	0.5	T34	Fl	184.1	-3.3		-49.4	5.4
T33	Fl	159.7	-0.5			0.9	T34	Fl	185.2	-3.6			5.9
T33	Fl	160.2	-3.0		-48.5	5.0	T34	Fl	185.2			-42	
T33	Fl	161.0	-2.1		-43	3.5	T34	Fl	185.5	-3.4		-48	5.6
T33	Fl	162.0	-3.0		-48.9	5.0	T34	Fl	185.9	-1.3		-46.2	2.2
T33	Fl	165.9	-0.7		-45.0	1.2	T34	Fl	187.8	-3.4			5.6
T33	Fl	166.4	-0.3		-44.9	0.5	T34	Fl	187.9	-1.5		-48	2.6
T33	Fl	168.5	-1.2		-43.2	2.1	T34	Fl	188.4	-0.2			0.4
T33	Fl	175.0	-4.2		-47.8	6.7	T34	Fl	188.6	-0.8		-39.7	1.4
T33	Fl	178.0	-1.9		-50	3.2	T34	Fl	188.8	-3.3		-60	5.4
T33	Fl	179.5	-3.8	0.3	-53.0	6.2	T34	Fl	188.8				

Muestra	Min	Th _(L-V)	Tf _(H₂O)	Tf _(cl)	T _e	Salin.	Muestra	Min	Th _(L-V)	Tf _(H₂O)	Tf _(cl)	T _e	Salin.
T34	Fl	189.8	-0.7		-46.8	1.2	Za1	Fl	172.6				
T34	Fl	190.0	-1.4			2.4	Za1	Fl	173.2	-0.4			0.7
T34	Fl	191.3	-3.6			5.9	Za1	Fl	173.7	-0.1			0.2
T34	Fl	191.8					Za1	Fl	173.9	0			0.0
T34	Fl	192.6	-4.3		-55	6.9	Za1	Fl	182.0				
T34	Fl	193.6	-1.3			2.2	Za1	Fl	184.9				
T34	Fl	194.7				0.0	Za1	Fl	188.2				
T34	Fl	195.9	-0.5		-41.8	0.9	Za1	Fl	188.3	-0.7			1.2
T34	Fl	197.4					Za1	Fl	188.3	-0.6			1.1
T34	Fl	197.6					Za1	Fl	189.6				
T34	Fl	197.6	-0.2		-39.7	0.4	Za1	Fl	189.8				
T34	Fl	199.1	-0.2		-44.7	0.4	Za1	Fl	190.0				
T34	Fl	199.8	-0.1		-39	0.2	Za1	Fl	190.2				
T34	Fl	200.2	-2.5		-53	4.2	Za1	Fl	190.5				
T34	Fl	200.6	-2.1		-46.4	3.5	Za1	Fl	191.2				
T34	Fl	201.5					Za1	Fl	191.5				
T34	Fl	202.9	-0.4			0.7	Za1	Fl	191.5	-0.4			0.7
T34	Fl	205.6	-1			1.7	Za1	Fl	191.6				
T34	Fl	208.0	-2.2			3.7	Za1	Fl	191.6				
T34	Fl	208.4	-0.6			1.1	Za1	Fl	191.9	-0.4			0.7
T34	Fl	210.1	-0.7		-50.9	1.2	Za1	Fl	191.9				
T34	Fl	210.8					Za1	Fl	192.1	-0.2			0.4
T34	Fl	211.1	-0.5		-49.5	0.9	Za1	Fl	192.2				
T34	Fl	213.3					Za1	Fl	192.2	-0.3			0.5
T34	Fl	215.2	-3		-53	5.0	Za1	Fl	192.4				
T34	Fl	224.0	0.7		-46	-1.3	Za1	Fl	192.7				
T34	Fl	225.0	-4.2		-54	6.7	Za1	Fl	192.9				
T34	Fl	229.9	-0.7		-49.8	1.2	Za1	Fl	192.9				
							Za1	Fl	193.4				
							Za1	Fl	195.1				

ANEXO B5. Análisis de microsonda electrónica de minerales de U y Th de la mina La Azul, Taxco

nd: no determinado
WDS: análisis cuantitativo de dispersión de longitud de onda
EDS: análisis cualitativo de dispersión de energía

	UWDS1	UWDS2	UWDS3	UWDS4
ThO2	0.04	0.00	0.00	0.00
UO2	33.40	65.78	75.56	72.29
MgO	0.00	0.56	0.02	0.00
K2O	nd	nd	nd	nd
Na2O	0.61	0.91	0.94	1.04
Al2O3	0.21	4.10	0.57	0.10
SiO2	0.22	0.75	0.05	1.31
Y2O3	nd	nd	nd	nd
PbO	0.13	0.00	0.02	0.15
P2O5	0.10	0.13	0.00	0.07
FeO	0.01	0.32	0.06	0.00
CaO	45.65	16.64	12.25	16.61
F	nd	nd	0.05	0.02
Suma	80.36	89.19	89.86	91.57

ANEXO C1. Comparación entre los yacimientos de fluorita del distrito minero de Las Cuevas y los yacimientos de fluorita del distrito minero de Taxco

CARACTERÍSTICAS DEL ENCAJANTE	DISTRITO DE LAS CUEVAS - EL REALITO	DISTRITO DE TAXCO
Secuencia Estratigráfica	<ul style="list-style-type: none"> • Esquistos micáceos del Precámbrico. • Lechos rojos del Triásico. • Calizas y evaporitas del Cretácico. • Flujos riolíticos terciarios. 	<ul style="list-style-type: none"> • Secuencia volcano-sedimentaria metamorfozada (facies esquisto verde). Contiene esquistos, cuarcitas y pizarras, metalavas y metatobas. Edad Cretácico inferior. • Calizas y dolomías masivas (Aptiano-Albiano). • Rocas clásticas marinas. • Conglomerados rojos con derrames volcánicos y carbonatos de agua dulce del Eoceno. • Rocas volcánicas terciarias
Provincia	Sierra Madre Occidental	Sierra Madre del Sur
Rocas volcánicas	<p>COMPOSICIÓN Riolitas (predominantes), dacitas, andesitas. Potencia > 300 m. Las riolitas están interdigitadas y sobreyacen a los flujos andesíticos y dacíticos. La riolita está localmente brechificada.</p> <p>flúor: 4300-7400 ppm.</p> <p>GEOQUÍMICA Rocas comagmáticas y de naturaleza calcialcalina. Pertenece a la provincia calcialcalina rica en K situada en la zona este de la SMO.</p> <p>EDAD K-Ar: 29 a 31 Ma Rb-Sr: 32 Ma</p> <p>$^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}_{\text{inicial}} : 0.70603$</p>	<p>COMPOSICIÓN (Morán et al. 1998) Riolitas (predominantes), andesitas y vitrófidos. Predominio de rocas de textura porfídica, matriz vítrea y fenocristales de cuarzo, sanidino, plagioclasas y biotita. Potencia muy variable (hasta 1000 m).</p> <p>flúor: hasta 500 ppm.</p> <p>GEOQUÍMICA Rocas de naturaleza calcialcalina. Enriquecimiento en HFSE. Rocas de arco.</p> <p>EDAD Fm. Acamixtla: 35 - 38 Ma Fm. Teneria: 31- 32 Ma Fm. Huizteco: 31 - 32 Ma</p> <p>$^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}_{\text{inicial}} : 0.7042 - 0.7060$</p>
Rocas Sedimentarias	<p>Carbonatos de la Fm. Doctores: Carbonatos y dolomías con niveles de chert del Cretácico Inferior al Cretácico Superior. Potencia de 300 a 1000 m.</p> <p>Fm Soyatal (10 a 224m): carbonatos arcillosos y arcillas carbonatadas de color rojo.</p> <p>Capas Cárdenas (aprox 350 m): arcillas grises fisiles.</p>	<p>Carbonatos y dolomías de la Fm. Morelos (Aptiano-Albiano) Estratos gruesos y masivos de carbonatos de plataforma. Horizontes Continentales.</p> <p>Fm. Mezcala Lutitas, areniscas y conglomerados con calizas. Origen Marino.</p> <p>Fm. Balsas: Conglomerados continentales, areniscas, calizas, yeso. Origen continental. Molasa.</p>

CARACTERÍSTICAS DE LOS YACIMIENTOS	DISTRITO DE LAS CUEVAS – EL REALITO	DISTRITO DE TAXCO
Tipo	Predominio de los depósitos monominerales (sin sulfuros ni elementos metálicos).	Predominio de los depósitos monominerales (sin sulfuros ni elementos metálicos). También fluorita como ganga de los depósitos metálicos de Ag-Pb-Zn.
Paragénesis mineral	<p>Fluorita Predominantemente masiva y de grano fino. Gran variedad cromática. 5 generaciones. Inclusiones sólidas de sulfato y arcilla.</p> <p>Sílice Cuarzo y calcedonia. Grano fino. Cristales euhedrales en cavidades.</p> <p>Calcita Grano grueso</p> <p>Otros minerales Óxidos de Mn y Fe</p>	<p>Fluorita Predominantemente masiva y de grano fino Gran variedad cromática. Predomina la de color violáceo y gris. Mínimo 3 generaciones. Inclusiones sólidas de uraninita, óxidos de Fe y Mn, barita.</p> <p>Sílice Cuarzo y calcedonia. Grano fino a muy fino. Relleno de cavidades, remplazamiento e intercrecimiento de fluorita.</p> <p>Carbonatos: Calcita blanca de grano grueso y pequeñas cantidades de siderita. Relleno de cavidades y vetas tardías. Frecuentemente recristalizado.</p> <p>Otros minerales Barita Óxidos de Fe y Mn Sericita Pequeños cristales de pirita Caolinita Halloysita Illita Uraninita</p>

CARACTERÍSTICAS DE LOS YACIMIENTOS	DISTRITO DE LAS CUEVAS – EL REALITO	DISTRITO DE TAXCO
Texturas	Masiva Bandeada Brechas: clastos de fluorita y carbonato en un cemento de fluorita y calcita. La proporción F/Cb decrece al aproximarnos a las rocas carbonatadas.	Masiva Rítmica Bandeada Brechas hidráulicas (diferentes tipos) De disolución De crecimiento en bandas En definitiva, muy variable.
Morfología de los cuerpos	Tabulares y chimeneas	Tabulares e irregulares
Génesis	Remplazamiento del carbonato y relleno de cavidades.	Remplazamiento del carbonato y relleno de cavidades.
Distribución	LITOLÓGICA Contacto entre los carbonatos de la Fm. Doctores del Cretácico Inferior y una brecha riolítica del Cretácico inferior. TECTÓNICA Asociación a los límites de una gran caldera volcánica preexistente.	LITOLÓGICA Contacto entre los carbonatos de la Fm. Morelos del Cretácico y las lavas de la Fm. Acamixtla. TECTÓNICA Cerca de estructuras importantes (falla Teloloapan-Taxco). Zona de “pull apart”. Zonas con predominio de fallas de desplazamiento lateral. Régimen distensivo.
Dimensiones	Cuerpo principal: 100 m de anchura por 1800 m de longitud, profundidad no especificada. Ley: promedio 60-90% CaF ₂ . Tonelaje: no reportado.	Cuerpo principal: ovalado 100 m x 200 m por 50 m de profundidad (forma cónica). Ley: muy variables, hasta 90% CaF ₂ . Tonelaje: 0.7-1 millón de Tm.
Alteración	Caolinitización + Silicificación.	Argilitización + Silicificación.
Otras mineralizaciones	La Consentida, El Realito, El Refugio.	El Gavilán, Los Tréboles, Don Baldomero.

CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS	DISTRITO DE LAS CUEVAS – EL REALITO	DISTRITO TAXCO
Inclusiones fluidas	<p>TIPOS L+V (predominantes) L Bituminosas.</p> <p>Composición: Na, K, Cl, Ca y Mg.</p> <p>Th 60°C a 130°C Salinidad : 0-3 % eq. NaCl</p> <p>Tamaño inferior a 30 micras.</p>	<p>TIPOS L+V Puntualmente ricas en materia orgánica.</p> <p>Composición: NO ANALIZADA.</p> <p>Th 120°C a 180°C Salinidad : 0-7.5 % eq. NaCl</p> <p>Tamaño promedio de 10 a 30 micras.</p>
Isótopos estables	NO HAY DATOS	<p>Carbonatos $\delta^{18}\text{O}$ 18 a 24 ‰ $\delta^{13}\text{C}$ 0 a -10 ‰</p> <p>Silicatos $\delta^{18}\text{O}$ 12 a 24 ‰</p> <p>Fluido en equilibrio (Q – Cc) $\delta^{18}\text{O}$ +3 a +5‰</p>
Isótopos radiogénicos	<p>Sr inicial Carbonato: 0.70760 (0.7072-0.7075, según curva marina) Fluorita: 0.70760</p> <p>Sm/Nd : NO HAY DATOS</p>	<p>Sr inicial Carbonato: 0.7073 – 0.7074 Fluorita: 0.70785 a 0.70778</p> <p>Sm/Nd : 0.512583 a 0.512539 Epsilon Nd: -1 a -4</p>
Edad	La misma que el volcanismo: datación indirecta. Edad (U-Th)/He en fluoritas de prueba: 25 ± 2 Ma.	Edad mínima en sericita por K/Ar ~30 Ma. Edad (U-Th)/He: 32±2 Ma en fluorita temprana.
REE	Predominio de patrones enriquecidos en LREE. Anomalías negativas de Eu. Patrones de fluorita similares a los del encajante.	Predominio de patrones enriquecidos en LREE. Predominio de anomalías negativas de Eu. Patrones menos enriquecidos que los del encajante. Predominan los patrones similares a los de la roca volcánica. Discriminación de depósitos asociados a sulfuros. mediante estos patrones de REE.
Origen sugerido para el fluido	Aguas meteóricas (ligeramente ácidas) calentadas.	Aguas meteóricas (ligeramente ácidas) calentadas No se descarta la presencia de un componente magmático (isótopos de C).

COMENTARIOS

Es interesante determinar la continuidad entre los depósitos de fluorita del norte de México caracterizados por Ruiz (1983) y los situados al sur de la Faja Volcánica, dado que es un dato que puede hablarnos de la continuidad de la Sierra Madre Occidental hasta el sur de México. Está reportado que hay diferencias estructurales (dominio tectónico) al N y al S del eje Neovolcánico, sin embargo, observamos que las características entre ambos distritos de fluorita son bastante similares: encajante, edad, paragénesis mineral, tipos de depósito.

En definitiva, por lo que respecta a los depósitos de fluorita estudiados, no se observa ninguna migración temporal o geoquímica hacia el sur ni se requiere de un contexto geológico distinto para explicarlos. En ambos casos los yacimientos se asocian a regímenes distensivos con estructuras tectónicas quizás diferentes (caldera volcánica en Las Cuevas, zona de "pull apart" en Taxco).

Las diferencias más importantes son el tamaño y el contenido de REE. Es lógico que los contenidos y patrones de REE sean distintos ya que están muy influenciados por las características locales de cada distrito. Los isótopos de Sr son más elevados para la fluorita de Taxco evidenciando la existencia de un componente más radiogénico en esta zona. La edad obtenida por (U-Th)/He es solo ligeramente superior a la obtenida por Ruiz (1983) de forma indirecta (Rb/Sr) para el distrito de las Cuevas.

En el caso de Taxco detectamos fluidos ligeramente más salinos y más calientes que los que se han descrito para los yacimientos de las Cuevas. Sin embargo en ambos casos creo que se trata principalmente de aguas meteóricas ligeramente ácidas calentadas, que por interacción con el carbonato cambian de pH e incrementan la cantidad de Ca, precipitando fluorita.

RESUMEN COMPARATIVO DE LOS DEPÓSITOS DE FLUORITA DE TAXCO Y LOS DEPÓSITOS DE FLUORITA DEL NORTE DE MÉXICO (Ruiz, 1980)

Ruiz expone en el capítulo IV de su tesis doctoral los resultados obtenidos del estudio de los contenidos en REE de las fluoritas de los depósitos de la zona norte de México y su relación con los que presentan las rocas encajantes de cada uno de los depósitos. En función del encajante se consideraron tres tipos de depósitos:

1. Navidad, El Rodeo, Inde, Guadalcazar, El Realito, Las Cuevas: asociados a rocas ígneas o en el contacto de estas con carbonatos.
2. Inde, Navidad, El Rodeo: asociados a secuencias cretácicas de arcillas.
3. Paila, Mapimí, Las Cuevas y el Realito: asociados a calizas.

Nuestros depósitos se pueden relacionar principalmente con los de los tipo 1 y 3 de Ruiz.

El estudio microtermométrico y petrográfico de inclusiones fluidas permitió encontrar muestras que se corresponden con fluidos de diferente temperatura y salinidad. Se diferenciaron tres tipos básicos de inclusiones:

1. Inclusiones bifásicas (líquido+vapor; T_h 80 a 240°C; 0 a 3 wt% eq. NaCl). Se localizaron en los yacimientos: Navidad, El Rodeo, Las Cuevas, Realito y Inde.
2. Inclusiones bifásicas (vapor+líquido, T_h 120 a 150°C; 8 a 10 wt% eq. NaCl). En los yacimientos de Mapimí y Paila.
3. Inclusiones muy salinas de alta temperatura (>300°C). Solo se han encontrado en los depósitos de Guadalcazar.

En nuestro caso tenemos principalmente inclusiones similares a las del primer tipo: bifásicas y de baja salinidad. Sin embargo el rango de temperaturas de homogenización es más restringido (125 a 175 °C).

En cuanto a la génesis y contenidos totales de REE Ruiz (1983) diferencia dos tipos de depósitos de fluorita:

1. Depósitos de baja temperatura relacionados con el remplazamiento de carbonato.
2. Depósitos de alta temperatura ligados genéticamente con el metasomatismo de contacto de granitos.

Los depósitos que hemos caracterizado son, según este criterio, predominantemente del primer tipo.

Todas las fluoritas estudiadas en los yacimientos del norte se caracterizan por un enriquecimiento en LREE respecto HREE. La relación La/Lu se sitúa entre 1.5 y 6.9.

También hemos observado un enriquecimiento importante en LREE respecto a los HREE. Obtenemos siempre valores más elevados de la relación La/Lu.

Ruiz considera tres tipos de patrones de REE:

1. Enriquecimiento en LREE y anomalía negativa de europio para las rocas arcillosas y areniscas.
2. Valores muy pobres en REE en rocas carbonatadas con un patrón de HREE similar al del agua marina. Localmente anomalías negativas de Ce.
3. Enriquecimientos en LREE y a menudo anomalía negativa de Eu en rocas ígneas.

Nuestros patrones son similares a los tres tipos descritos por Ruiz pero con contenidos más bajos en REE. En todos los casos se observó que las concentraciones de REE de las fluoritas son similares a las del encajante y todo parece indicar que la distribución de REE y su abundancia en las fluoritas está controlada principalmente por las características de la fuentes, que en general no pueden considerarse únicas.

ANEXO C2. Comparación entre los yacimientos de fluorita del distrito minero de Zacualpan y los yacimientos de fluorita del distrito minero de Taxco

CARACTERÍSTICAS	DISTRITO DE ZACUALPAN	DISTRITO DE TAXCO
Secuencia Estratigráfica	<ul style="list-style-type: none"> • Unidad basal: basaltos, andesitas y riolitas con sedimentos de radiolarios (Cretácico Inicial) en la parte inferior y conglomerados con restos de fauna del Aptiano en la parte alta. • Unidad volcanoclástica del Aptiano superior. • Caliza arrecifales y detríticas. • Lutitas y areniscas. • Rocas volcánicas terciarias. 	<ul style="list-style-type: none"> • Secuencia volcano-sedimentaria metamorfozada (facies esquisto verde). Contiene esquistos, cuarcitas y pizarras, metalavas y metatobas. Edad : Cretácico inicial. • Calizas y dolomías masivas (Aptiano-Albiano). • Rocas clásticas marinas. • Conglomerados rojos con derrames volcánicos y carbonatos de agua dulce del Eoceno. • Rocas volcánicas terciarias.
Provincia	Sierra Madre del Sur Terreno Guerrero	Sierra Madre del Sur. Terreno Mixteco.
Rocas volcánicas	<p>COMPOSICIÓN Rocas metavolcánicas del Jurásico-Cretácico: Basaltos. (2 piroxenos, anfíbol, óxidos de Fe y Ti) y más localmente andesitas y riolitas. También intrusivos ácidos e intermedios asociados a la orogenia Laramide.</p> <p>Fluor: NO HAY DATOS</p> <p>GEOQUÍMICA Rocas de naturaleza calcialcalina. Enriquecimiento en LREE y HREE. Arco de islas (OIB)</p> <p>EDAD No determinada. Se estima que la formación basal empieza en el Jurásico final y abarca todo el Cretácico.</p> <p>Rocas metavolcánicas subterreno Teloloapan: $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}_{\text{inicial}}$: 0.703371 – 0.704533 $^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd}_{\text{inicial}}$: 0.512580 – 0.512737</p>	<p>COMPOSICIÓN (Morán et al. 1998) Riolitas (predominantes), andesitas y vitrófidos. Predominio de rocas de textura porfídica, matriz vítrea y fenocristales de cuarzo, sanidino, plagioclasas y biotita. Potencia muy variable (0 a 1000 m).</p> <p>Fluor: Hasta 500 ppm</p> <p>GEOQUÍMICA Rocas de naturaleza calcialcalina. Enriquecimiento en HFSE. Rocas de arco.</p> <p>EDAD Fm Acamixtla: 35 a 38 Ma Fm Teneria: 31 a 32 Ma Fm Huizteco: 31 a 32 Ma</p> <p>$^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}_{\text{inicial}}$: 0.7042 – 0.7060 $^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd}_{\text{inicial}}$: 0 a -4</p>
Rocas Sedimentarias	<p>Calizas arrecifales de la Fm. Teloloapan y Calizas detríticas de la Fm. Amatepec (Albiano-Cenomaniano Inferior).</p> <p>Lutitas y areniscas de la Fm. Pachivia/Mihuatepec del post-Cenomaniano inferior.</p>	<p>Carbonatos y dolomías de la Fm. Morelos (Aptiano-Albiano). Estratos gruesos y masivos de carbonatos de plataforma. Horizontes Continentales.</p> <p>Fm. Mezcala Lutitas, areniscas y conglomerados con calizas. Marino</p> <p>Fm. Balsas: Conglomerados continentales, areniscas, calizas, yeso. Origen continental. MoJasa.</p>

CARACTERÍSTICAS DE LOS YACIMIENTOS	DISTRITO DE ZACUALPAN	DISTRITO DE TAXCO
Tipo	Predominio de los depósitos monominerálicos (sin sulfuros ni elementos metálicos). También fluorita como ganga de los depósitos metálicos de Ag-Pb-Zn.	Predominio de los depósitos monominerálicos (sin sulfuros ni elementos metálicos). También fluorita como ganga de los depósitos metálicos de Ag-Pb-Zn.
Paragénesis mineral	<p>Fluorita Predominantemente fluorita idiomórfica masiva de color verde y blanco.</p> <p>Sílice Cuarzo</p> <p>Calcita Escasa</p> <p>Otros minerales Barita Pirita Calcopirita Esfalerita Arcillas</p>	<p>Fluorita Predominantemente masiva y de grano fino. Gran variedad cromática. Predomina la de color violáceo y gris. Mínimo 3 generaciones. Inclusiones sólidas.</p> <p>Sílice Cuarzo y calcedonia. Grano fino a muy fino. Relleno de cavidades, remplazamiento e intercrecimiento con fluorita.</p> <p>Carbonatos: Calcita blanca de grano grueso y pequeñas cantidades de siderita. Relleno de cavidades y vetas tardías. Frecuentemente recristalizado.</p> <p>Otros minerales Barita Óxidos de Fe, Mn Sericita Pequeños cristales de pirita Caolinita Halloysita Illita Uraninita</p>

CARACTERÍSTICAS DE LOS YACIMIENTOS	DISTRITO DE ZACUALPAN	DISTRITO DE TAXCO
Texturas	Masiva Relleno de cavidades Raramente brechoide	Masiva Rítmicas y bandeadas Bandeada Brechas hidráulicas (diferentes tipos) De disolución En definitiva muy variable.
Morfología de los cuerpos	Tabular	Tabulares e irregulares Brechoides
Génesis	Vetas hidrotermales de baja temperatura.	Reemplazamiento del carbonato y relleno de cavidades.
Distribución	LITOLÓGICA En las rocas metamórficas a poca distancia del contacto de estas con rocas volcánicas del terciario. TECTÓNICA Fallas distensivas.	LITOLÓGICA Contacto entre los carbonatos de la Fm. Morelos del Cretácico y las lavas de la Fm. Acamixtla. TECTÓNICA Cerca de estructuras importantes (falla Teloloapan-Taxco). Zona de "Pull apart" . Zonas con predominio de fallas de desplazamiento lateral. Régimen distensivo.
Dimensiones	Cuerpo principal: General Escobedo. Ley: variable. Tonelaje: no reportado	Cuerpo principal: La Azul: 100 m x 200 m por 50 m de profundidad (forma cónica). Ley: muy variables, hasta 90% CaF ₂ . Tonelaje: 0.7-1 millón de Tm.
Alteración	Silicificación.	Argilitización + Silicificación.
Otras mineralizaciones	Natalia.	El Gavilán, Los Tréboles, Don Baldomero.

CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS	DISTRITO DE ZACUALPAN	DISTRITO DE TAXCO
Inclusiones fluidas	TIPOS L+V Composición: NO ANALIZADA Th : 170°C - 200°C Salinidad : 0-3 % eq. NaCl Tamaño promedio de 10 a 15 micras.	TIPOS L+V Alguna muestras ricas en materia orgánica (hidrocarburos). Composición: NO ANALIZADA Th : 120°C a 180°C Salinidad : 0-7.5 % eq. NaCl Tamaño promedio de 10 a 30 micras.
Isótopos estables	NO HAY DATOS	Carbonatos $\delta^{18}\text{O}$ 18 a 24 por mil $\delta^{13}\text{C}$ 0 a -10 por mil Silicatos $\delta^{18}\text{O}$ 12 a 24 por mil Fluido en equilibrio $\delta^{18}\text{O}$ -4 a 7 por mil
Isótopos radiogénicos	Sr inicial Fluorita: 0.712589 Sm/Nd : 0.512338 Epsilon Nd: -6	Sr inicial Calcita: 0.70740 Fluorita: 0.707845 a 0.707779 Sm/Nd : 0.512583 a 0.512539 Epsilon Nd: -1 a -4
Edad	No se ha podido determinar.	Edad mínima en sericita por K/Ar ~30 Ma Edades (U-Th)/He (varias generaciones) <ul style="list-style-type: none"> • 34 Ma • 17 Ma • 5-15 Ma
REE	Patrones variables. Localmente enriquecidos en HREE y similares en algunos casos a los que presenta la roca metamórfica.	Predominio de patrones enriquecidos en LREE. Predominio de anomalías negativas de Eu. Patrones menos enriquecidos que los del encajante. Predominan los patrones similares a los de la roca volcánica. Discriminación de depósitos asociados a sulfuros mediante estos patrones de REE.
Patrones de lantánidos	$\text{La/Lu} \approx 1$ LREE/HREE variable	$\text{La/Lu} \gg 1$ LREE/HREE $\gg 1$
Origen sugerido para el fluido	Fluidos hidrotermales de baja temperatura.	Aguas meteóricas (ligeramente ácidas) calentadas La presencia de pequeñas proporciones de un componente magmático es muy probable.

COMENTARIOS

La comparación entre los yacimientos de los distritos mineros de Zacualpan y Taxco es interesante dado que nos permite establecer diferencias entre tipos diferentes de depósito que a su vez se encuentran encajados en rocas de naturaleza diferente. A pesar de que la mineralogía es similar, en el caso de los depósitos Zacualpan la fluorita presenta escasa variación cromática y textural. Por lo que respecta a la geoquímica de lantánidos en el caso de Zacualpan los depósitos se encuentran encajados en rocas metamórficas. El enriquecimiento en lantánidos es superior y está básicamente relacionado con los patrones observados en la roca del encajante. También es interesante observar que las fluoritas del distrito de Taxco están relacionadas con el reemplazamiento del carbonato y son ricas en materia orgánica y uranio mientras que las del distrito de Zacualpan no presentan estas características.

La influencia del encajante también se observa en los datos isotópicos de Rb-Sr y Sm-Nd ya que las fluoritas de Zacualpan presentan valores más altos de la relación de Sr y más negativos del valor de ϵ_{Nd} lo cual se relaciona con la presencia de un componente más cortical como fuente de los fluidos asociados a la mineralización.

Por lo que respecta a los datos de inclusiones fluidas en el caso de Zacualpan se obtienen valores más altos y homogéneos de temperatura y más bajos y homogéneos de salinidad que para el caso de los depósitos de fluorita del distrito minero de Taxco.

En el distrito minero de Zacualpan no se ha observado conexión entre las rocas ígneas y los yacimientos de fluorita pero es posible que aquella exista en profundidad.

ANEXO C3. Comparación entre los depósitos de fluorita del sur de México y los depósitos de tipo Mississippi Valley

Los depósitos denominados Mississippi Valley Type o MVT son un tipo de depósitos minerales muy importantes dado que proporcionan aproximadamente el 35% de Pb y Zn mundial. Los principales yacimientos de este tipo se ubican en América del Norte y Europa.

Los depósitos denominados Mississippi Valley Type o MVT son un tipo de depósitos minerales muy importantes dado que proporcionan aproximadamente el 35% de Pb y Zn mundial. Los principales yacimientos de este tipo se ubican en América del Norte y Europa.

Las características de estos depósitos pueden encontrarse en muchas publicaciones como Anderson y Macqueen (1982), Kisvarsanyi et al. (1983), Leach et al. 1995, Sangster (1968), (1990), Sverjensky (1986).

Estos depósitos presentan un amplio rango composicional que va desde los que tienen esencialmente Pb con trazas de Zn, F y Ba, a casi puros de Zn o mezclas con cantidades importantes de los cuatro elementos mencionados. Este amplio rango composicional sugiere la existencia de importantes diferencias en la geoquímica de fluidos mineralizantes y probablemente en el mecanismo de deposición. Por ejemplo Morrow y Cumming (1982) dividen a los MVT en diferentes grupos según su composición isotópica de plomo.

Casi siempre se asocian a un encajante carbonatado y se atribuye a estas rocas una gran capacidad de tamponar (buffering) las soluciones ácidas de forma que este proceso controla la movilidad del Pb, Zn, As y otros componentes del sistema.

Los depósitos MVT de América del Norte se han atribuido a migraciones a gran escala de fluidos de cuenca durante procesos orogénicos de tipo convergente. Pero en otros distritos de Europa estos depósitos se han asociado a las plataformas carbonatadas que se forman con la extensión tectónica existente del Paleozoico Tardío al Mesozoico. Se cree que los MVT se formaron principalmente durante dos episodios de la historia de la Tierra: Paleozoico final (asociados con las colisiones de la Pangea) y Terciarios (asociados con las orogénias Alpina y Laramídica). No existe, sin embargo, un modelo tectónico global de este grupo de yacimientos.

La mayoría de modelos existentes para estos depósitos relacionan la migración de fluidos con regímenes tectónicos de tipo compresivo pero no existen modelos detallados para algunos de los depósitos de Europa y África que se han relacionado históricamente con la desintegración de la Pangea. Algunas de las características generales más destacables de estos depósitos son:

1. Pueden presentar formas y tamaños altamente variables.
2. No se encuentran asociados a rocas magmáticas.
3. Se trata siempre de distritos mineros de gran extensión horizontal.
4. La galena es generalmente pobre en Ag y la esfalerita pobre en Fe.
5. Como minerales de ganga encontramos dolomita, calcita, algo de sílice y de piritita y/o marcasita.
6. Genéticamente se relacionan con el reemplazo de dolomias o carbonato dolomitizado.
7. También como vetas (Cave in Rock, Illinois) relleno de cavidades y brechas de colapso.
8. Se encuentran generalmente en los márgenes de las mayores cuencas sedimentarias del mundo en que los sedimentos cubren plataformas cratónicas. Es decir principalmente en márgenes pasivos y anorogénicos.
9. Los principales procesos de alteración que se observan en los MVT son silicificación, piritización, dolomitización y recristalización.
10. Los fluidos mineralizantes se relacionan con aguas connatas de alta salinidad (15-30 wt% eq NaCl) y de baja temperatura (50° -225°C).
11. Estructuralmente son muy simples y la circulación de los fluidos está controlada principalmente por los diferentes tipos de porosidad del sistema.
12. Dado que frecuentemente la estructura y geometría del depósito es similar a la del encajante se consideran epigenéticos y estratiformes.

13. La génesis de los mismos se relaciona con la deposición de los metales a partir de agua de cuenca que se pone en circulación como respuesta a la compactación.

Uno de los aspectos analíticos que ha proporcionado más información sobre este tipo de depósitos es el estudio microtermométrico y composicional de las inclusiones fluidas (Roedder 1976, 1979) Algunos de los aspectos que se pueden detallar a partir del estudio de las inclusiones fluidas son:

1. La densidad del fluido es siempre superior a 1.1 g/cm^3 .
2. La tasa de movimiento del fluido es siempre muy lenta (pocos m/año).
3. La temperatura obtenida está generalmente entre $100^\circ\text{-}150^\circ\text{C}$ y muy raramente llega a los 200°C . A menudo la calcita tardía presenta temperaturas de homogenización incluso más bajas ($T_h < 100^\circ\text{C}$).
4. La salinidad es elevada (15 a 30 % NaCl eq.) pero raramente se encuentran cristales de halita.
5. Los fluidos mineralizantes son soluciones ricas en ClNa y ClCa_2 y con menor cantidad de Mg, K, B y S.
6. Es frecuente encontrar materia orgánica como burbujas de gas (principalmente de CH_4), como gotas inmiscibles o como otros componentes de las soluciones.
7. Las inclusiones fluidas en barita dan valores más bajos de temperatura y salinidad que los determinados para fluorita, esfalerita o calcita.
8. El parámetro Na/K de las inclusiones es mas alto en los MVT que en los depósitos magmáticos o hidrotermales. Raramente el Ca excede al Mg.
9. La relación D/H es similar a la del agua connata (agua marina enterrada) pero algunos minerales tardíos presentan una composición distinta. Debe considerarse la posibilidad de cambios isotópicos por interacción con la roca de caja.

10. La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los minerales de ganga es mayor que para el carbonato. No se han encontrado evidencias de un origen magmático para el Sr.

Algunas de las características básicas de los MVT (paragénesis mineral, texturas, algunas alteraciones, presencia de materia orgánica) se encuentran en los depósitos de fluorita estudiados en el distrito minero de Taxco. Casi ninguna de las características fundamentales de los MVT se observa en los depósitos de fluorita del distrito minero de Zacualpan.

Algunas de los aspectos más importantes que separan a los yacimientos de Taxco de los MVT son:

1. Son depósitos de pequeño tamaño y poca extensión horizontal.
2. Están asociados a rocas volcánicas del Terciario.
3. No pueden considerarse únicamente de tipo estratiforme.
4. La salinidad de las inclusiones fluidas es mucho más baja (0-7 % NaCl eq.) que la de los MVT (15-30 % NaCl eq.).
5. Los fluidos mineralizantes son menos densos que los de los yacimientos de tipo MVT.
6. Los valores isotópicos de C y S nos informan de un pequeño componente magmático.
7. La principal componente de los fluidos mineralizantes es el agua meteórica.
8. La composición isotópica de azufre de la barita es inferior a la que se ha medido en los MVT.
9. No se pueden asociar a un margen pasivo o a un régimen anorogénico.
10. Los sulfuros de Zn y Pb son muy escasos. Predominan los sulfuros de Fe.
11. Se han identificado abundantes minerales de uranio (uraninita), muy escasos o inexistentes en los MVT.

Concluimos que los depósitos de fluorita de Taxco y Zacualpan no pueden clasificarse como MVT.

ANEXOS

Anexo A

A1. Propiedades físicas más importantes de la fluorita	A3
A2. Aplicaciones de la fluorita en diferentes campos de la industria	A4
A3. La producción de fluorita en México.....	A5
A4. El color de la fluorita	A10

Anexo B

B1. Tabla descriptiva e informativa de las muestras utilizadas	B1
B2. Análisis mineralógico mediante Difracción de Rayos X (DRX)	B17
B3. Análisis de lantánidos y elementos traza mediante ICP-MS	B21
B4. Análisis micrométrico de inclusiones fluidas	B35
B5. Análisis de microsonda electrónica	B41

Anexo C

C1. Comparación entre los depósitos de fluorita de los distritos mineros de Taxco y Zacualpan.....	C1
C2. Comparación entre los depósitos de fluorita de los distritos mineros de Taxco y Las Cuevas.....	C9
C3. Comparación entre los depósitos de fluorita estudiados en el sur de México y los denominados “Mississippi Valley Type” o MVT	C15

Anexo D

D. Material fotográfico sobre texturas y paragénesis mineral.....	D1
---	----

ANEXO D. Material fotográfico sobre minerales y texturas

Las fotografías han sido tomadas con microscopios Leica y Olympus, una lupa binocular Leica y una microsonda electrónica JEOL Superprobe. Para los microscopios Leica y Olympus los objetivos utilizados son: 2.5x, 5x, 10x y 20x. La anchura de las fotografías tomadas con cada objetivo se muestran en la tabla siguiente:

2.5x: 3.4 mm
5x: 1.7 mm
10x: 0.85 mm
20x: 0.425 mm

Sílice

Foto 1a. Cristales idiomórficos de cuarzo de varios tamaños asociados a fluorita. Muestra Az53, 5x, nícoles cruzados.

Foto 1b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 2. Cristales de cuarzo idiomórfico en una cavidad. Muestra A15, 5x, nícoles cruzados.

Foto 3a. Agregados nodulares de sílice de baja temperatura. Muestra Az92, 5x, sin analizador.

Foto 3b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 4. Cristal idiomórfico de cuarzo con sobrecrecimiento tardío de sílice de baja temperatura. Muestra T15, 5x, nícoles cruzados.

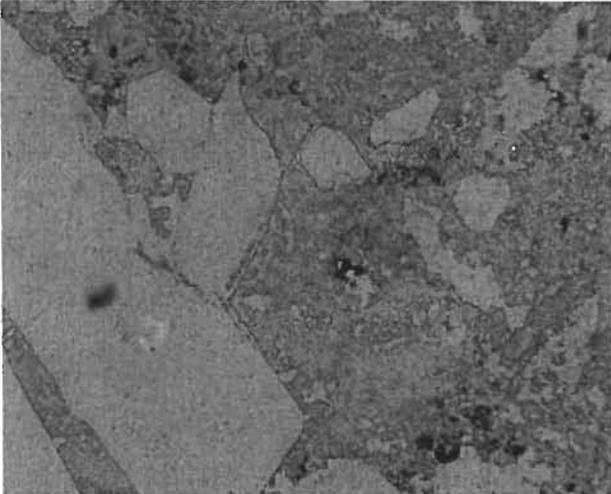


Foto 1a



Foto 1b

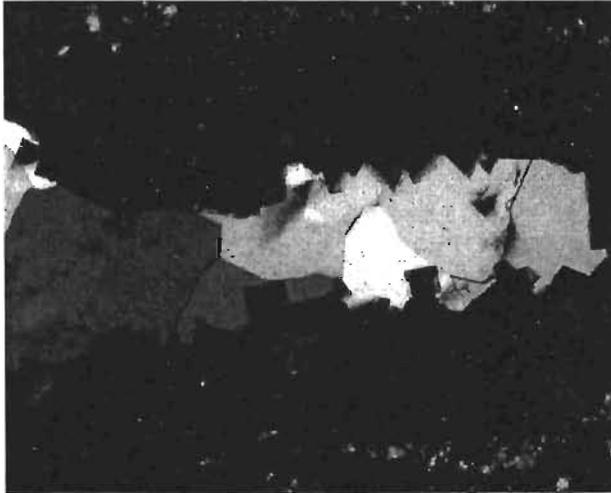


Foto 2

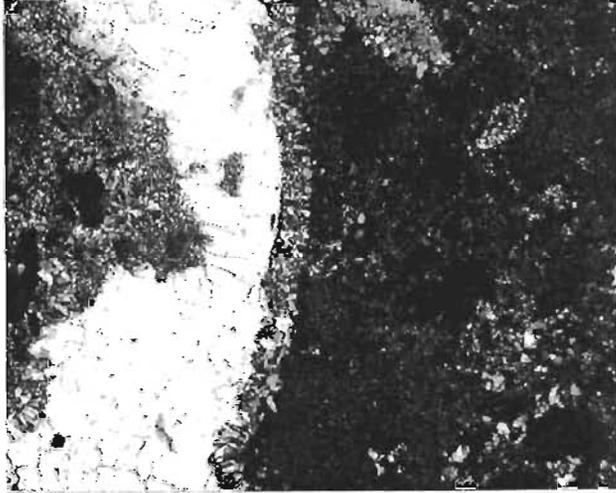


Foto 4

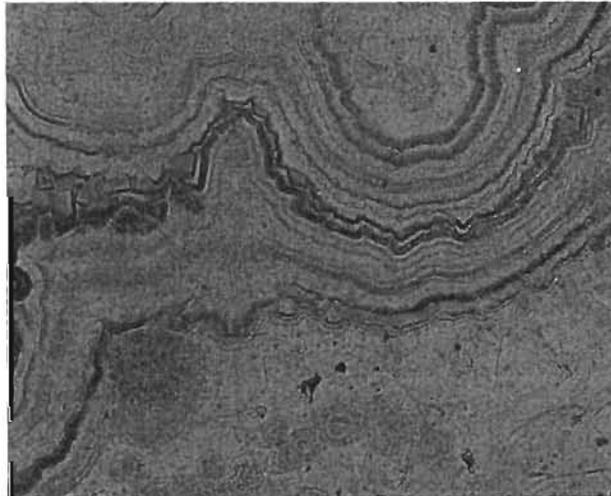


Foto 3a



Foto 3b

Carbonato

- Foto 5. Asociación característica de las mineralizaciones de fluorita del Sur de México: calcita, fluorita reemplazando parcialmente al carbonato y sílice de grano fino asociada a procesos tardíos de silicificación. Muestra T3, 5x sin analizador.
- Foto 6. Carbonato de grano fino de la Fm. Morelos con estructuras oolíticas. Muestra T1X, 5x, sin analizador.
- Foto 7. Carbonato de grano grueso recristalizado (puntos triples). Muestra T1X, 5x, sin analizador.
- Foto 8a. Estructuras de crecimiento en calcita. Las diferentes zonas están delimitadas por pequeños niveles ricos en microinclusiones de óxidos. Muestra T30, 5x, sin analizador.
- Foto 8b. Idem con nícoles cruzados.
- Foto 9. Inclusiones sólidas de óxidos de Mn en cristales de calcita. Muestra Az22, 20x, sin analizador.

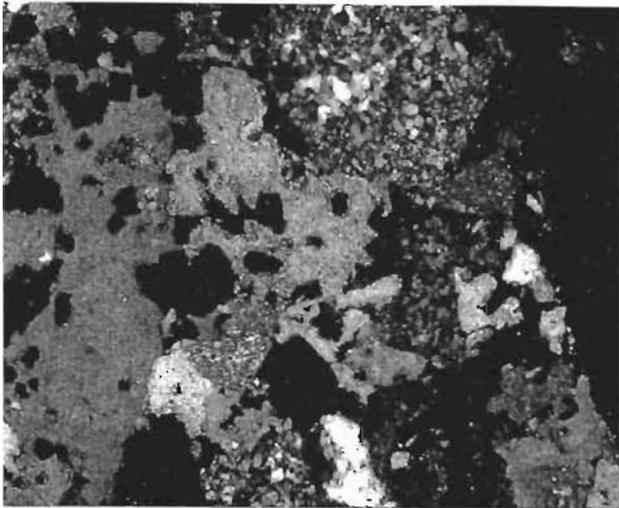


Foto 5



Foto 6

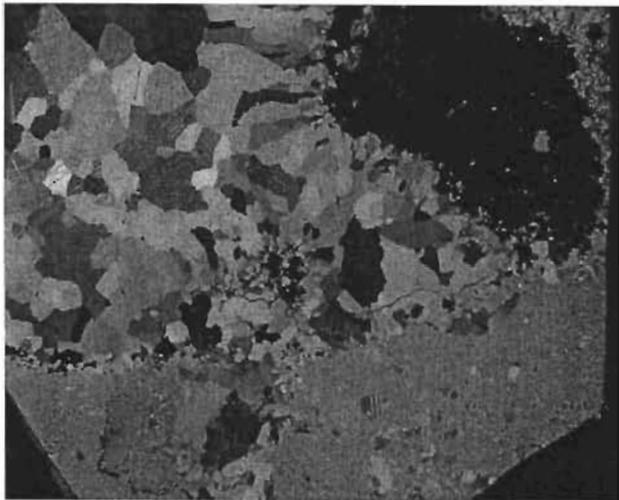


Foto 7



Foto 9

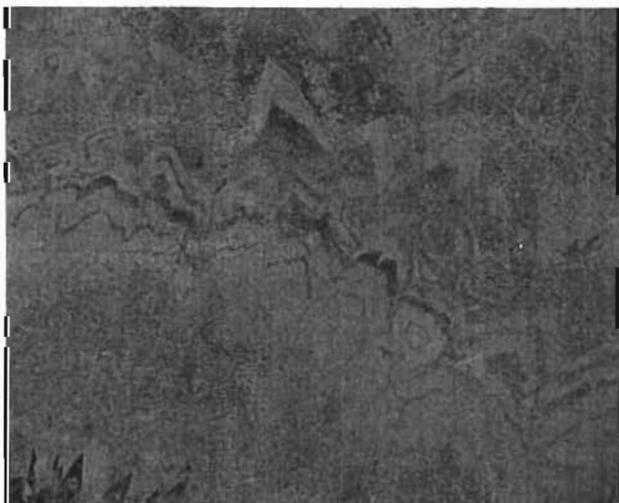


Foto 8a

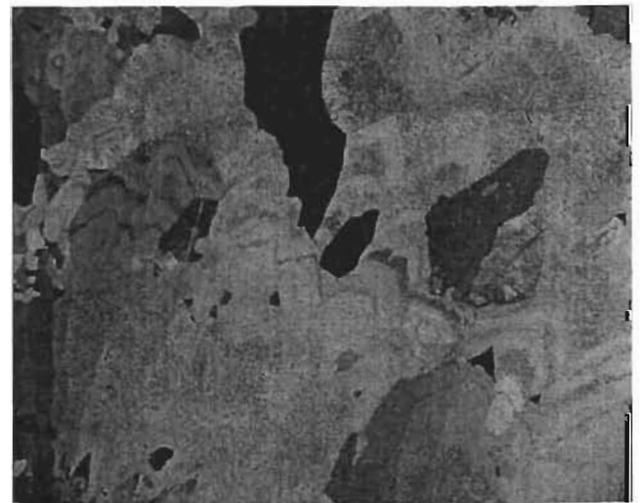


Foto 8b

Carbonato (cont.)

Foto 10a. Cristales de dolomita remplazados parcialmente por fluorita. Muestra T32.
Foto tomada en lupa binocular (1x) con nícoles cruzados.

Foto 10b. Cristales de dolomita remplazados parcialmente por fluorita. Muestra T32,
10x, nícoles cruzados.

Foto 11. Calcita hidrotermal relleno de vetas y cavidades. Muestra T33. Foto tomada en
lupa binocular (1x) con nícoles cruzados.

Foto 12a. Clastos de carbonato en una brecha con matriz de fluorita y sílice. Muestra
T14, 5x, sin analizador.

Foto 12b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 13. Vetas con textura brechoide con clastos y cemento de carbonato. Muestra T3.
Foto tomada en lupa binocular (1x) con nícoles cruzados.

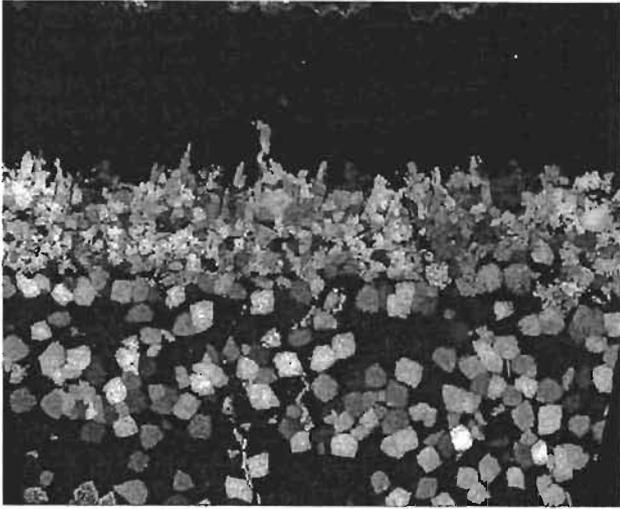


Foto 10a

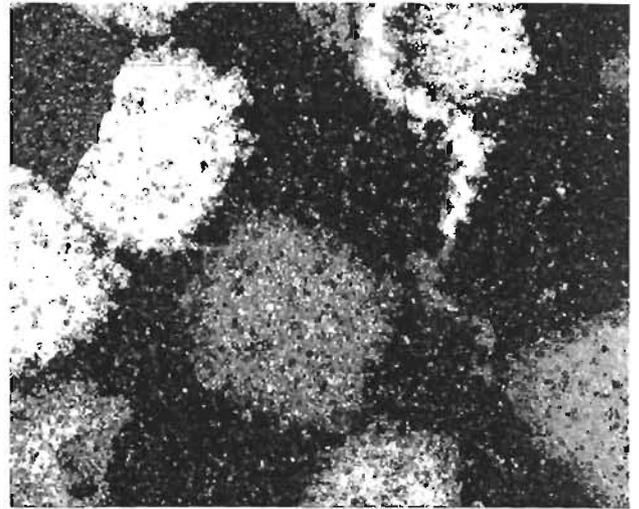


Foto 10b

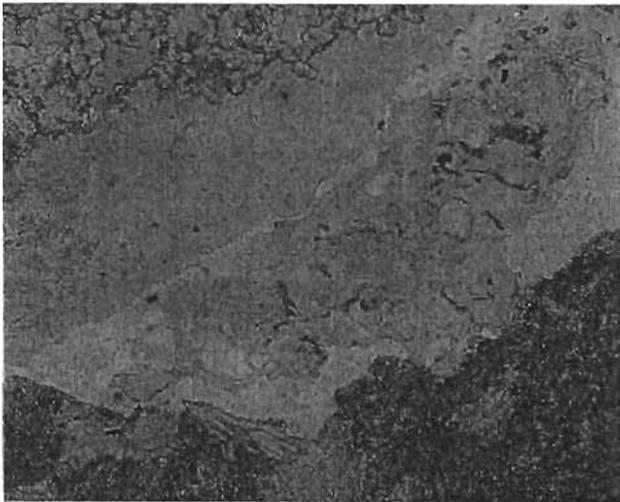


Foto 12a

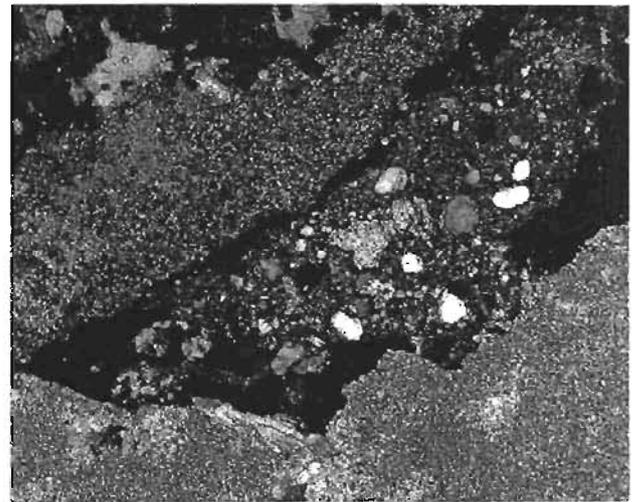


Foto 12b

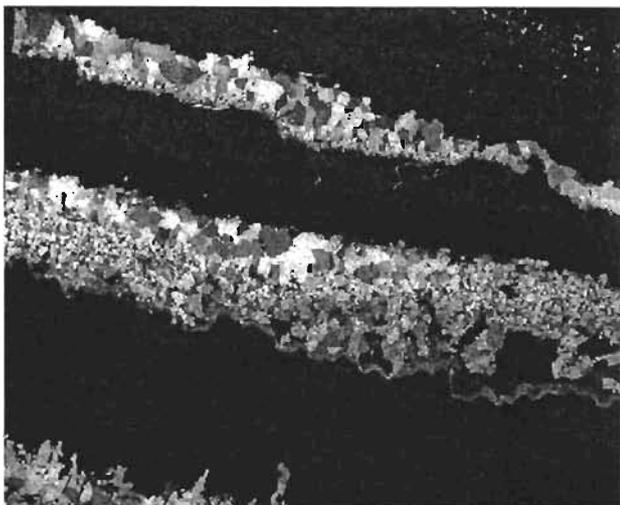


Foto 11

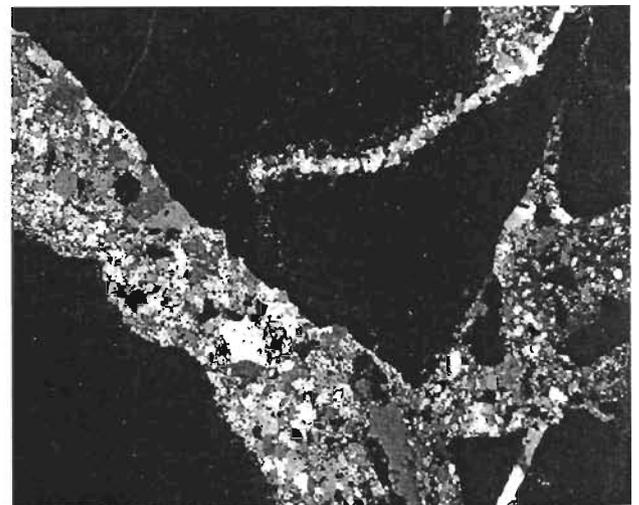


Foto 13

Carbonato (cont.)

Foto 14a. Grandes cristales de calcita reemplazados parcialmente por fluorita. Muestra Az19, 5x, sin analizador.

Foto 14b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 15a. Textura microscópica de los nódulos de calcita fibrosa. Muestra Az8, 5x, sin analizador.

Foto 15b. Textura microscópica de los nódulos de calcita fibrosa. Muestra Az8, 10x, sin analizador.

Foto 16a. Carbonato de grano fino en contacto con carbonato de grano grueso. Muestra T4, 5x, sin analizador.

Foto 16b. Idem con nícoles cruzados.

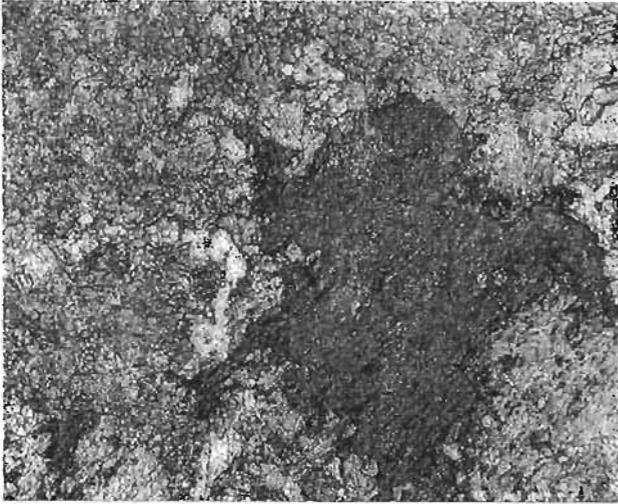


Foto 14a

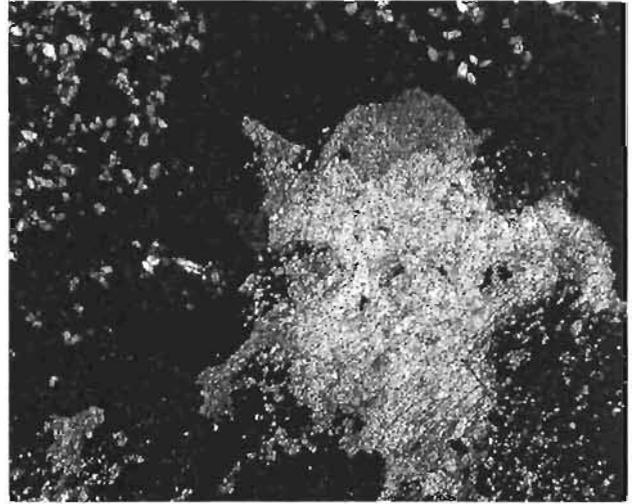


Foto 14b



Foto 16a

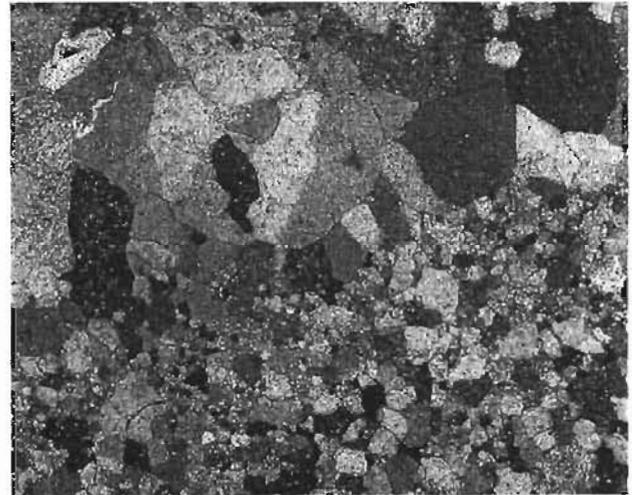


Foto 16b



Foto 15a



Foto 15b

Fluorita

Foto 17. Fluorita de grano fino. En la parte superior de la muestra está asociada a sílice de grano fino. Muestra Az10b, 5x, nícoles cruzados.

Foto 18. Grandes cristales de fluorita. Las estructuras de crecimiento se manifiestan mediante la presencia de finas bandas de óxidos. Es probable que entre las diferentes bandas existieran procesos de disolución. Muestra Az53, 5x, sin analizador.

Foto 19a. Grandes cristales de fluorita. Las estructuras de crecimiento se manifiestan mediante la presencia de finas bandas de hematita microcristalina. Es probable que entre las diferentes bandas existieran procesos de disolución. Muestra T62.6d3, 5x, sin analizador.

Foto 19b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 20a. Fluorita idiomórfica asociada a sílice microcristalina y fluorita masiva. Muestra Az53, 5x, sin analizador.

Foto 20b. Idem con nícoles cruzados.

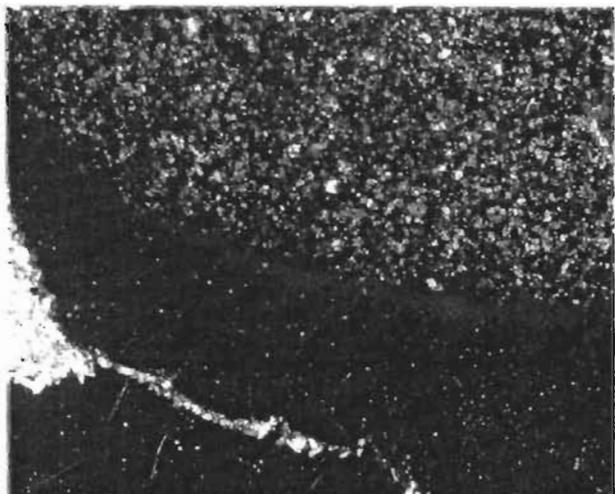


Foto 17

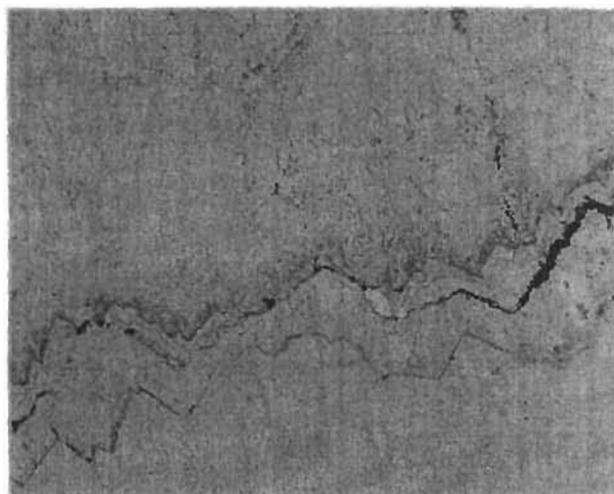


Foto 18

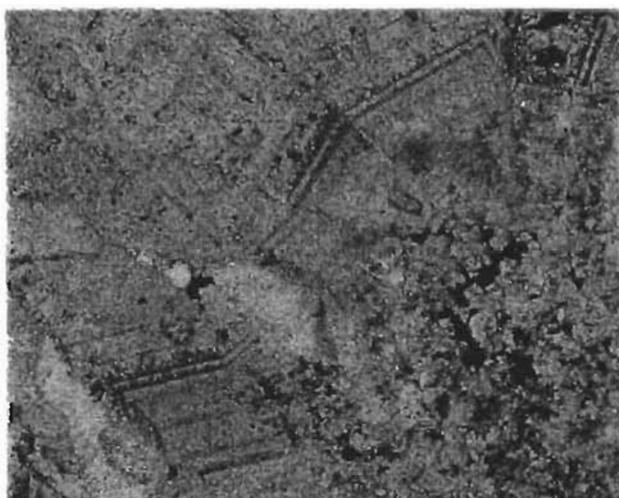


Foto 19a

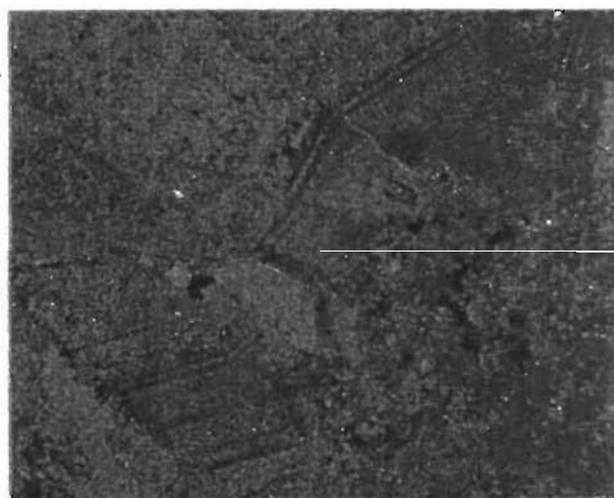


Foto 19b

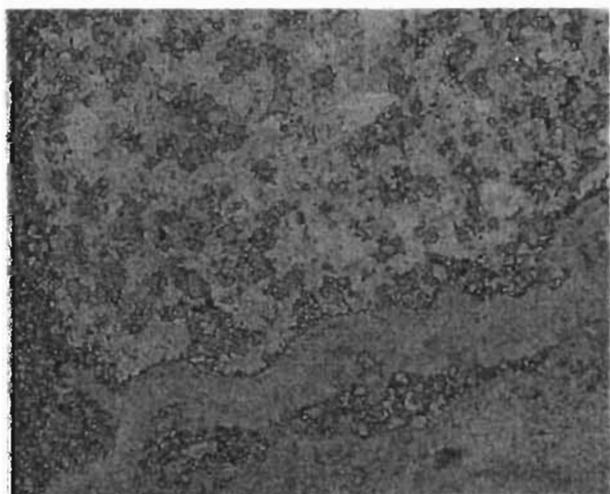


Foto 20a

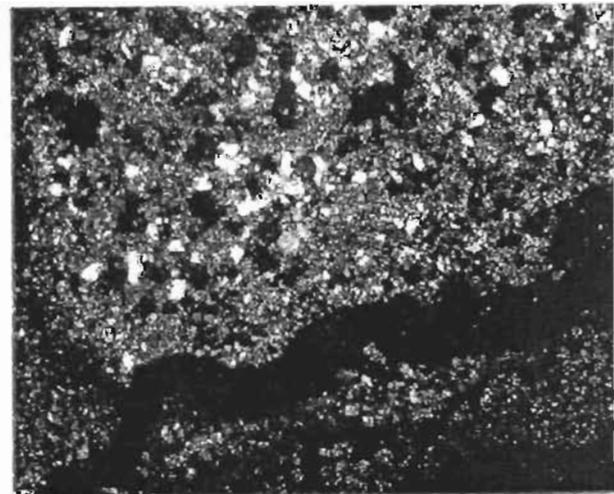


Foto 20b

Fluorita (cont.)

Foto 21a. Grandes cristales de fluorita en una matriz con cristales idiomórficos de fluorita y sílice microcristalina. Muestra T62.6d3, 5x, sin analizador.

Foto 21b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 22a. Grandes cristales de fluorita en una matriz con cristales idiomórficos de fluorita y sílice microcristalina. Muestra T49.4b6, 5x, sin analizador.

Foto 22b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 23a. Grandes cristales de fluorita que han experimentado procesos de disolución, asociados a sílice de grano fino. Muestra T2, 5x, sin analizador.

Foto 23b. Idem con nícoles cruzados.

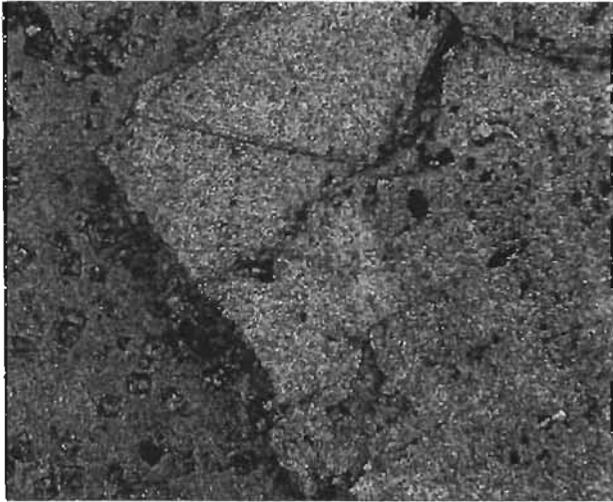


Foto 21a

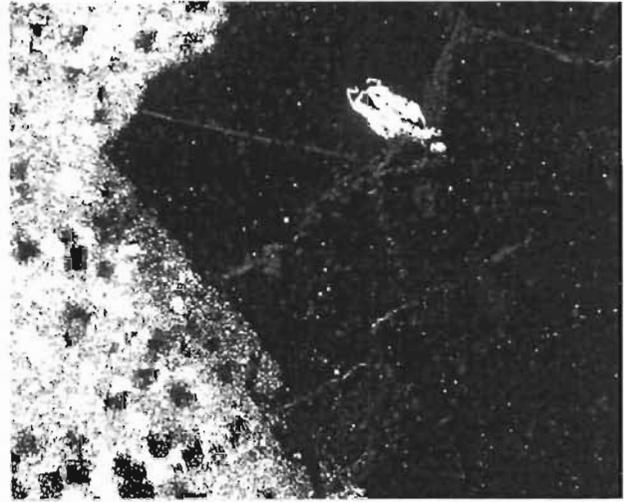


Foto 21b

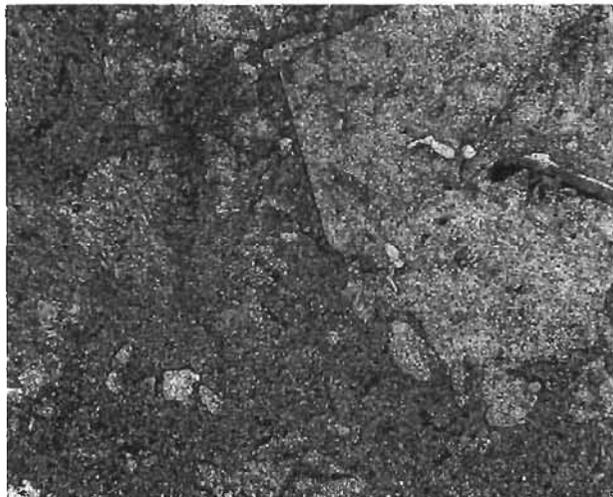


Foto 22a

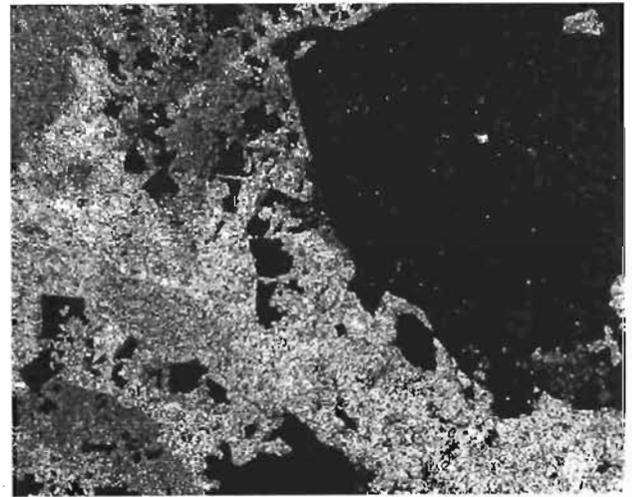


Foto 22b



Foto 23a

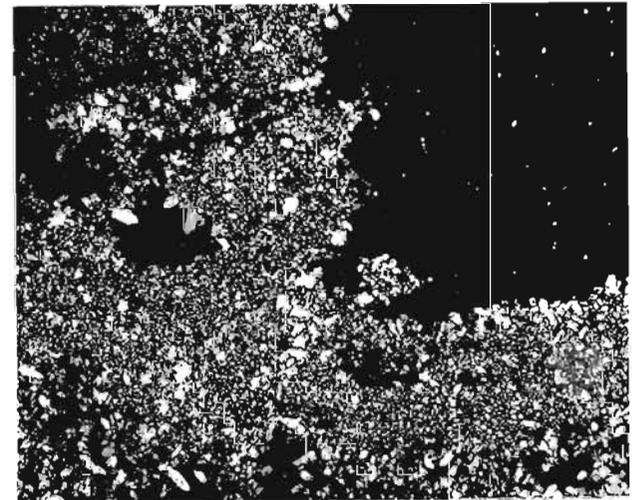


Foto 23b

Fluorita (cont.)

Foto 24a. Fluorita brechificada en una matriz de cuarzo (blastonita). Muestra Az1 1c, 5x, sin analizador.

Foto 24b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 25. Fluorita idiomórfica remplazando a carbonato. Muestra Az26, 5x, nícoles cruzados.

Foto 26. Fluorita idiomórfica transparente relleno de cavidades tardías. Muestra Az5, 5x, sin analizador.

Foto 27. Vetas de fluorita masiva. Muestra Az12c, 5x, nícoles cruzados.

Foto 32. Aspecto característico de la fluorita violácea. Muestra T1X, 20x, sin analizador.

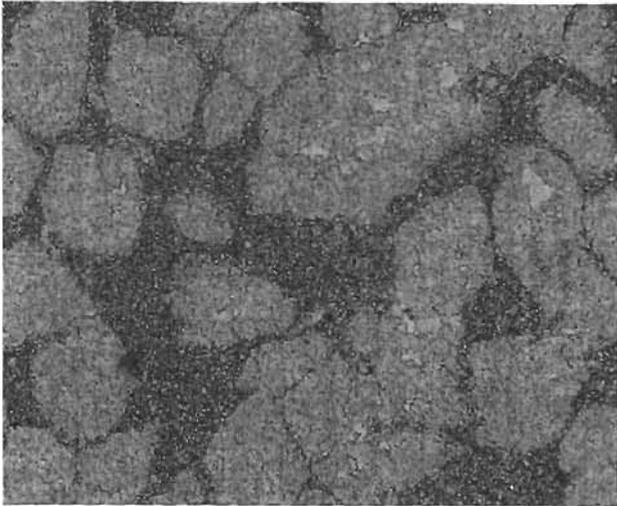


Foto 24a

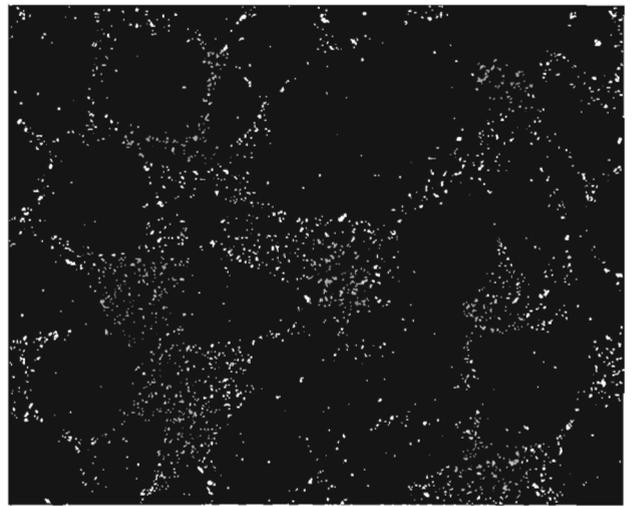


Foto 24b

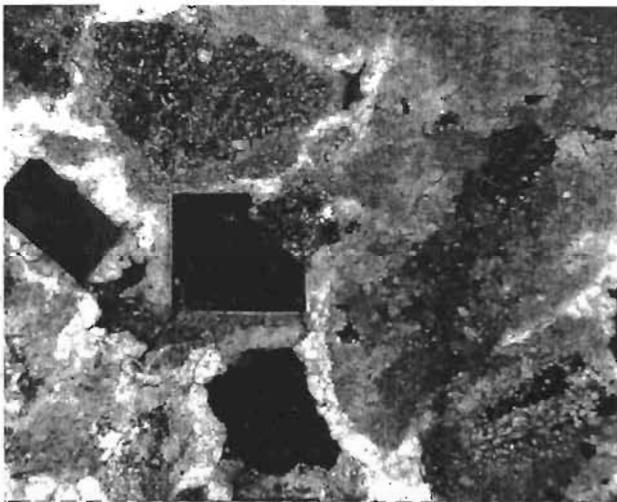


Foto 25



Foto 26

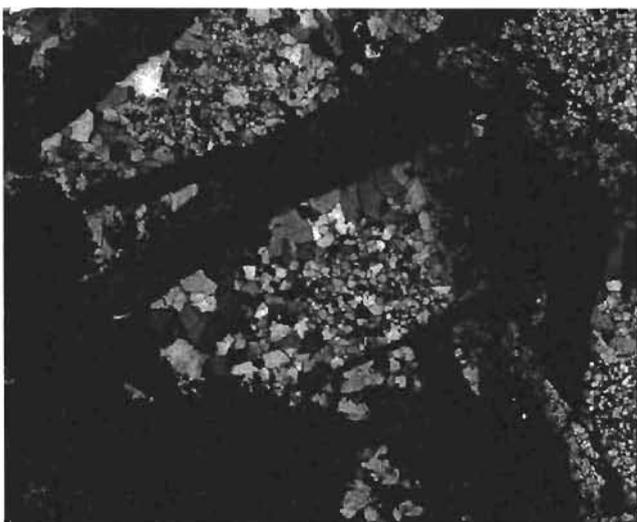


Foto 27

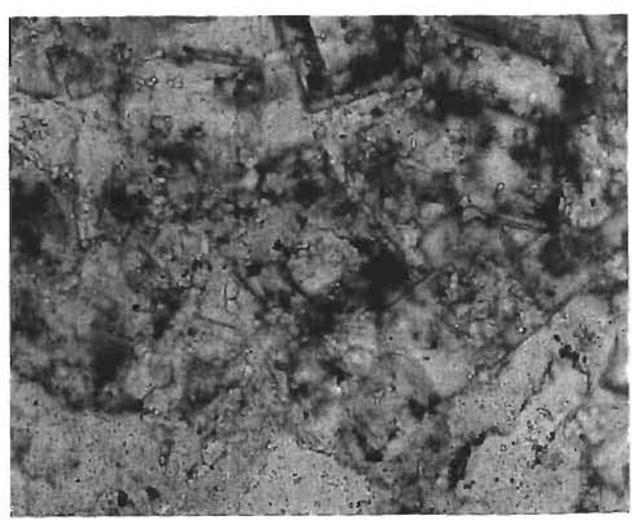


Foto 32

Fluorita (cont.)

Foto 28a. Grandes clastos fragmentados de fluorita en una matriz con carbonato y fluorita. Muestra T14. Foto tomada en lupa binocular (1x) con nícoles cruzados.

Foto 28b. Grandes clastos fragmentados de fluorita en una matriz con carbonato y fluorita. Muestra T17. Foto tomada en lupa binocular (1x) con nícoles cruzados.

Foto 29a. Fluorita violácea. Muestra Az13c, 5x, sin analizador.

Foto 29b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 30. Contacto irregular entre fluorita violácea y fluorita transparente. Muestra Az92, 10x, sin analizador.

Foto 31. Asociación de fluorita violácea y minerales opacos. Muestra T1X, 10x, sin analizador.

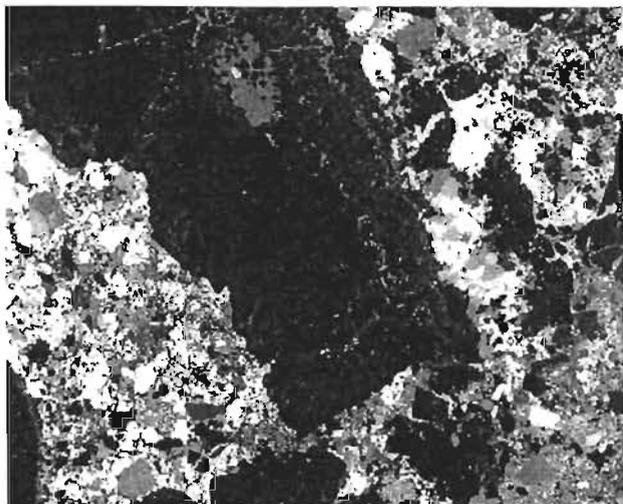


Foto 28a

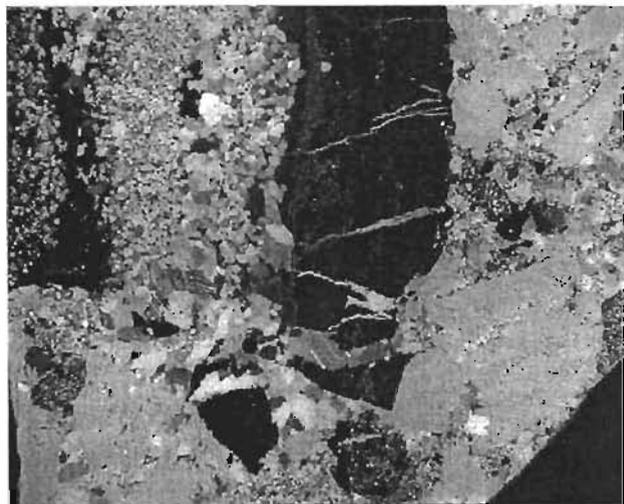


Foto 28b

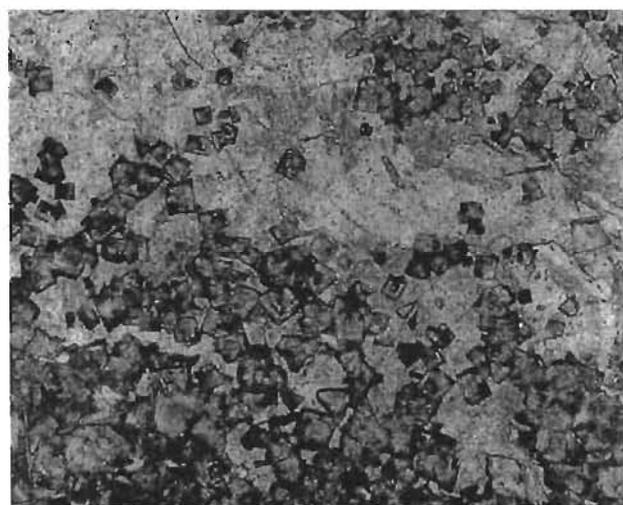


Foto 29a

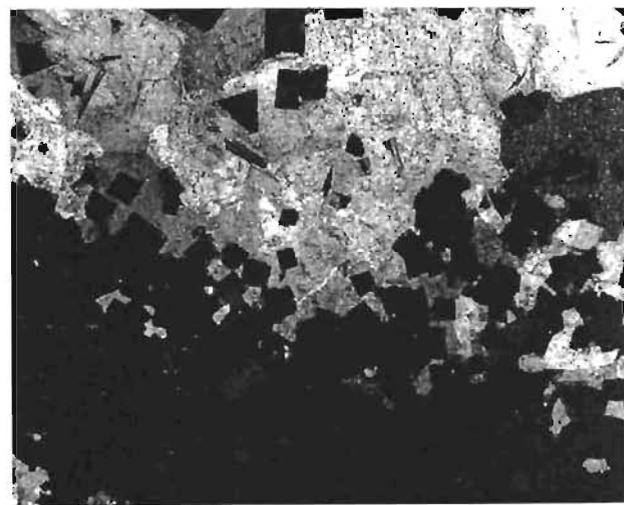


Foto 29b

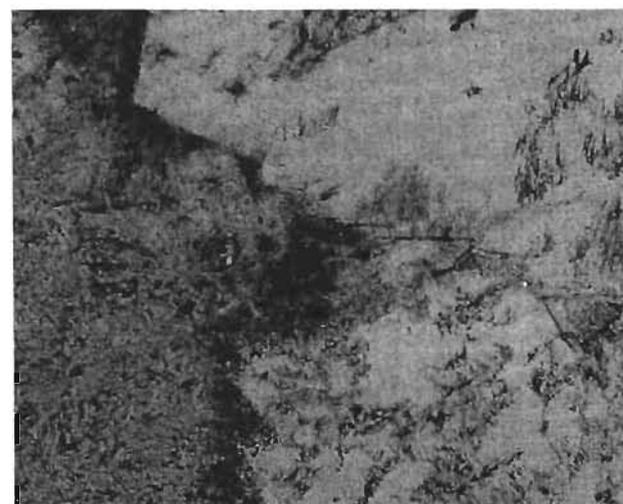


Foto 30

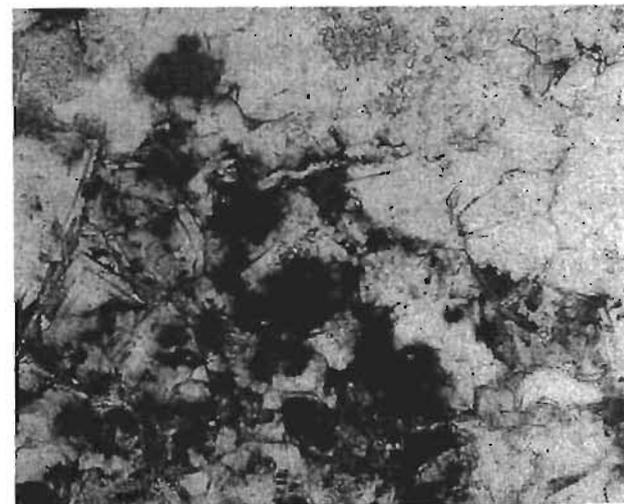


Foto 31

Micas

Foto 33a. Biotita alterada en una roca de origen volcánico mineralizada, en contacto con fluorita idiomórfica. Muestra T2. Foto tomada en lupa binocular (1x) sin analizador.

Foto 33b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 34. Restos micáceos en roca volcánica mineralizada y silicificada. Muestra Ga1, 10x, sin analizador.

Foto 35a. Vetas tardías de Sericita. Muestra T14, 5x, sin analizador.

Foto 35b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 36. Alteración de mica a opacos. Muestra A12, 10x, sin analizador.



Foto 33a

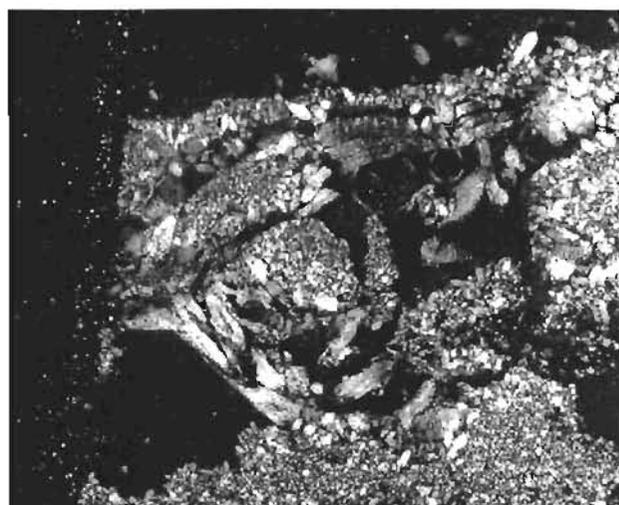


Foto 33b

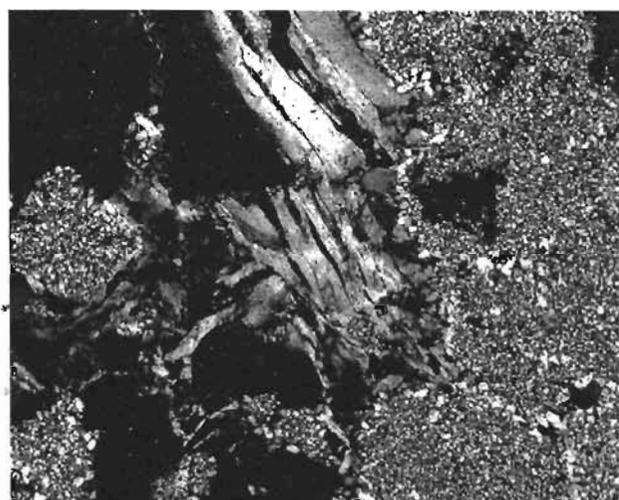


Foto 34

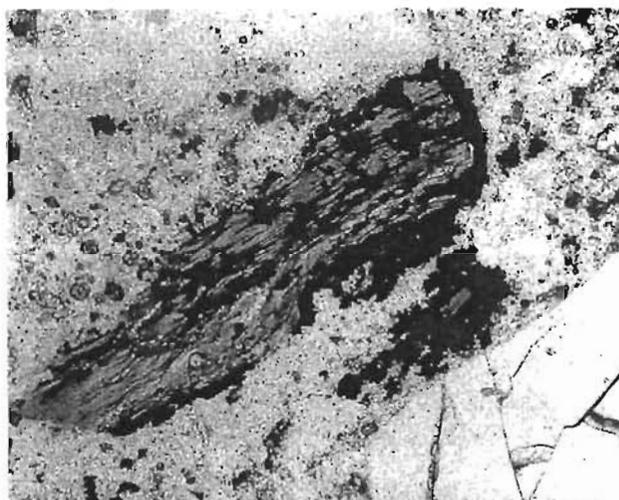


Foto 36

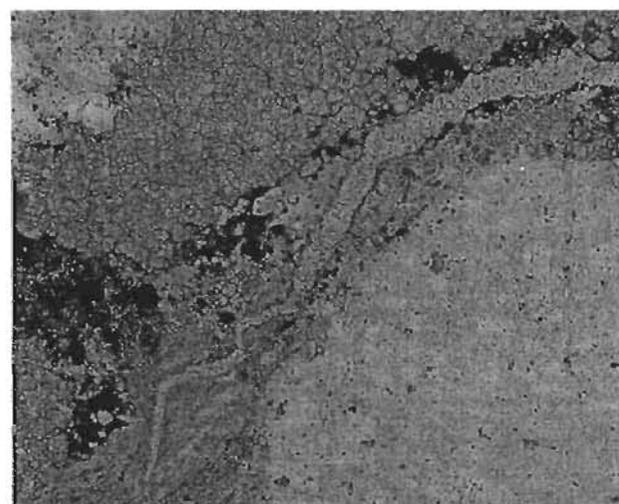


Foto 35a

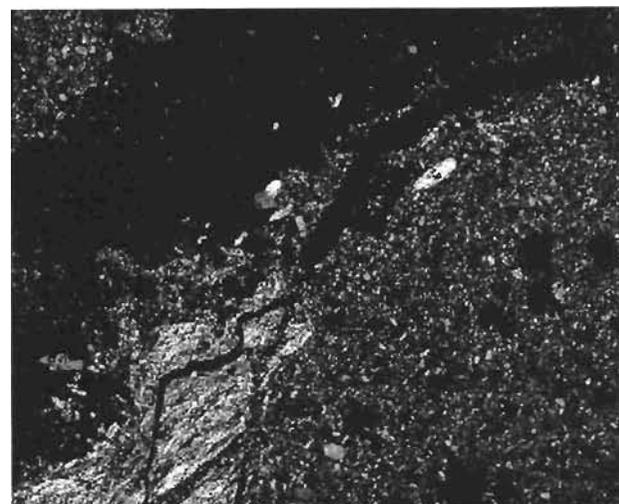


Foto 35b

Barita

Foto 37a. Cristales aciculares de barita en una matriz de fluorita. Muestra Za2, 10x, sin analizador.

Foto 37b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 38. Cristales aciculares de barita en una matriz de fluorita y sílice. Muestra T38.
Foto tomada en lupa binocular (1x) con nícoles cruzados.

Foto 39a. Asociación de cristales aciculares de barita a fluorita y sílice microcristalina.
Muestra T38, 10x, sin analizador.

Foto 39b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 40. Agregado radial de barita en fluorita. Muestra T34, 10x, nícoles cruzados.

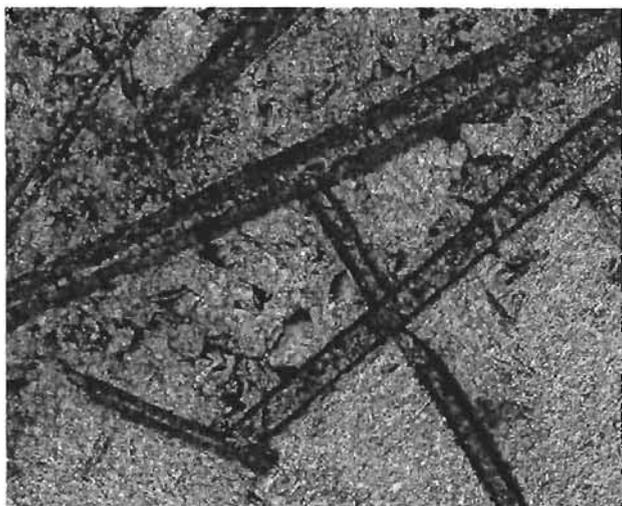


Foto 37a

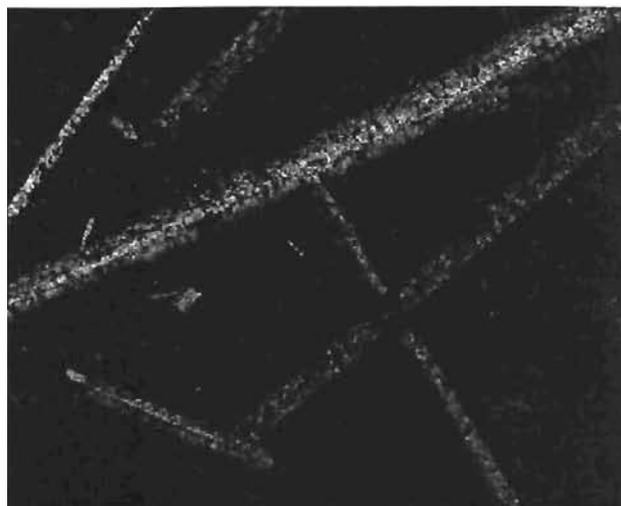


Foto 37b

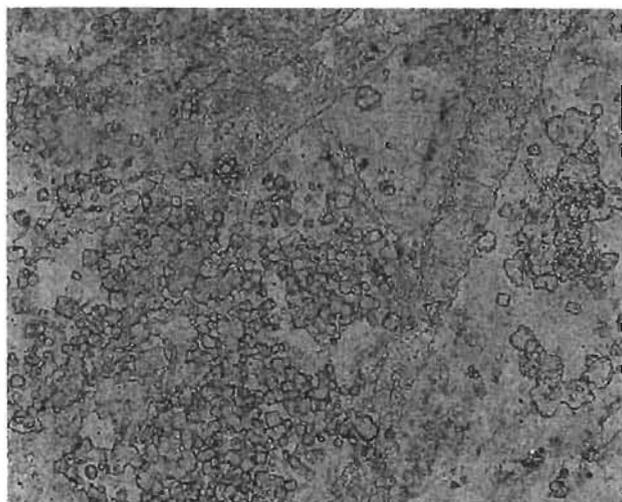


Foto 39a

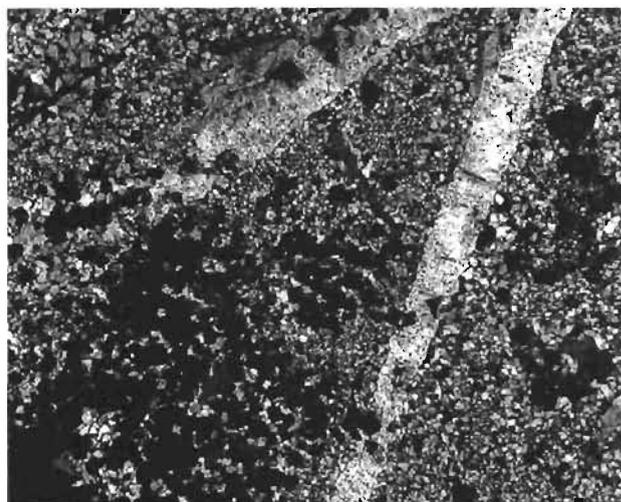


Foto 39b

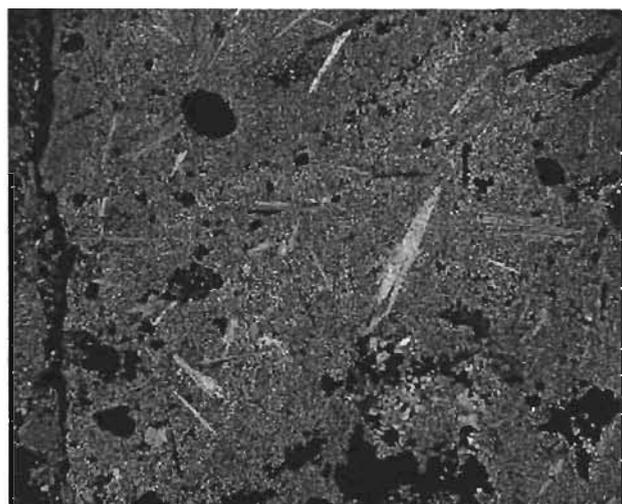


Foto 38

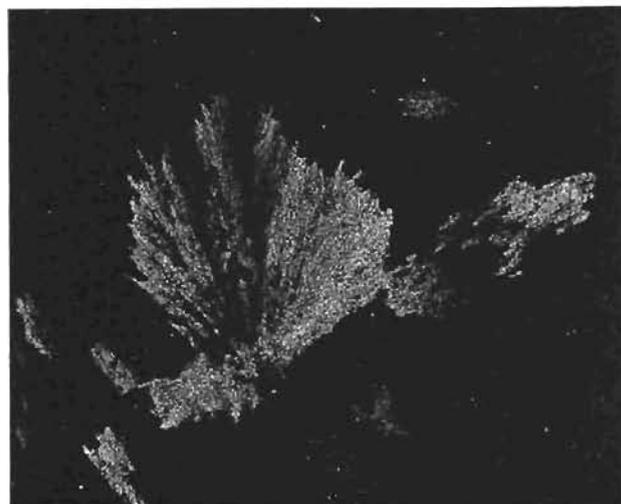


Foto 40

Barita (cont.)

Foto 41. Agregado radial de barita. Muestra T1c, 5x, nícoles cruzados.

Foto 42. Cristales de barita con crecimiento esquelético. Muestra T1, 10x, sin analizador.

Foto 43a. Cristales de barita con crecimiento esquelético. Muestra T1, 5x, sin analizador.

Foto 43b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 44. Barita asociada a fluorita violácea. Muestra T1, 5x, nícoles cruzados.

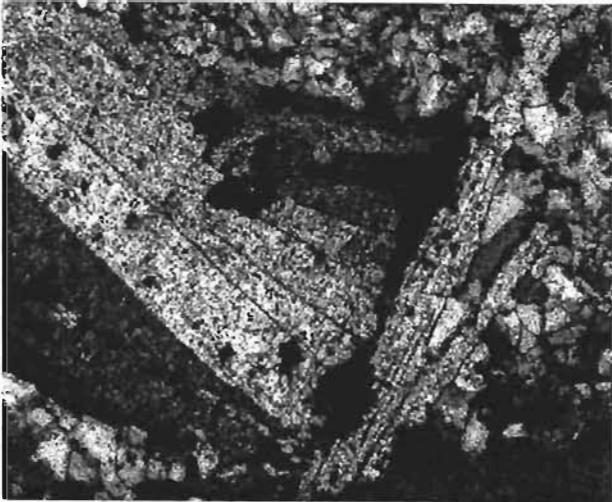


Foto 41

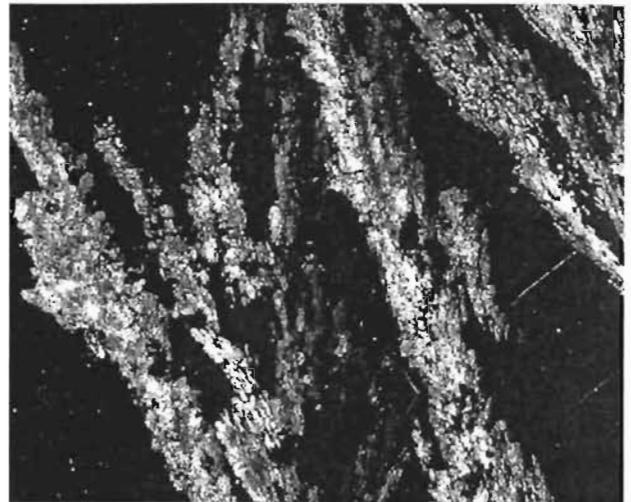


Foto 42

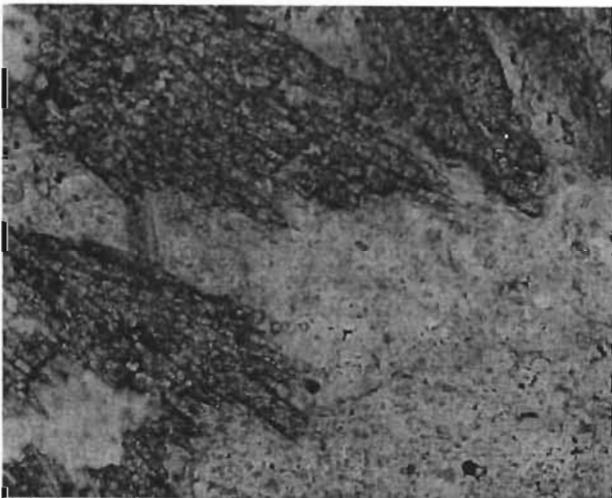


Foto 43a

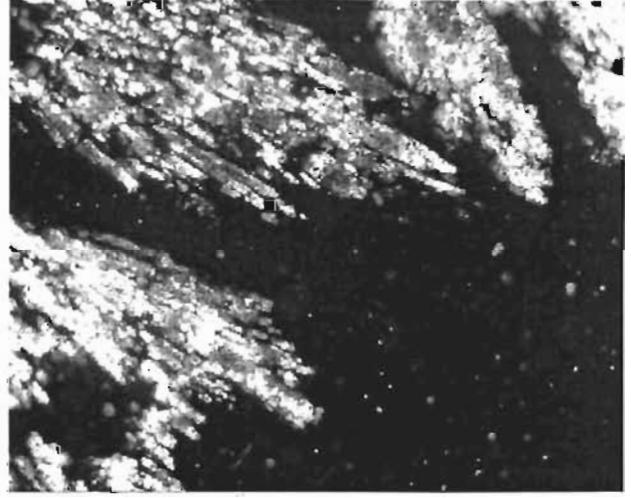


Foto 43b



Foto 44

Barita (cont.)

Foto 45a. Cristales de barita fibrosa asociada a fluorita que se encuentra remplazando a carbonato. Muestra T33, 5x, sin analizador.

Foto 45b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 46a. Asociación característica de carbonato remplazado por fluorita asociada a barita y a sílice microcristalina tardía. Muestra T10, 5x, sin analizador.

Foto 46b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 47. Cristales de barita relleno de cavidades. Muestra Az15c, 5x, nícoles cruzados.

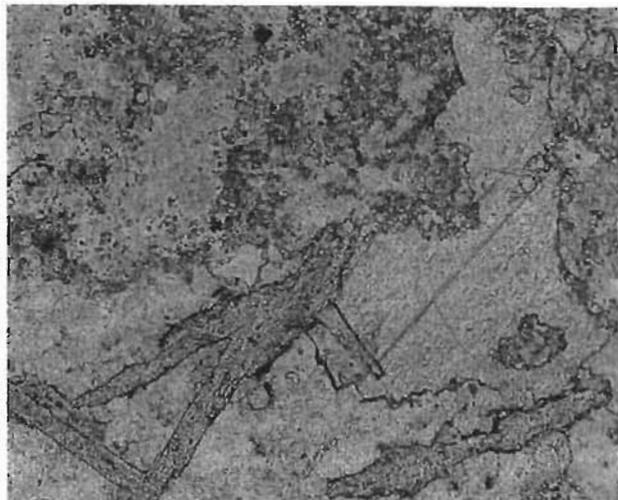


Foto 45a

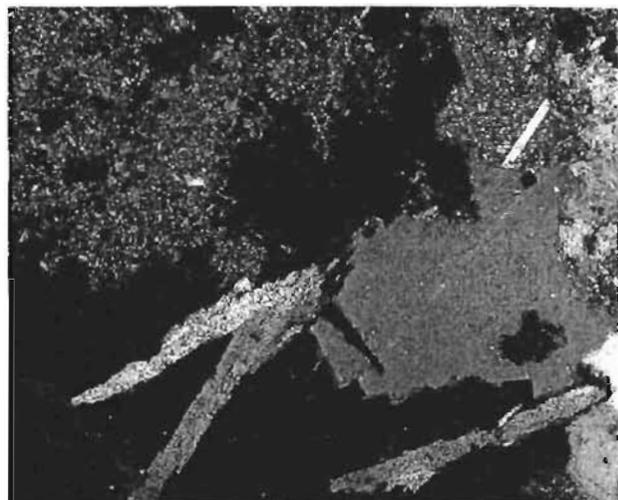


Foto 45b

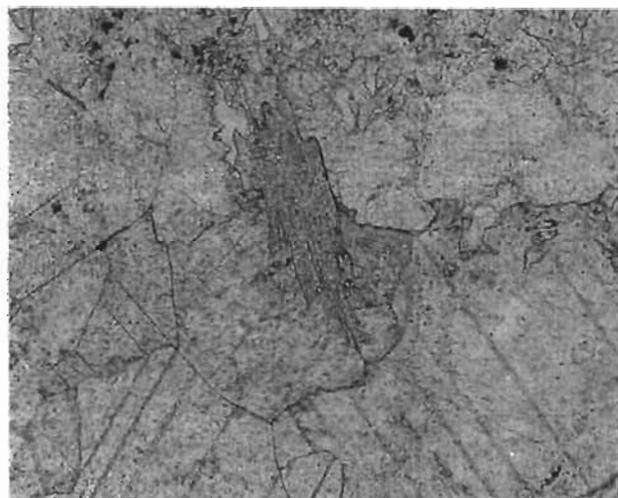


Foto X46a

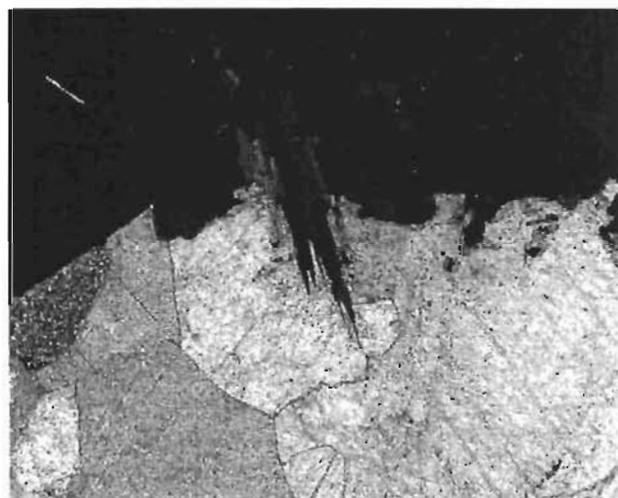


Foto 46b

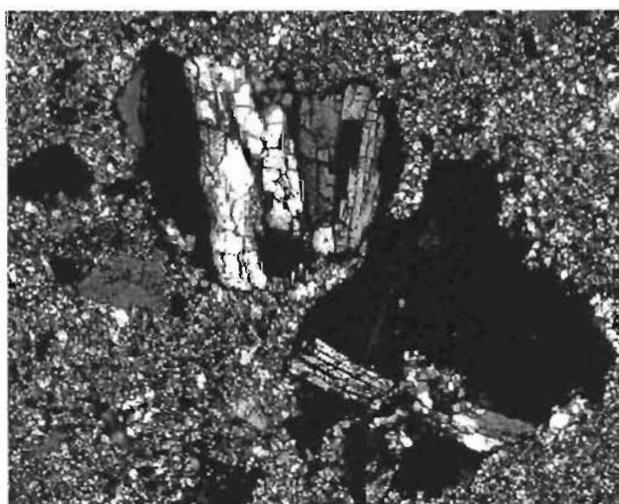


Foto 47

Opacos

Foto 48a. Minerales opacos asociados al relleno de cavidades tardías formadas por disolución de fluorita. Muestra A20, 5x, sin analizador.

Foto 48b. Idem con luz reflejada.

Foto 49a. Crecimiento de minerales opacos en cavidades. Muestra A20, 5x, sin analizador.

Foto 49b. Idem con luz reflejada.

Foto 50a. Opacos en el contacto de fluorita con una cavidad. Muestra Az92, 5x, sin analizador.

Foto 50b. Idem con luz reflejada.

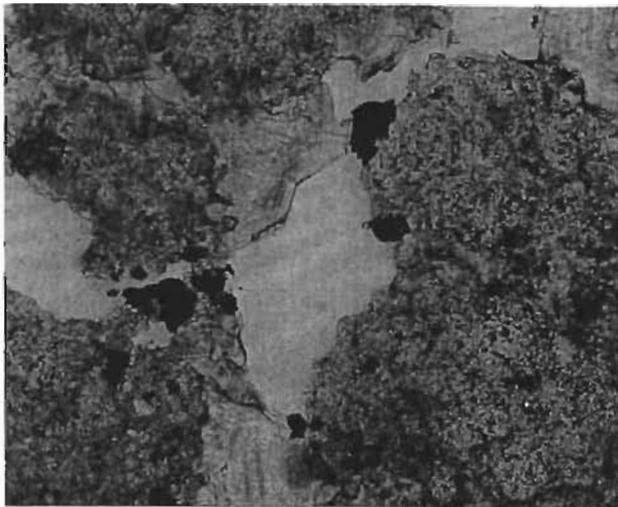


Foto 48a

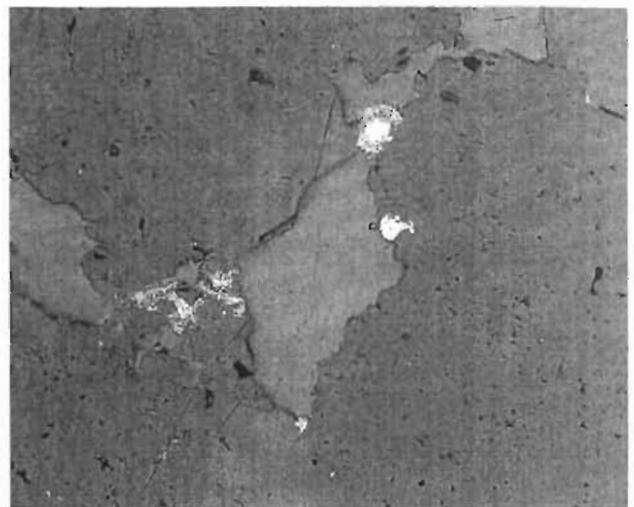


Foto 48b

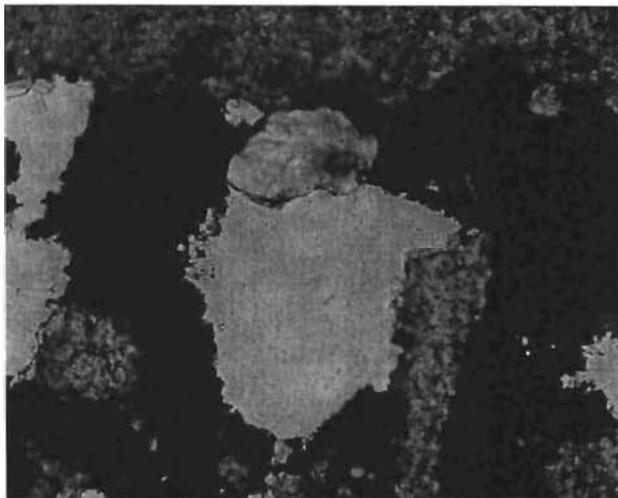


Foto 49a

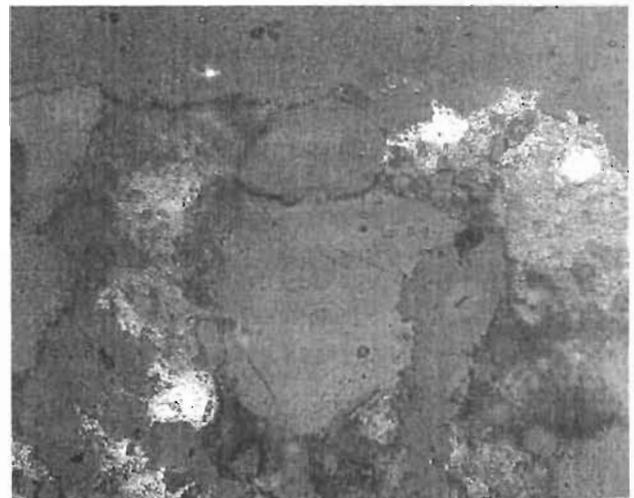


Foto 49b

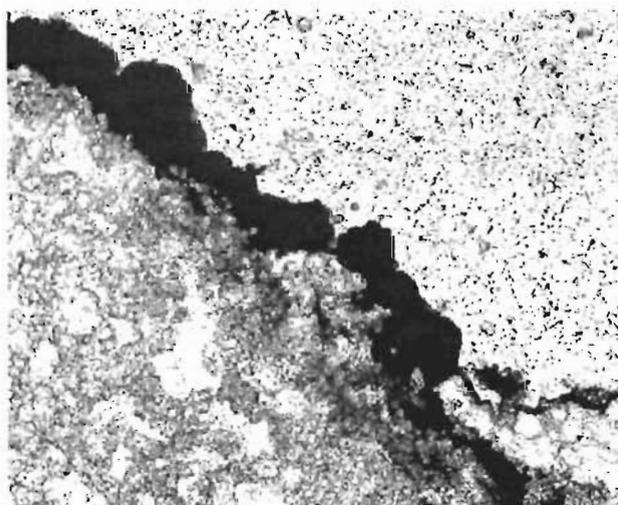


Foto 50a

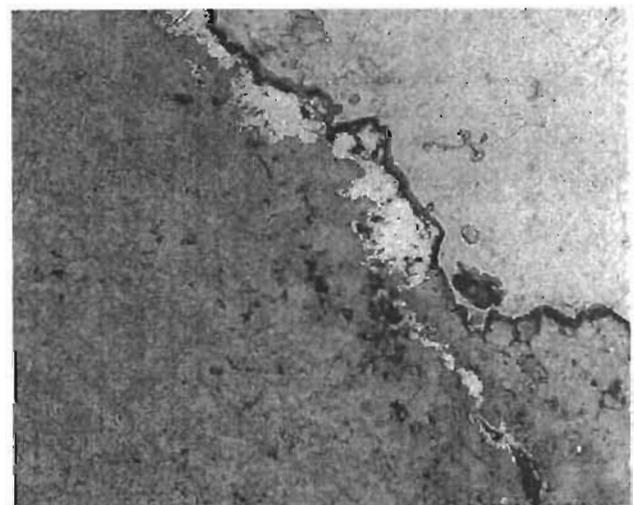


Foto 50b

Opacos (cont.)

Foto 51. Opacos entre capas de fluorita relleno de cavidades formadas por disolución de dicho mineral. Muestra Az25, 5x, sin analizador.

Foto 52. Opacos en las caras cristalográficas de calcita. Muestra T60c, 5x, sin analizador.

Foto 53. Opacos en las capas de crecimiento del carbonato. Muestra T61c, 5x, sin analizador.

Foto 54. Inclusiones de opacos en fluorita. Son de dos tipos: las primeras se formaron durante el crecimiento de los cristales, mientras que las segundas son óxidos del grupo de la hematita que se formaron más tardíamente. Muestra T62, 10x, sin analizador.

Foto 55. Minerales opacos en las caras de crecimiento de la fluorita. Muestra T62, 10x, sin analizador.

Foto 56. Minerales opacos en las caras de crecimiento de la fluorita. Muestra T62, 20x, sin analizador.

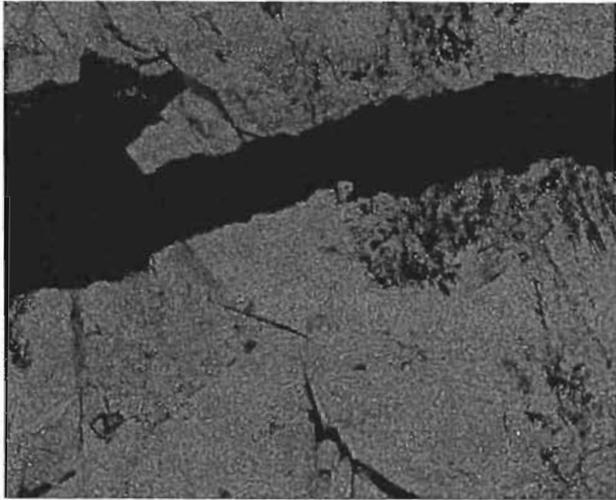


Foto 51

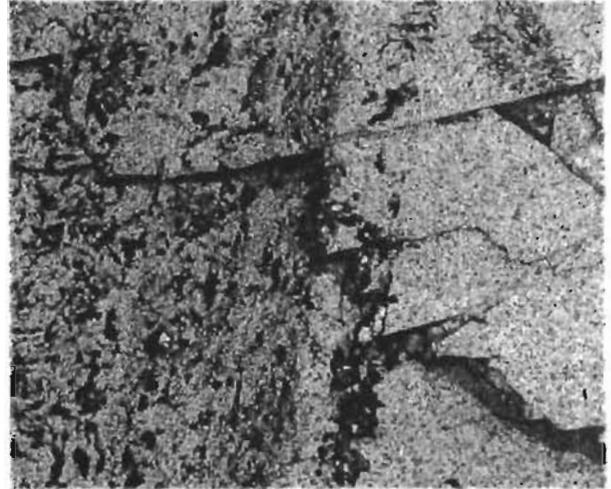


Foto 52

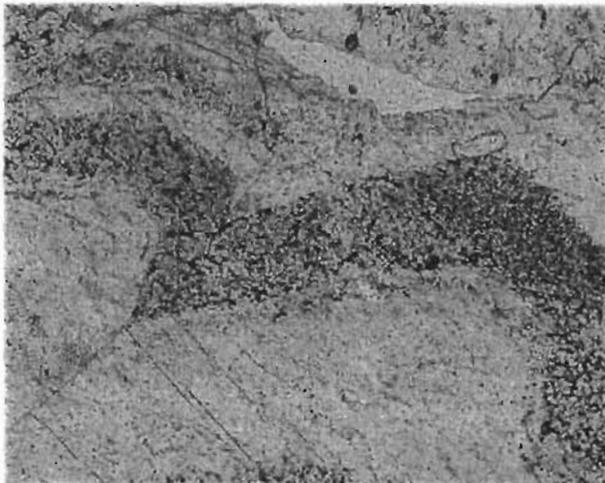


Foto 53

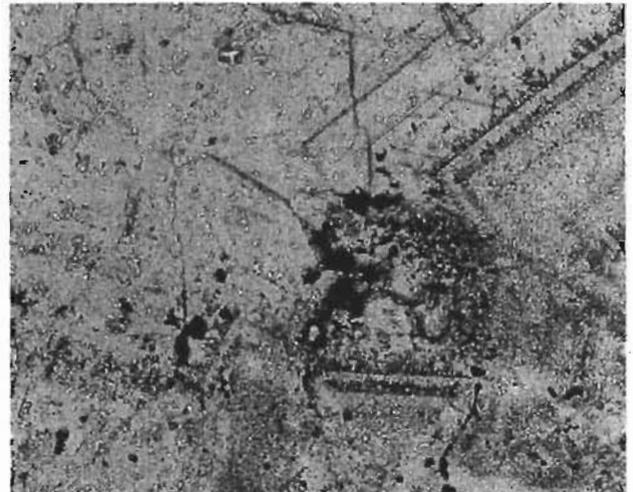


Foto 54

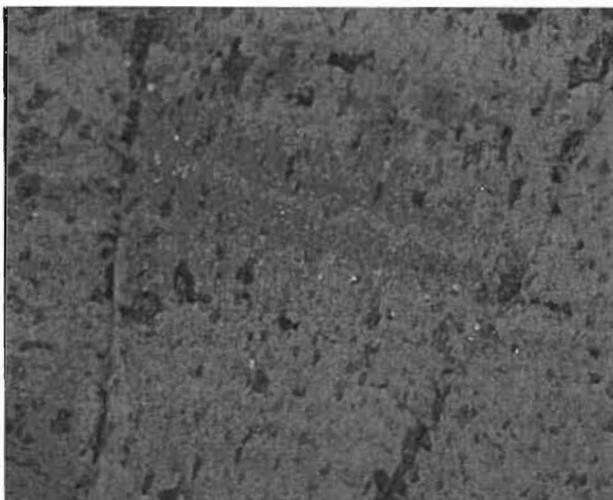


Foto 55

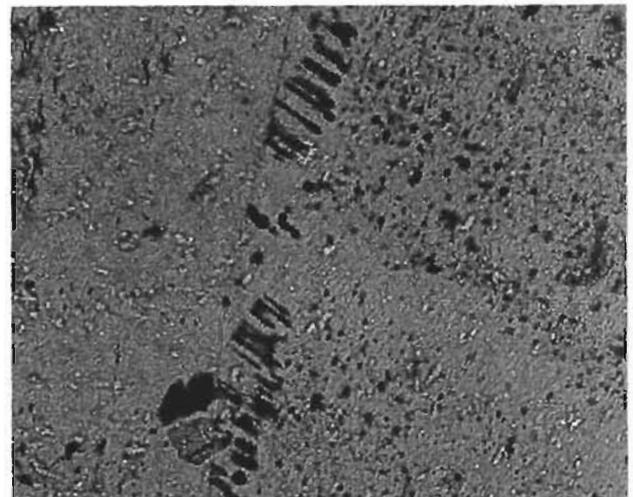


Foto 56

Opacos (cont.)

Foto 57. Minerales opacos en las caras de crecimiento de la fluorita. Muestra T62, 20x, sin analizador.

Foto 57b. Idem con luz reflejada.

Foto 58. Gran concentración de opacos asociados a fluorita violácea que está reemplazando al carbonato. Muestra Az85, 5x, sin analizador.

Foto 59. Gran concentración de opacos en una matriz de fluorita + sílice. Muestra Az85c, 5x, sin analizador.

Foto 60. Nódulos de minerales opacos en muestra que ha experimentado disolución de fluorita. Muestra Az23, 10x, sin analizador.

Foto 61. Nódulos de minerales opacos en muestra que ha experimentado disolución de fluorita. Muestra Az23, 20x, sin analizador.

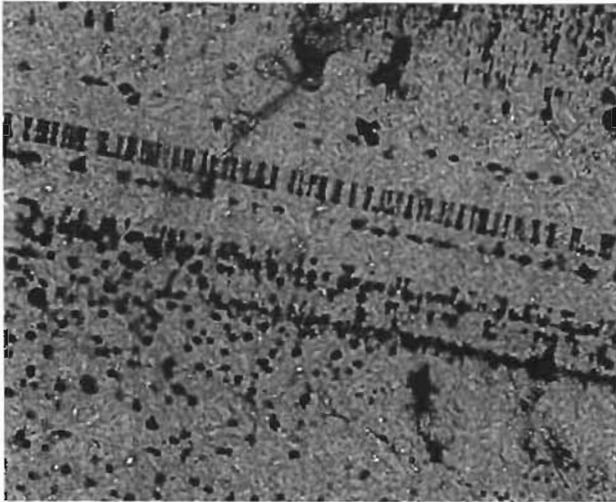


Foto 57a

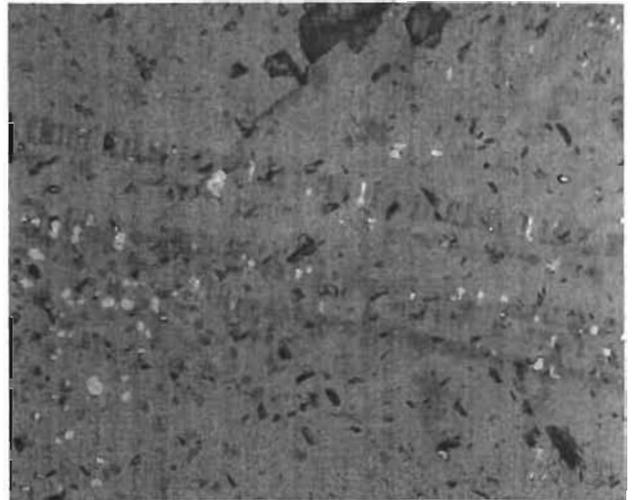


Foto 57b

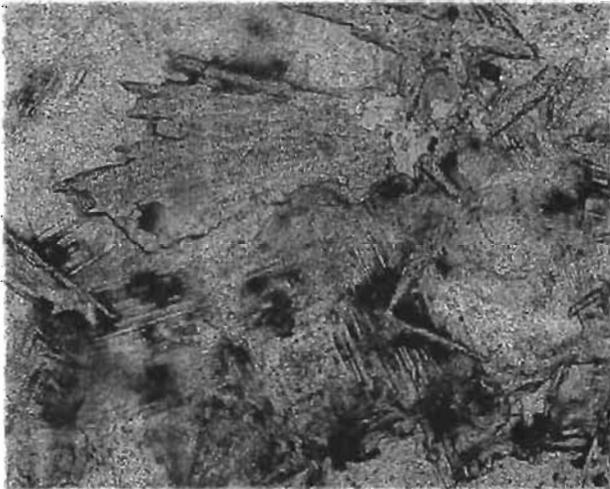


Foto 58

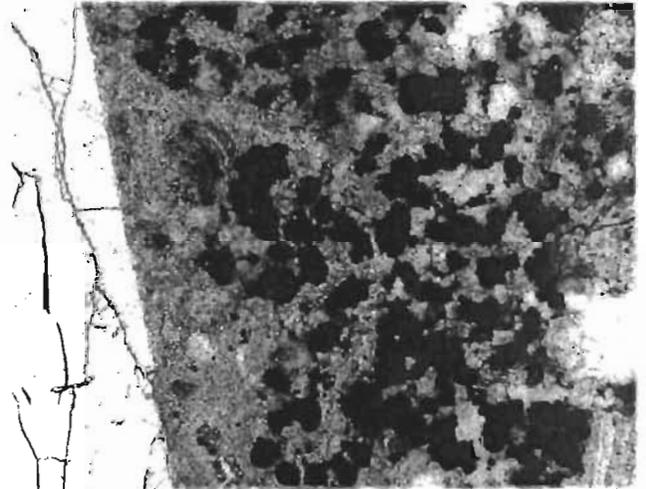


Foto 59

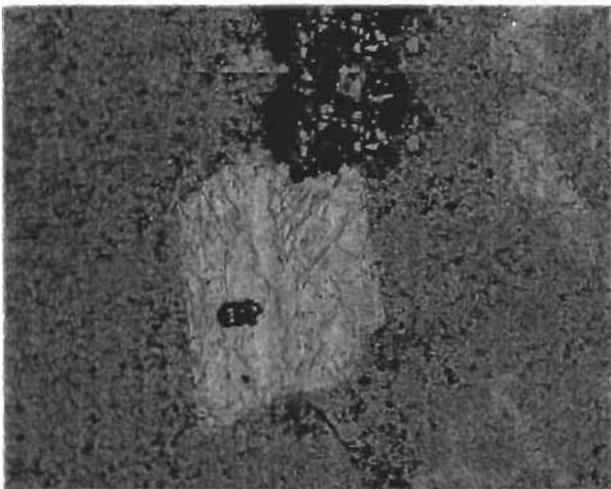


Foto 60

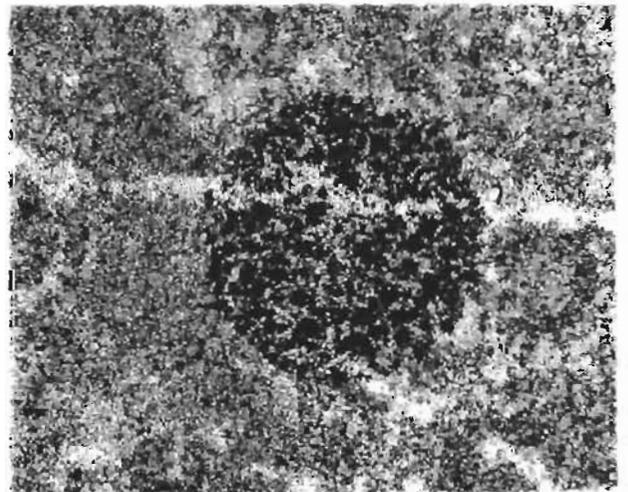


Foto 61

Opacos (cont.)

Foto62a. Opacos en cavidades con hábito botroidal (hematita). Muestra Az92, 5x, sin analizador.

Foto62b. Idem con luz reflejada.

Foto63a. Opacos en cavidades con hábito botroidal (hematita). Muestra A20, 5x. Luz reflejada.

Foto63b. Opacos en cavidades con hábito botroidal (hematita). Muestra A20, 10x. Luz reflejada.

Foto 64a. Opacos con hábito anular. Muestra A20, 20x, sin analizador.

Foto 64b. Idem con luz reflejada.

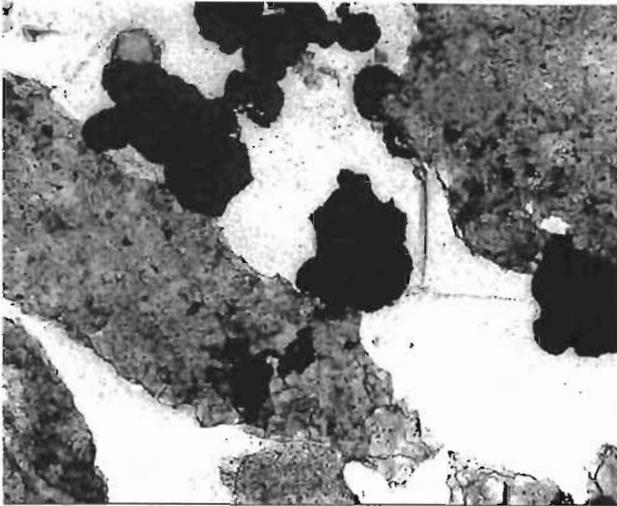


Foto 62a

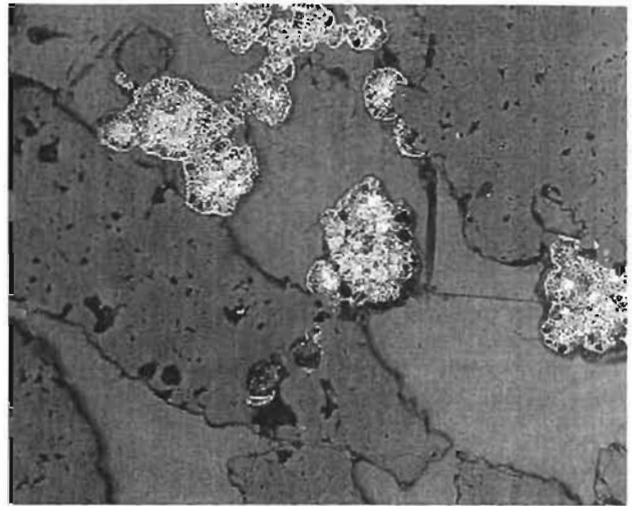


Foto 62b

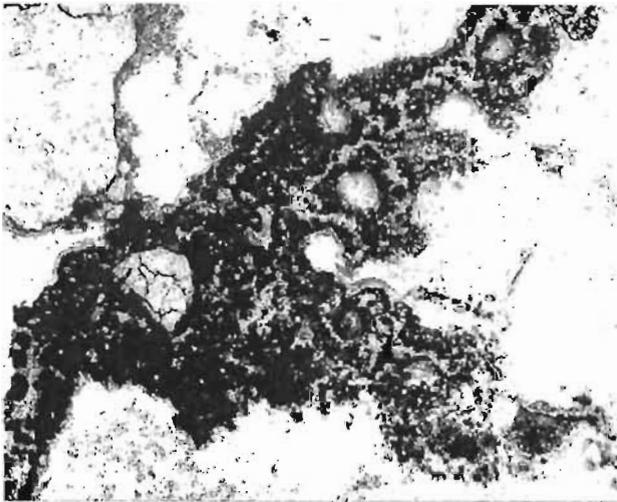


Foto 63a

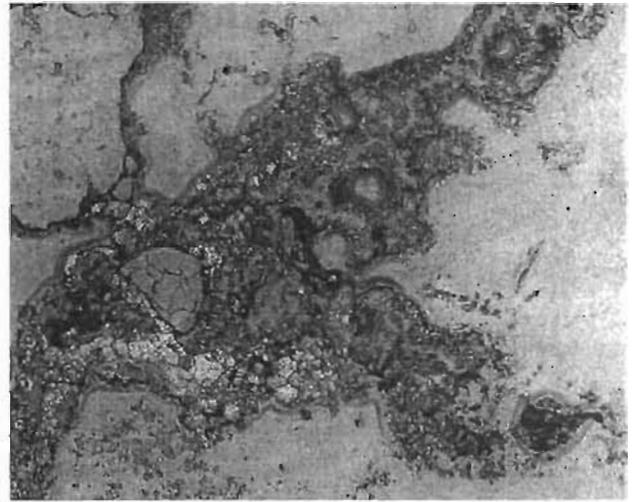


Foto 63b

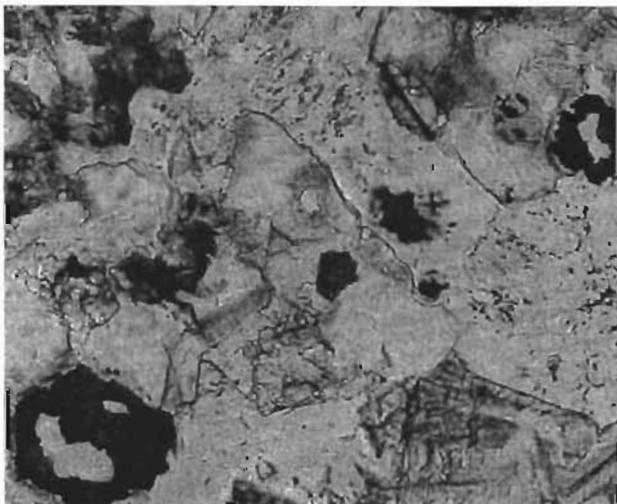


Foto 64a

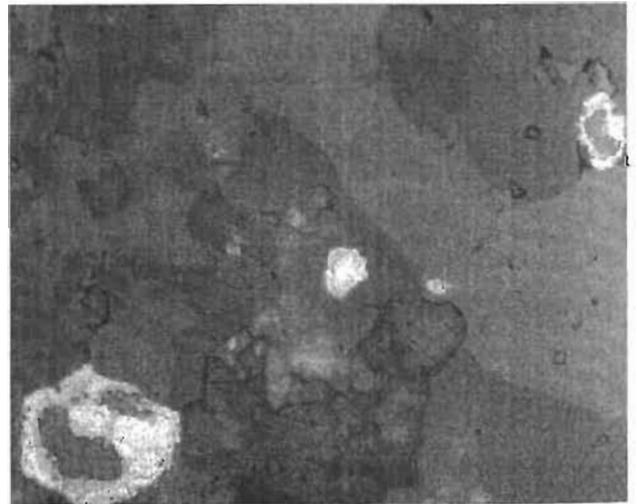


Foto 64b

Opacos (cont.)

Foto 65 – Cristales de uraninita en fluorita. Microsonda electrónica.

Foto 66 – Cristal de uraninita en fluorita. Microsonda electrónica.

Opacos (cont.)

Foto 67. Óxidos de hierro con hábito botroidal y anular. Muestra Az20c, 5x, luz reflejada.

Foto 68. Óxidos de hierro con aspecto de mosaico. Muestra A20, 5x, luz reflejada.

Foto 69. Óxidos de hierro con aspecto de mosaico. Muestra A20, 10x, luz reflejada.

Foto 70. Óxidos de hierro con aspecto de mosaico. Muestra A20 15x, luz reflejada.

Foto 71. Óxidos del grupo de la hematita. Muestra A20, 5x, sin analizador.

Foto 72. Óxidos con morfología radial y globular asociados a sulfuro (marcasita). Muestra A20c, 5x, luz reflejada.

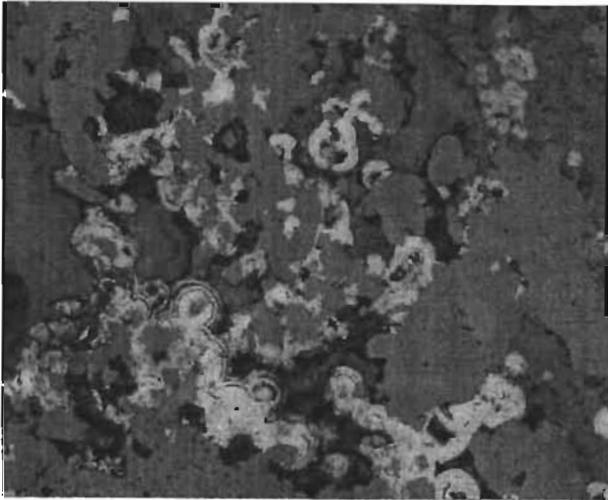


Foto 67

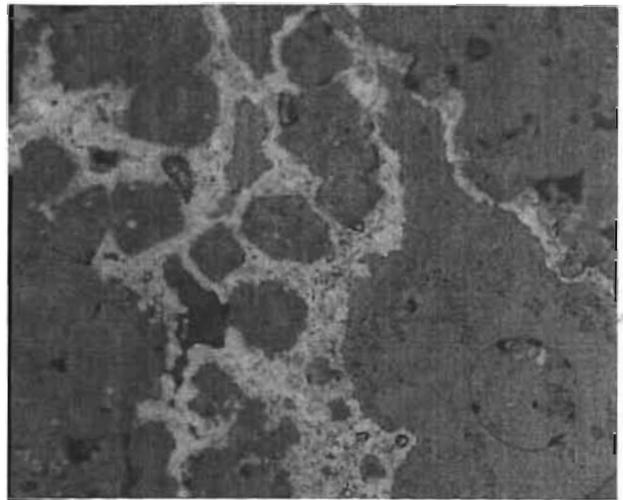


Foto 68

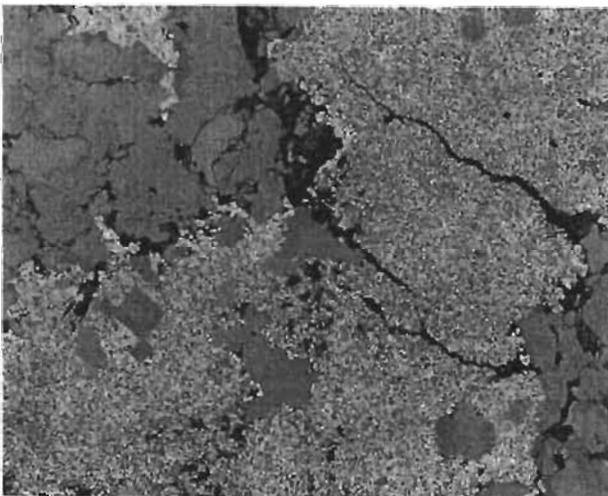


Foto 69

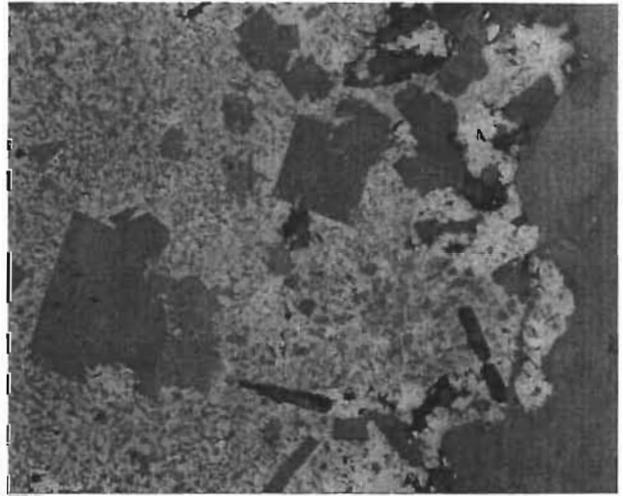


Foto 70

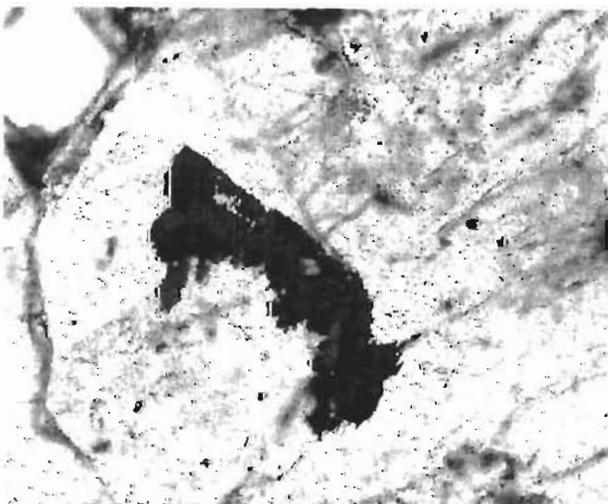


Foto 71

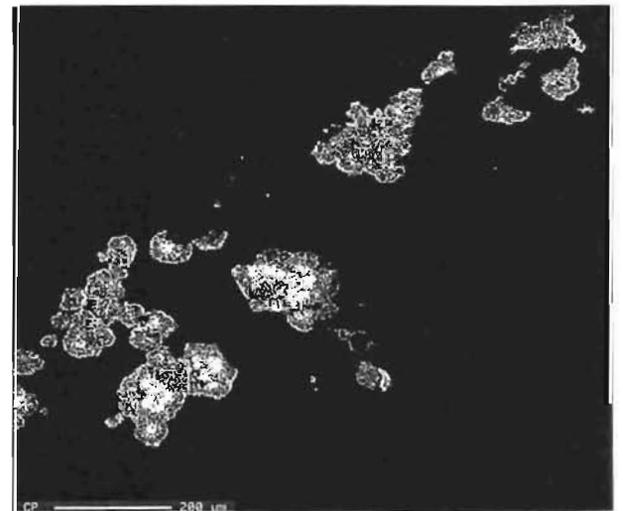


Foto 72

Opacos (cont.)

Foto 73. Óxidos de Mn de alteración de barita. Muestra Az22, 20x, luz reflejada.

Foto 74. Óxidos de Mn rellenando cavidades de disolución en fluorita. Muestra Az92.
Microsonda electrónica.

Foto 75. Óxidos de Mn con habito radial /fibroso. Muestra Az22, 10x, sin analizador.

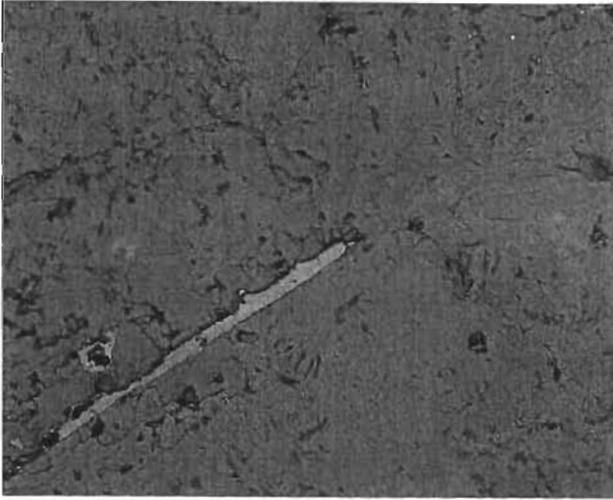


Foto 73

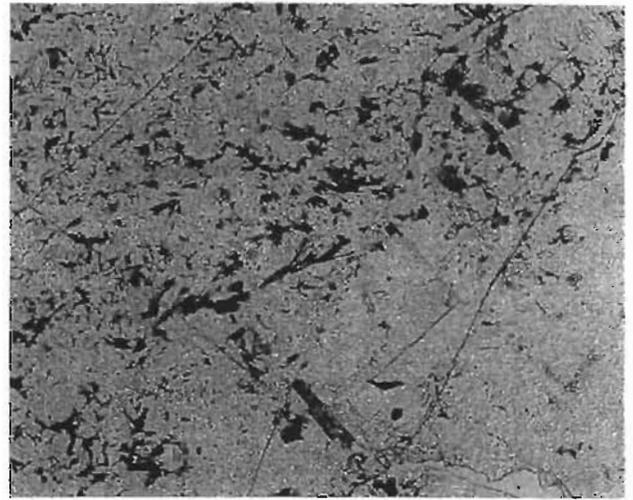


Foto 75

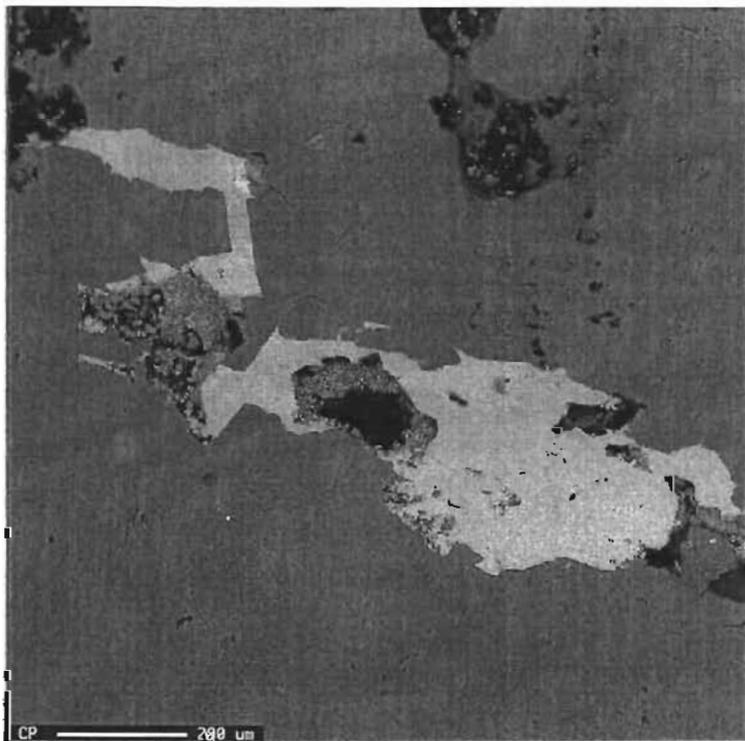


Foto 74

Opacos (cont.)

Foto 76. Óxidos de Cu. Muestra Az23c, 5x, luz reflejada

Foto 77. Óxidos de Cu. Muestra Az23c. Microsonda electrónica.

Foto 78a. Cristales de pirita neoformados en roca volcánica alterada y mineralizada.
Muestra Az50, 5x, sin analizador.

Foto 78b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 79a. Cristal de pirita asociada a fluorita. Muestra N1, 10x, sin analizador.

Foto 79b. Idem con nícoles cruzados.

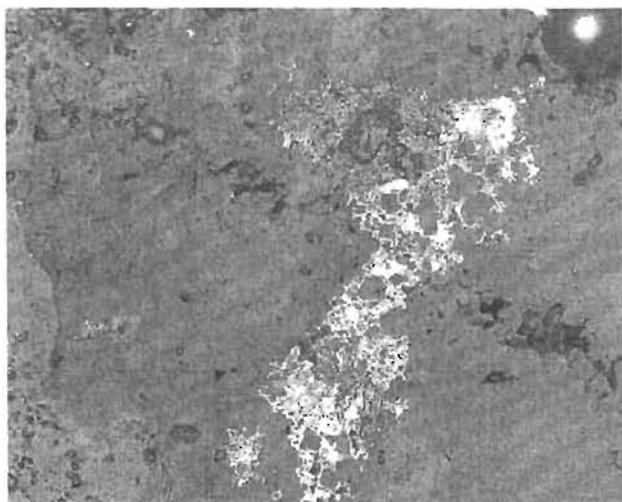


Foto 76

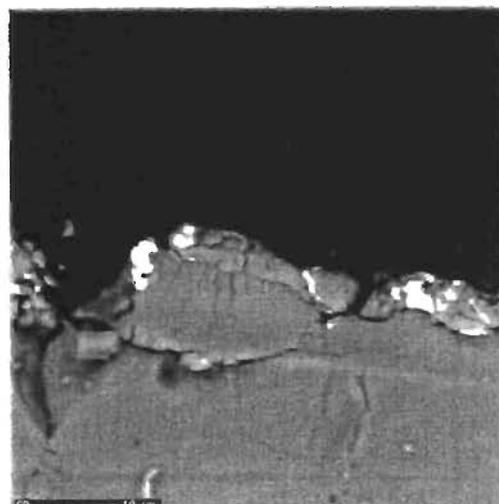


Foto 77

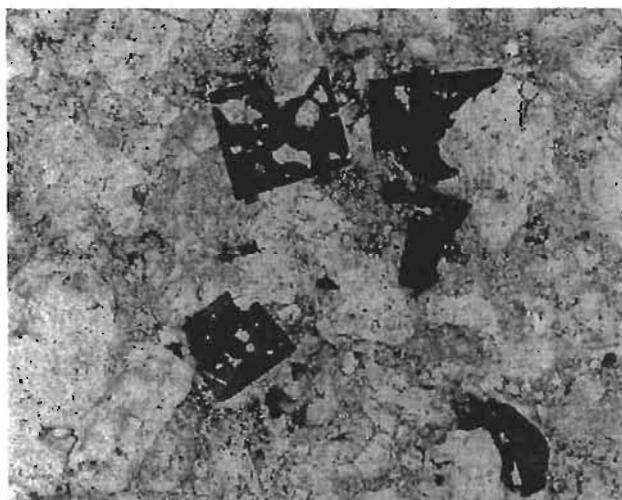


Foto 78a

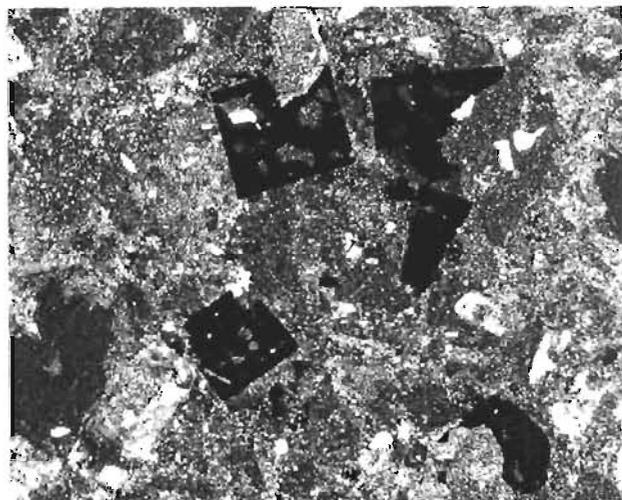


Foto 78b

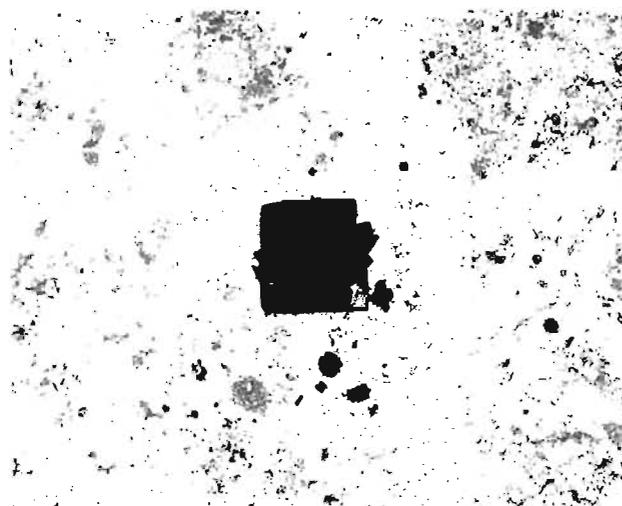


Foto 79a

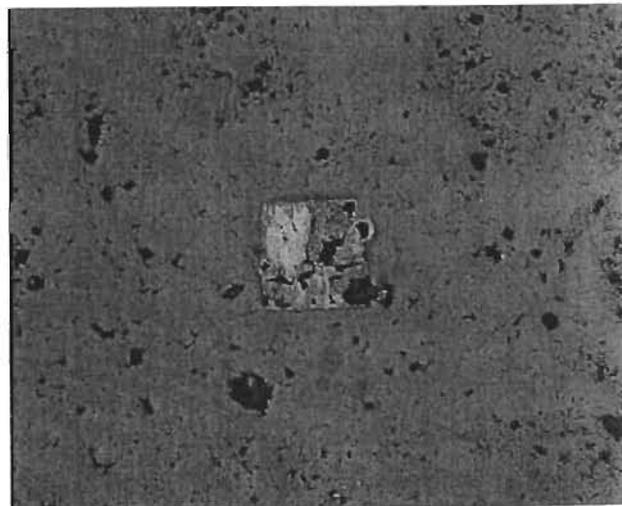


Foto 79b

Opacos (cont.)

Foto 80. Marcasita con hábito reniforme. Muestra T1c. Microsonda electrónica.

Foto 81. Marcasita con hábito reniforme. Muestra T1c. Microsonda electrónica.

Foto 82. Marcasita con hábito reniforme. Muestra T1c. Microsonda electrónica.

Foto 83. Cristal de querargirita en una cavidad de fluorita. Muestra T1c. Microsonda electrónica.

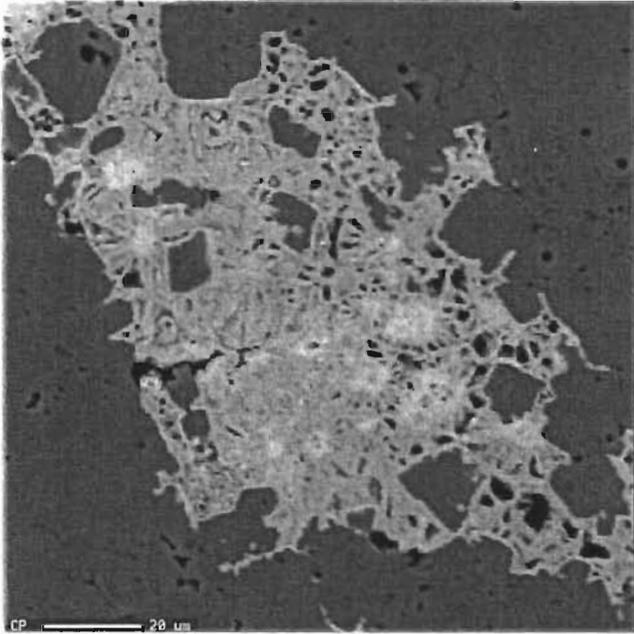


Foto 80

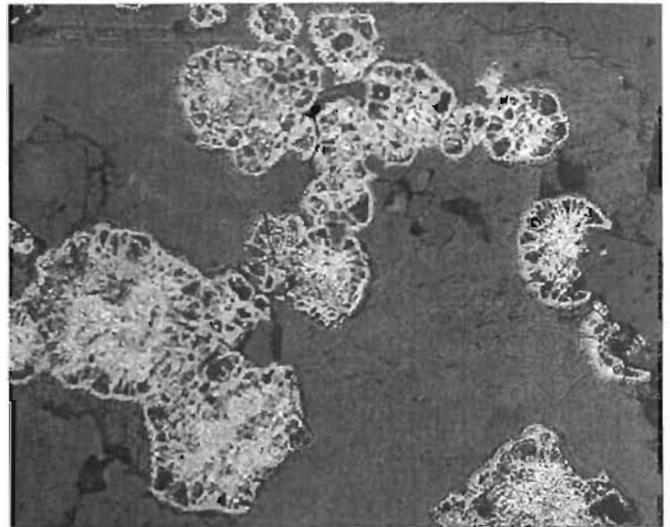


Foto 81

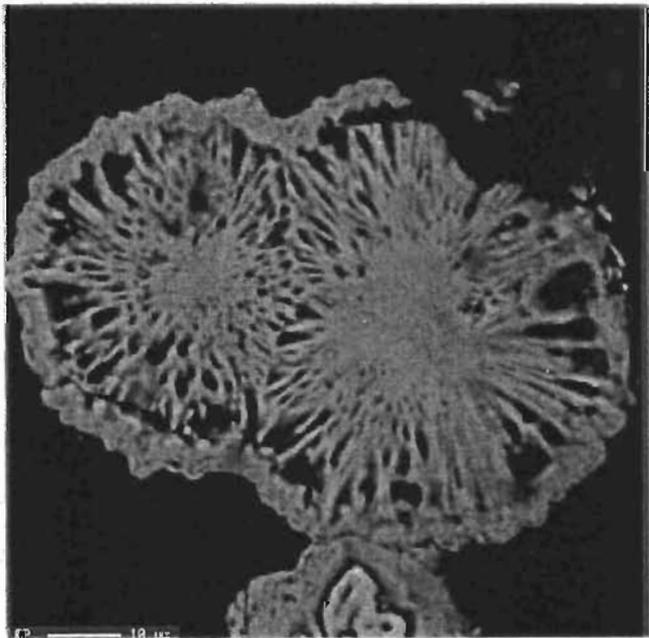


Foto 82

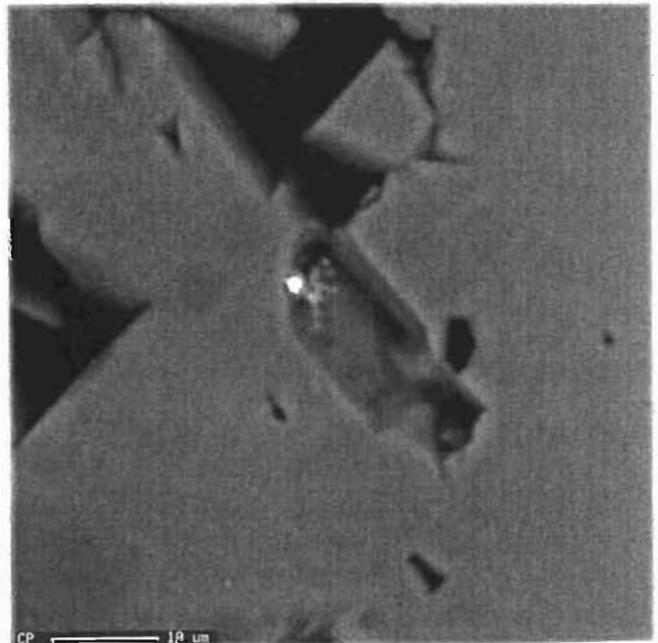


Foto 83

Texturas de reemplazamiento

Foto 84a. Pseudomorfos de calcita reemplazada por fluorita. Muestra Az33, 10x, nícoles cruzados.

Foto 84b. Pseudomorfos de calcita reemplazada por fluorita. Muestra Az33, 10x, nícoles cruzados.

Foto 85. Carbonato reemplazado por fluorita en un borde de grano. Muestra Az51c, 5x, nícoles cruzados.

Foto 86. Carbonato parcialmente reemplazado por fluorita. Aún se observan las estructuras oolíticas del carbonato. Muestra T47, 5x, nícoles cruzados.

Foto 87a. Carbonato parcialmente reemplazado por fluorita. Aún se observan las estructuras oolíticas del carbonato. Muestra T3, 5x.

Foto 87b. Idem con nícoles cruzados.

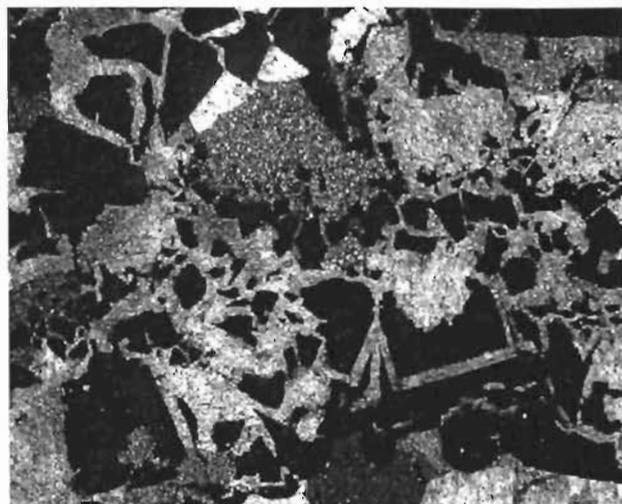


Foto 84a

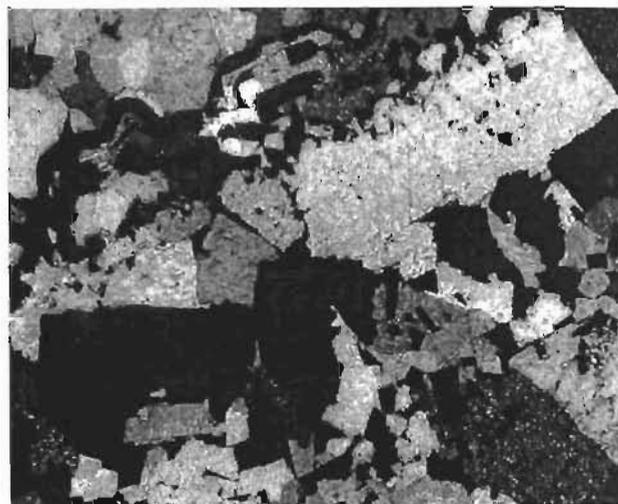


Foto 84b

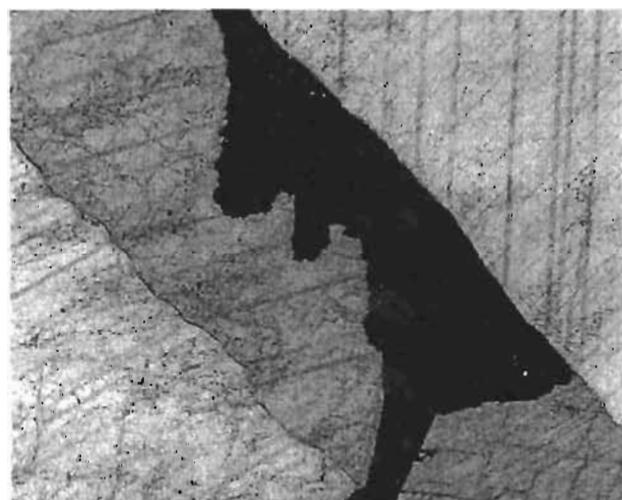


Foto 85

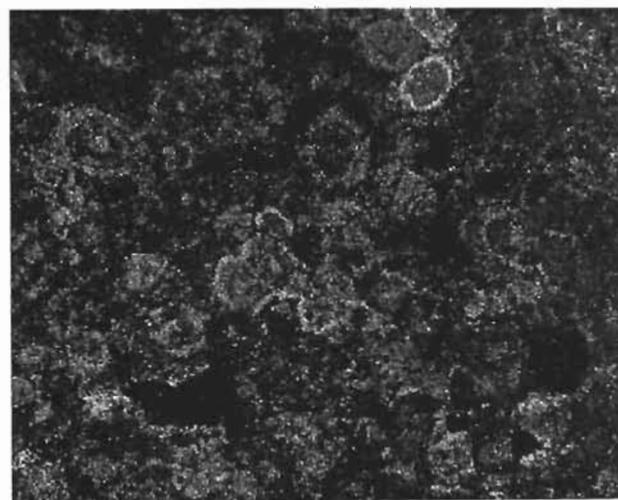


Foto 86

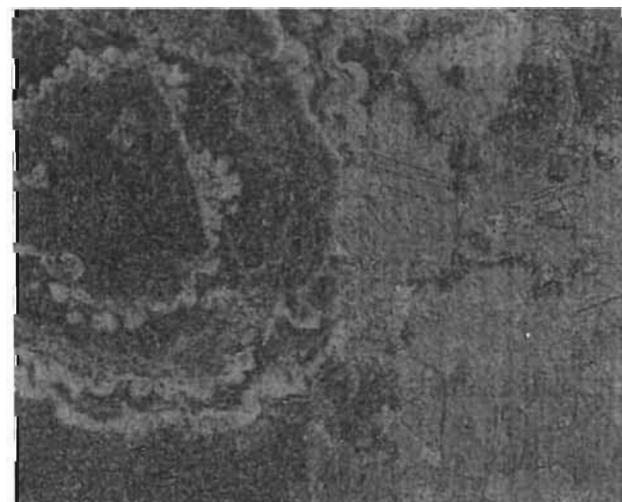


Foto 87a

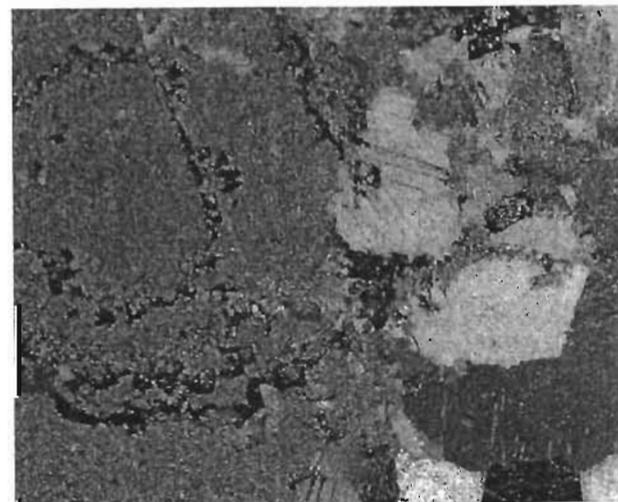


Foto 87b

Texturas de reemplazamiento (cont.)

Foto 88. Texturas “cusp and caries” por reemplazo parcial de carbonato por fluorita.
Muestra T9, 10x, nícoles cruzados.

Foto 89. Texturas “cusp and caries” por reemplazo parcial de carbonato por fluorita.
Muestra T9, 20x, nícoles cruzados

Foto 90. Fluorita reemplazando a calcita según direcciones cristalográficas. Muestra T3,
10x, nícoles cruzados.

Foto 91. Fluorita reemplazando a calcita según direcciones cristalográficas. Muestra
Az22, 5x, nícoles cruzados.

Foto 92a. Reemplazo de calcita por fluorita manteniendo la orientación y morfología
original del carbonato. Muestra Az26, 10x, sin analizador.

Foto 92b. Idem con nícoles cruzados.

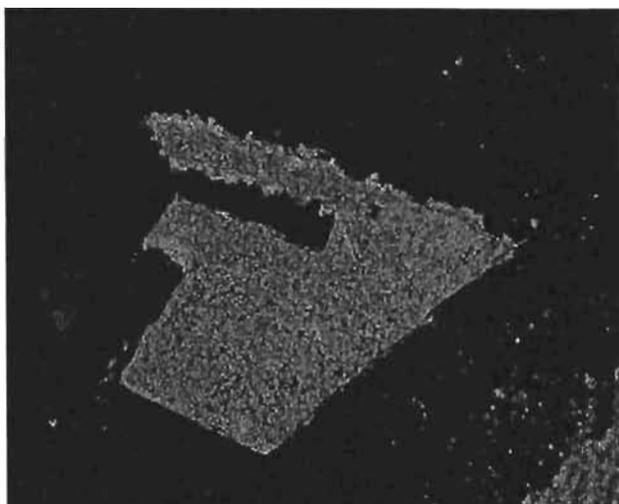


Foto 88

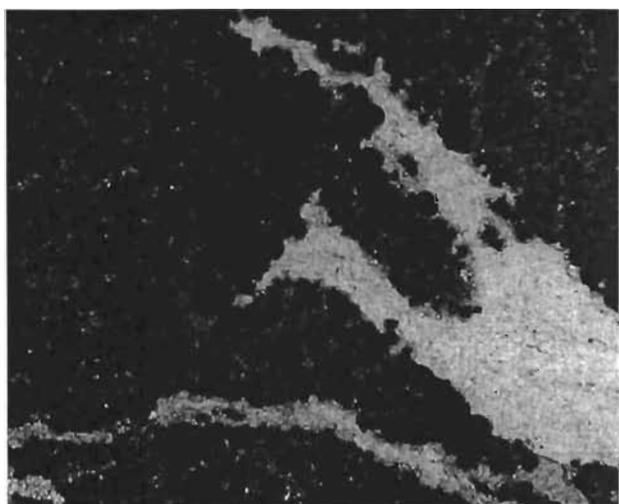


Foto 89

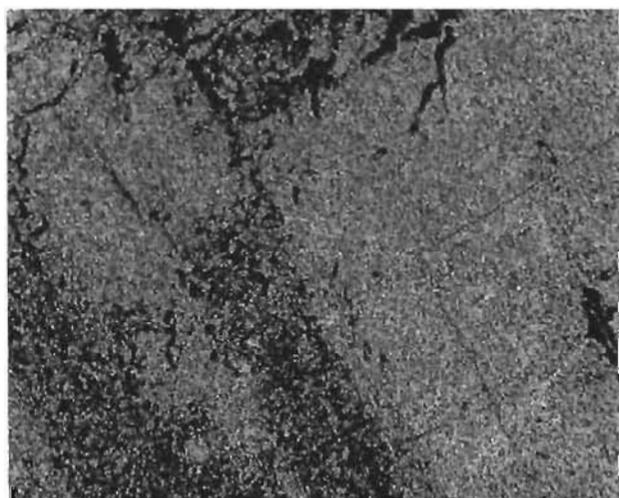


Foto 90

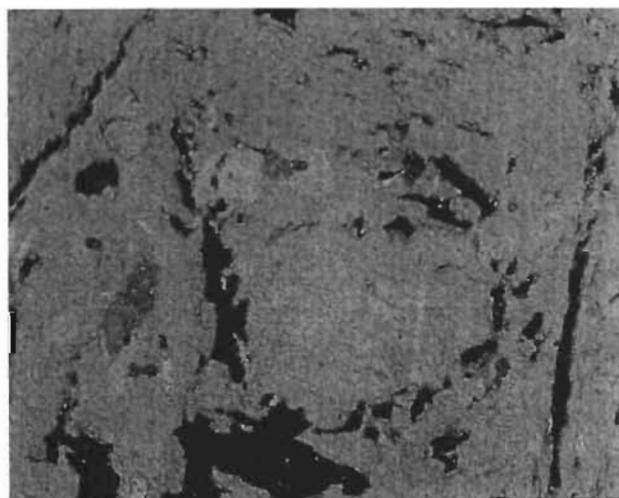


Foto 91

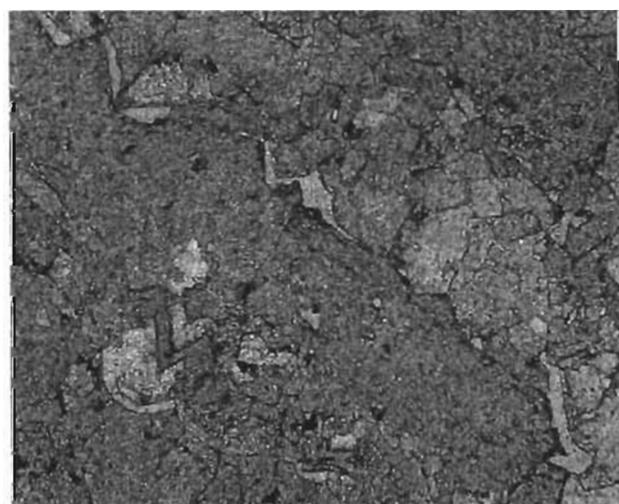


Foto 92a

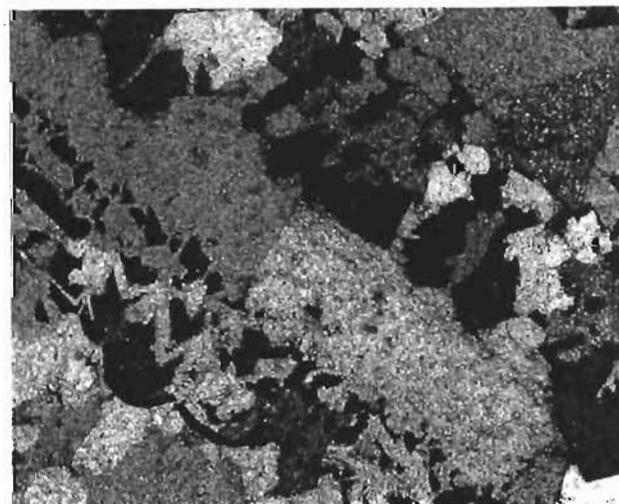


Foto 92b

Texturas de reemplazamiento (cont.)

Foto 93a. Asociación típica de los yacimientos de fluorita del sur de México: carbonato, fluorita, opacos y sílice tardía. Muestra T7, 10x, nícoles cruzados.

Foto 93b. Asociación típica de los yacimientos de fluorita del sur de México: carbonato, fluorita, opacos y sílice tardía. Muestra T7, 10x, nícoles cruzados.

Foto 94. Asociación típica de los yacimientos de fluorita del sur de México: carbonato, fluorita y sílice tardía. Frente de mineralización. Muestra Az24c, 5x, nícoles cruzados.

Foto 95a. Cristales idiomórficos de fluorita sobrecrecidos en una matriz de grandes cristales de carbonato. Muestra T4, 10x, sin analizador.

Foto 95b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 96. Límite gradacional: carbonato no mineralizado, carbonato mineralizado y fluorita. Muestra Az22c, 5x, nícoles cruzados.

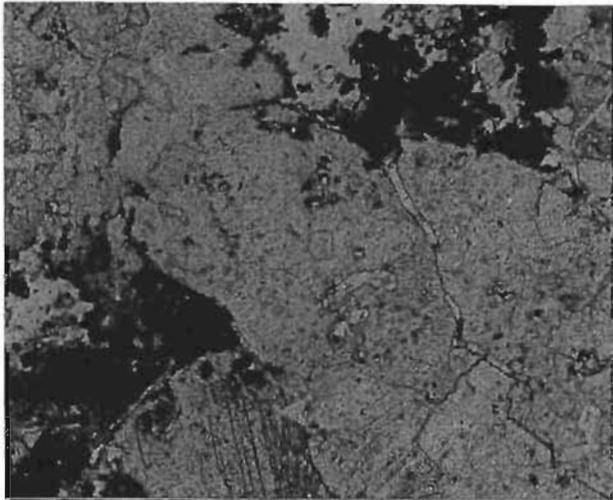


Foto 93a

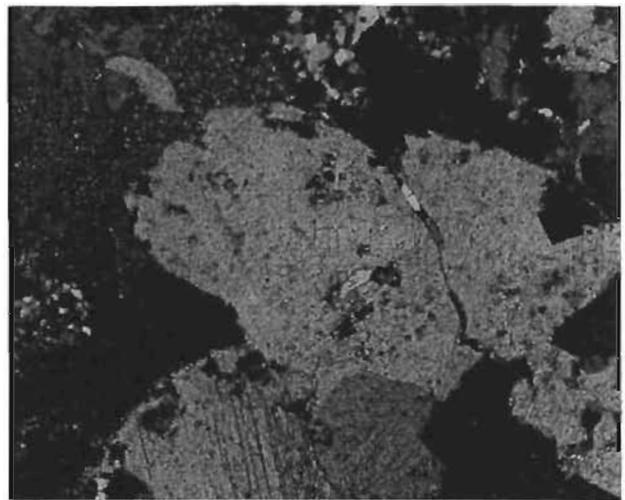


Foto 93b

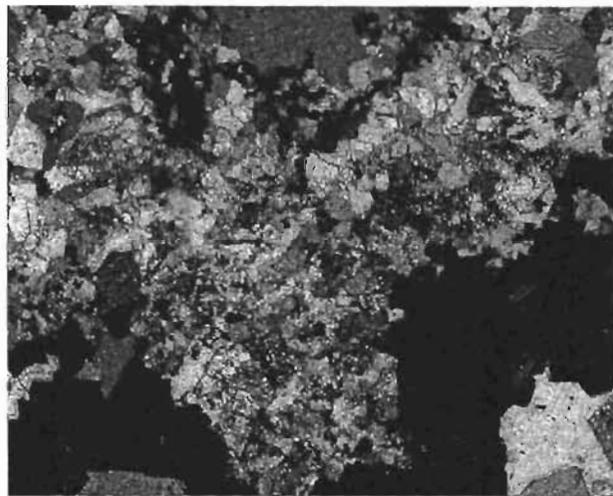


Foto 94

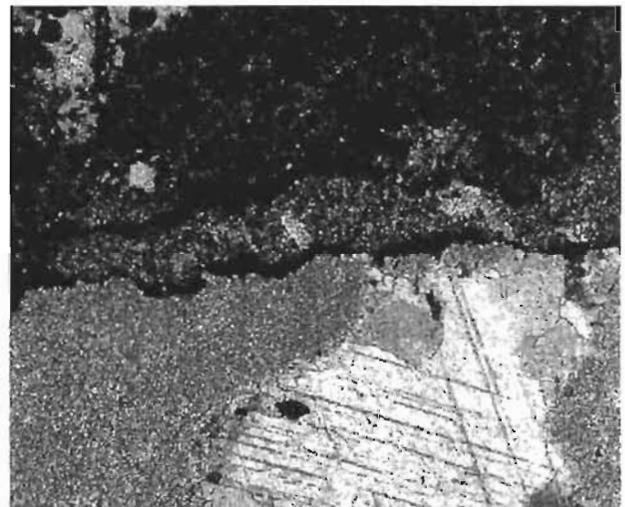


Foto 96

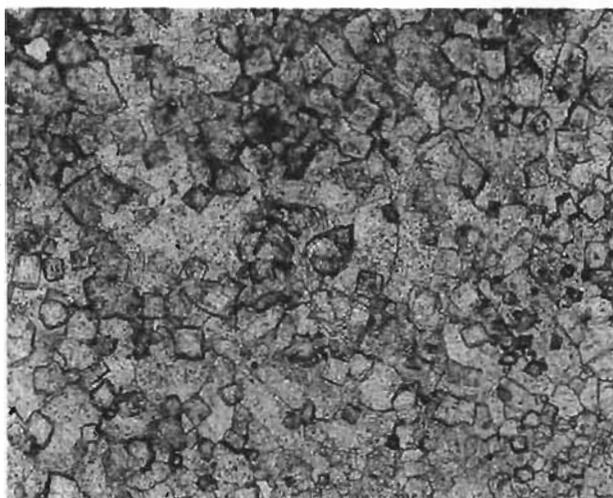


Foto 95a

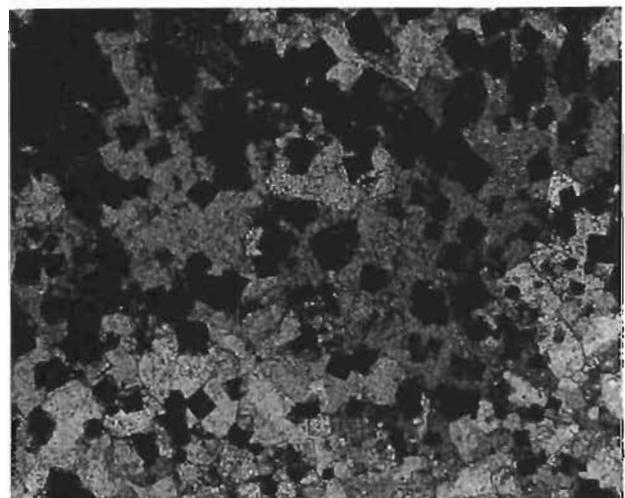


Foto 95b

Silicificación

Foto 97. Proceso de silicificación. Sílice de baja temperatura en carbonato. Muestra Az2c, 5x, nícoles cruzados.

Foto 98. Sobrecrecimiento de sílice de baja temperatura en cuarzo. Muestra Az23c, 10x, nícoles cruzados.

Foto 99. Carbonato remplazado por fluorita y parcialmente silicificado. Muestra Az6c, 5x, nícoles cruzados.

Foto 100. Fluorita idiomórfica en una matriz de cuarzo (blastonita). Muestra Az2c, 10x, nícoles cruzados.

Foto 101. Roca de la mineralización La Azul con matriz de sílice. Muestra T9c. Lupa binocular (1x).

Foto 102. Sílice de baja temperatura en carbonato. Muestra T6c, 5x, nícoles cruzados.



Foto 97

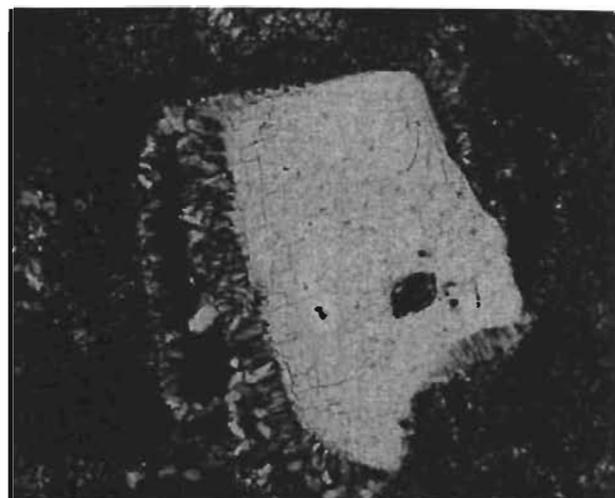


Foto 98



Foto 99

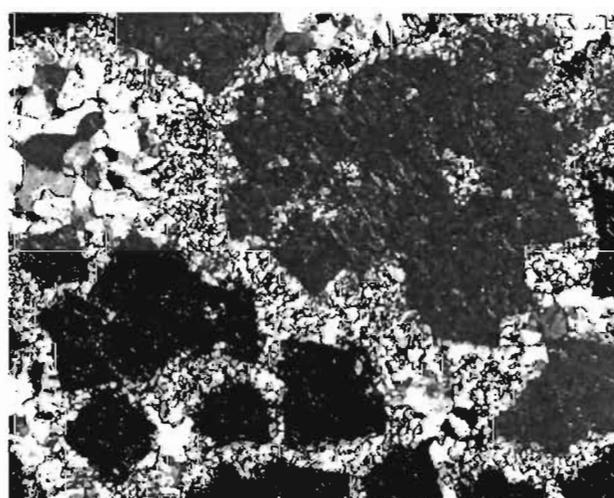


Foto 100

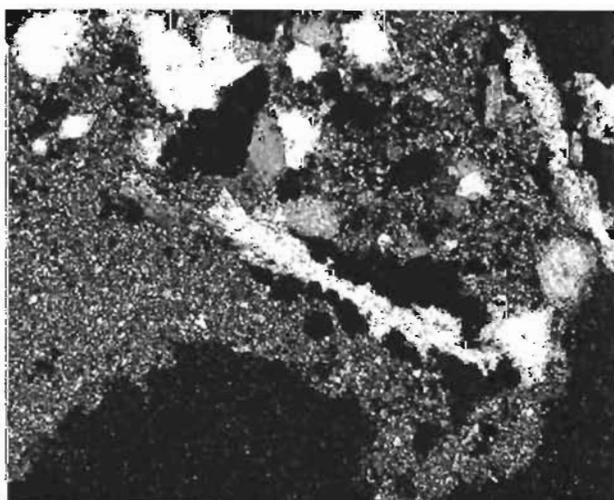


Foto 101

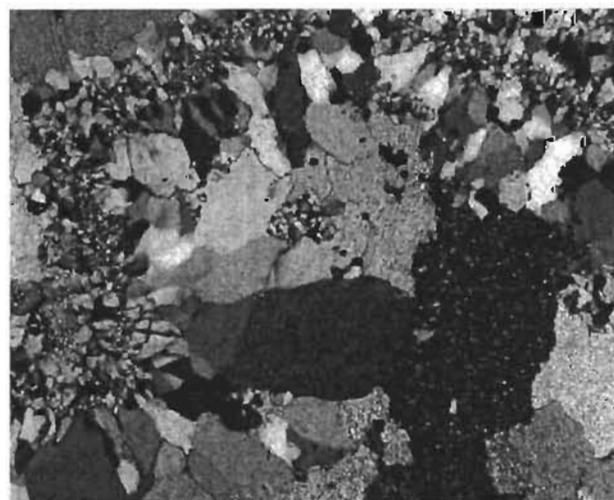


Foto 102

Silicificación (cont.)

Foto 103. Bandas de carbonato reemplazadas por fluorita y posteriormente silicificadas. Muestra Az8c. Lupa binocular (5x).

Foto 104. Cavidades concéntricas en donde puede observarse el proceso de silicificación. Muestra Az12c, 5x, nícoles cruzados.

Foto 105a. Restos de carbonato en una matriz totalmente silicificada. Muestra Az21c, 5x, sin analizador.

Foto 105b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 106. Muestra de roca metamórfica muy silicificada del distrito Zacualpan. Muestra Za3, 10x, nícoles cruzados.

Foto 107. Muestra silicificada del distrito Zacualpan. Muestra Za7, 10x, nícoles cruzados.

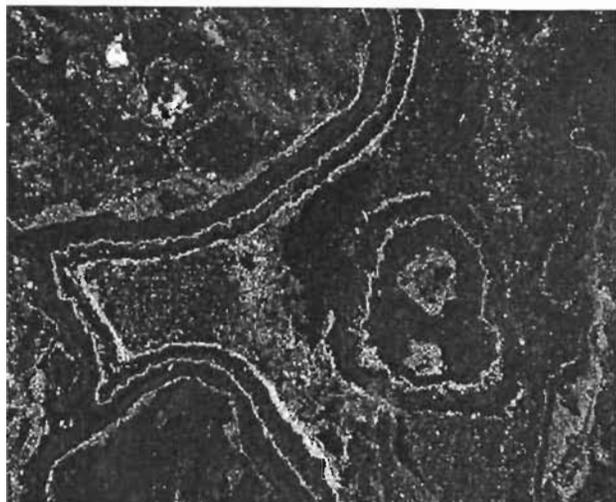


Foto 103

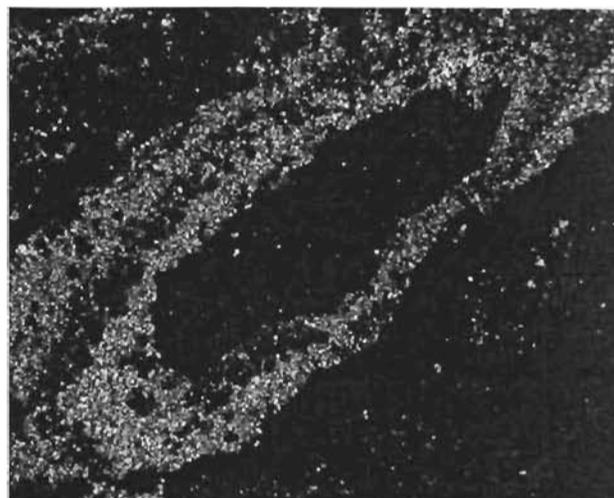


Foto 104

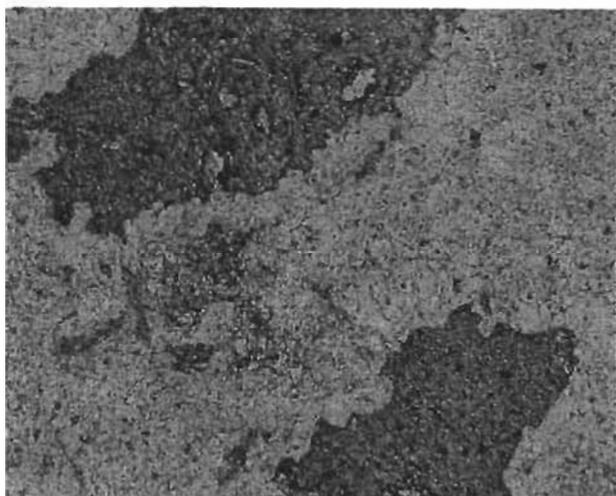


Foto 105a

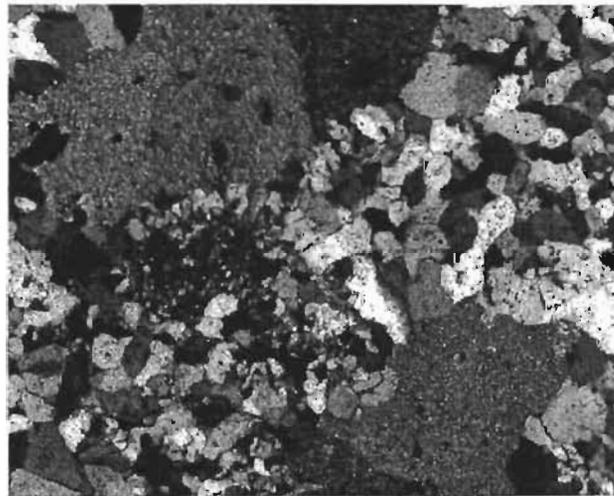


Foto 105b

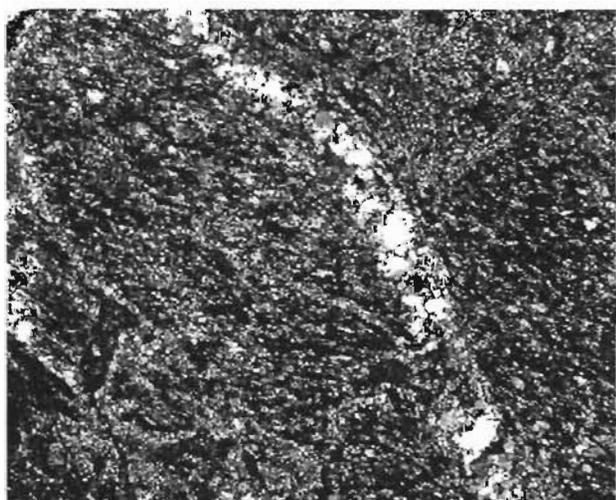


Foto 106

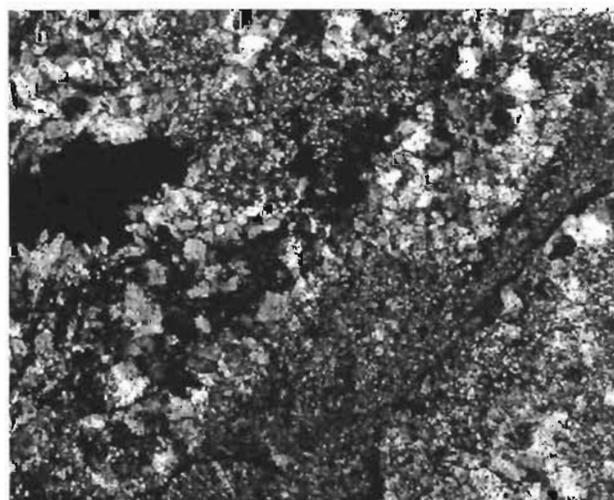


Foto 107

Relleno de cavidades

Foto 108a. Cuarzo relleno cavidades. Muestra T2, 10x, sin analizador.

Foto 108b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 109a. Cuarzo relleno cavidades. Muestra Az34, 5x, sin analizador.

Foto 109b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 109c. Cuarzo relleno cavidades. Muestra Az34, 5x, sin analizador.

Foto 109d. Idem con nícoles cruzados.

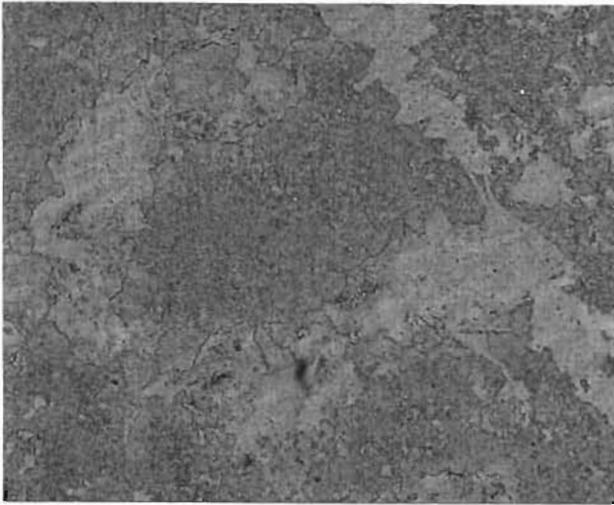


Foto 108a

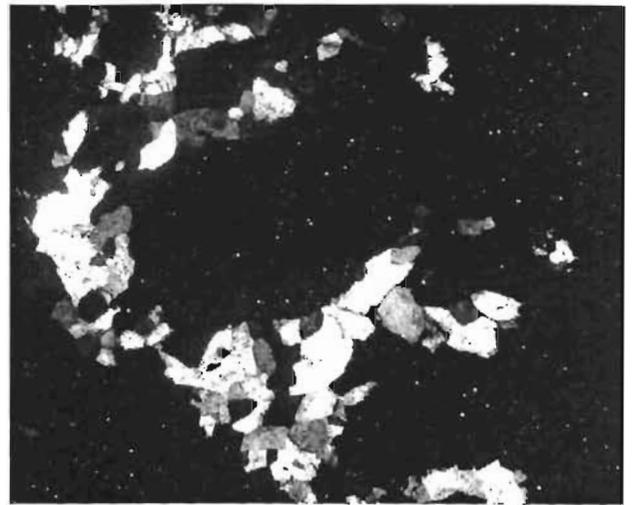


Foto 108b

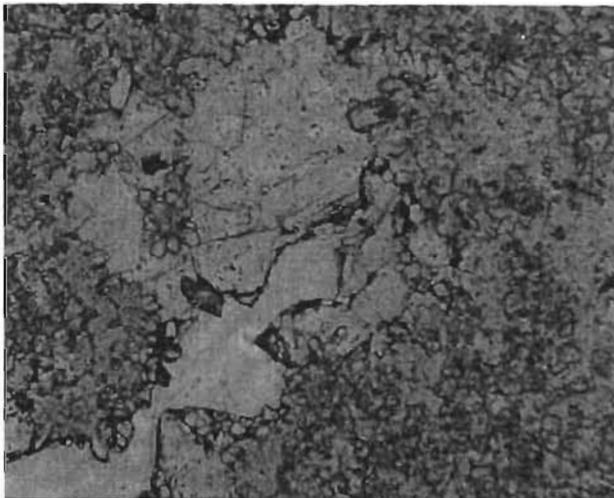


Foto 109a

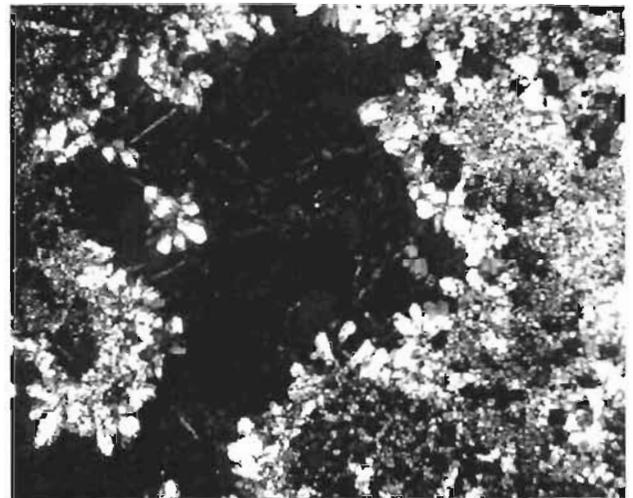


Foto 109b

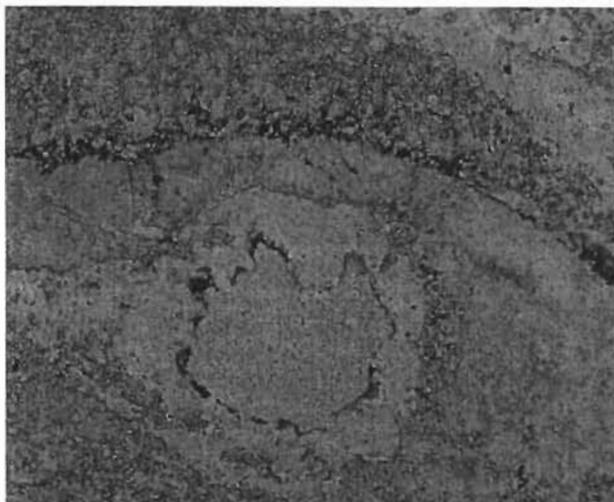


Foto 109c

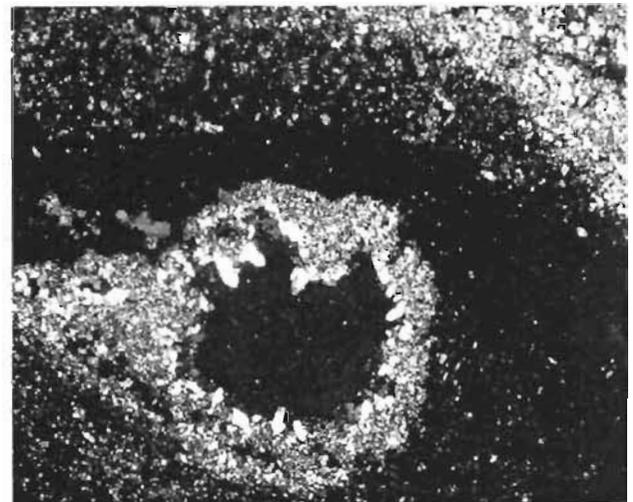


Foto 109d

Relleno de cavidades (cont.)

Foto 110. Cuarzo rellenando vetas. Proceso de silicificación de una roca volcánica. Muestra Az36. Foto tomada mediante lupa binocular (1x).

Foto 111. Fluorita idiomórfica tardía asociada a opacos rellenando cavidades. Muestra Az3, 10x, sin analizador.

Foto 112. Calcita hidrotermal rellenando vetas tardías. Muestra Az14. Foto tomada mediante lupa binocular (1x) con nícoles cruzados.

Foto 113. Opacos rellenando cavidades formadas por disolución de fluorita. Muestra A20, 10x, sin analizador.

Foto 114. Relleno de cavidades por sílice tardía de baja temperatura. Muestra Az3c, 5x, nícoles cruzados.

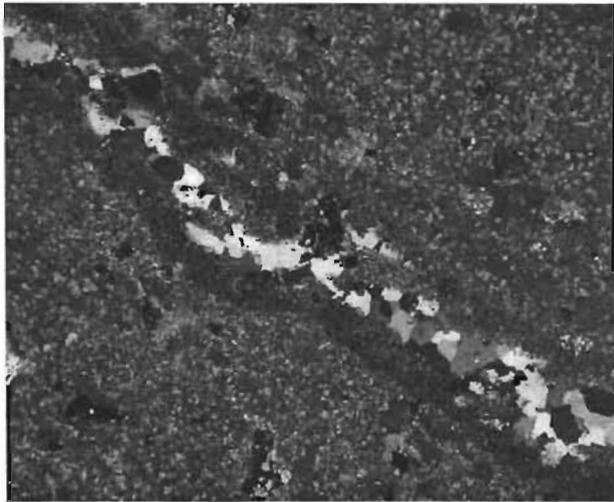


Foto 110

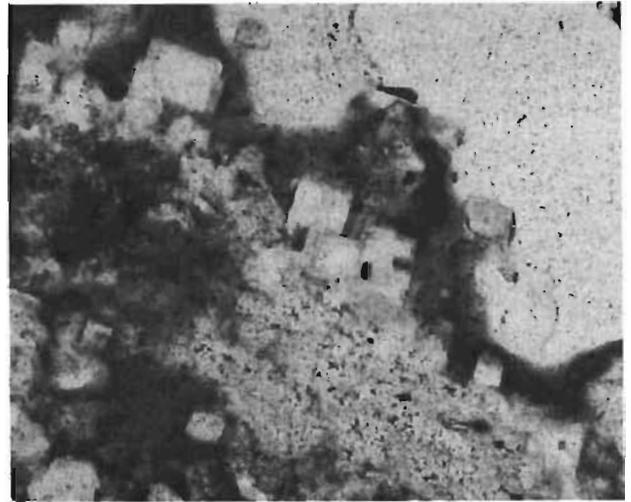


Foto 111

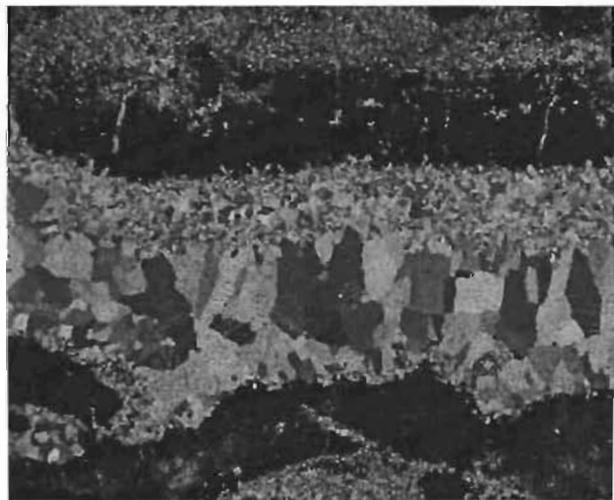


Foto 112

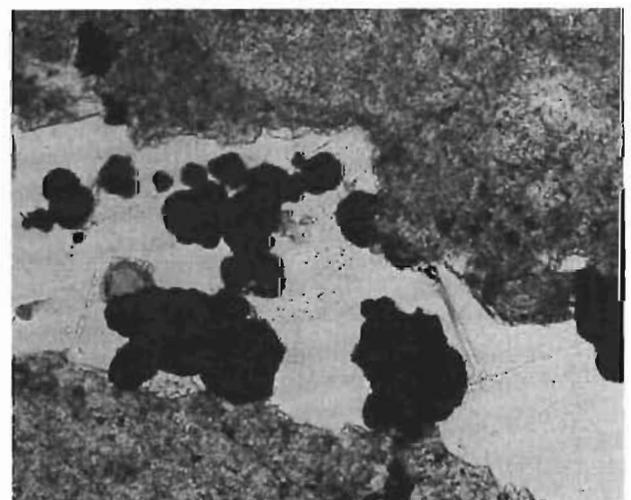


Foto 113

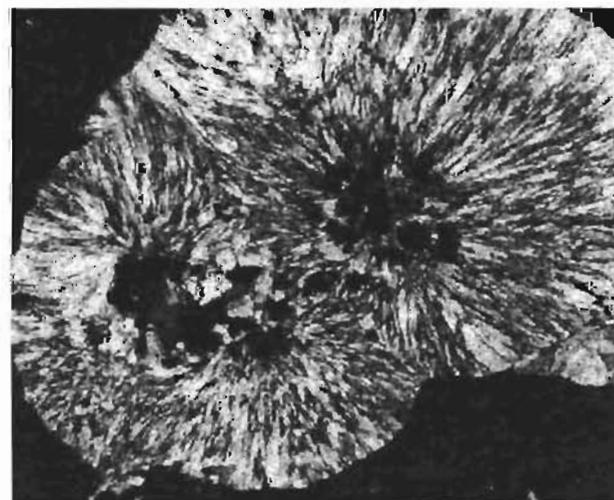


Foto 114

Brechas

Foto 115. Brecha no mineralizada con clastos y matriz de carbonato. Muestra 82. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 7.5cm.

Foto 116. Brecha con clastos de fluorita y matriz blanca de cuarzo y caolinita. Muestra Az27. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 10cm.

Foto 117. Brecha con clastos irregulares y de gran tamaño de fluorita violácea. Matriz rojiza procedente de la alteración de roca volcánica. Muestra Az54. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 4.6cm.

Foto 118. Brecha con clastos angulosos de fluorita en una matriz formada por calcita y en menor proporción por fluorita. Muestra T3. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 3.5cm.

Foto 119. Brecha con clastos angulosos de fluorita en una matriz formada por calcita y en menor proporción por fluorita. Muestra Az22, 5x, nícoles cruzados..

Foto 120. Brecha con clastos de fluorita y matriz de color verde procedente de la alteración de rocas volcánicas. Se observan procesos de disolución de fluorita posteriores a la formación de la brecha. Muestra LT1. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 14cm.

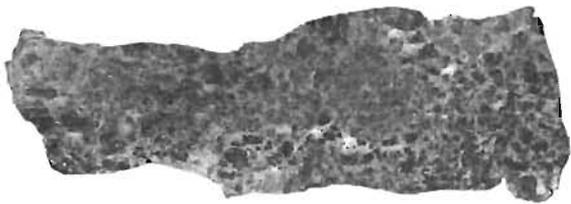


Foto 115



Foto 118



Foto 116

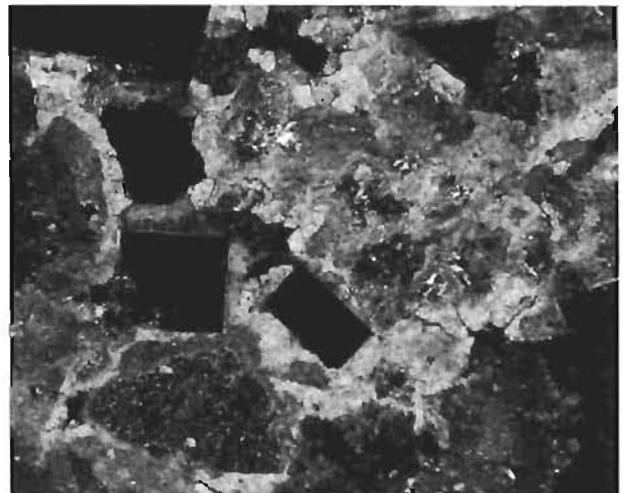


Foto 119



Foto 117



Foto 120

Brechas (cont.)

Foto 121. Brecha heterogénea con clastos polimícticos y matriz alterada. Muestra T15. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 2.5cm.

Foto 122. Brecha con clastos de fluorita violácea y carbonato y matriz formada por arcilla y cuarzo. Muestra T49. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 4cm.

Foto 123. Brecha con clastos de fluorita y matriz de carbonato. Muestra Az35. Foto tomada mediante lupa binocular (1x).



Foto 121

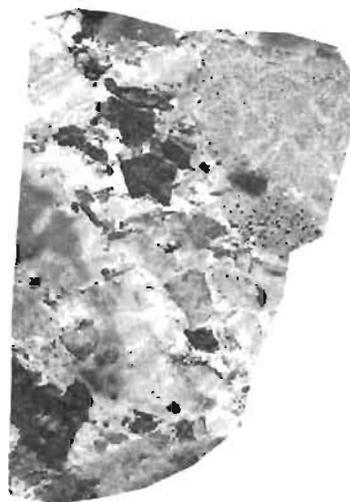


Foto 122

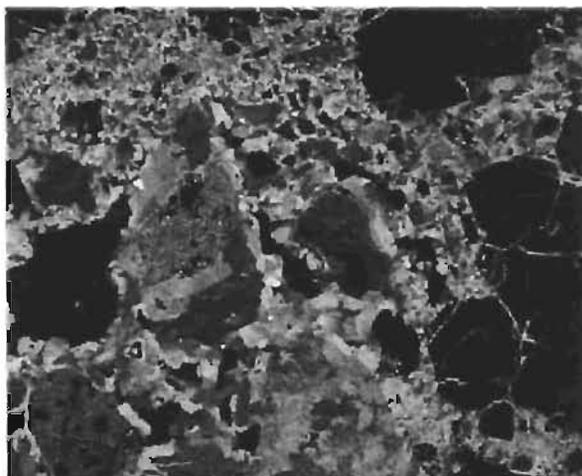


Foto 123

Texturas bandeadas y rítmicas

Foto 124a. Rítmica de fluorita y cuarzo. Muestra Az1, 10x, sin analizador.

Foto 124b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 125. Rítmica de fluorita y cuarzo. Muestra Az26. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 7.5cm.

Foto 126a. Textura rítmica de fluorita y cuarzo (+ carbonato). Muestra Az2. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 16cm.

Foto 126b. Textura rítmica de fluorita y cuarzo (+ carbonato). Muestra Az2, 5x, nícoles cruzados.

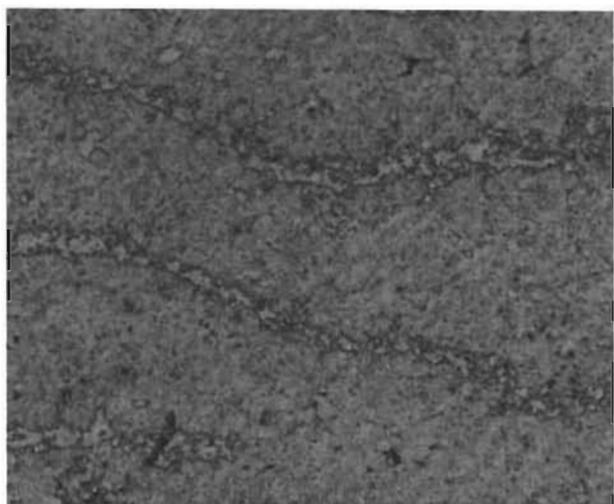


Foto 124a

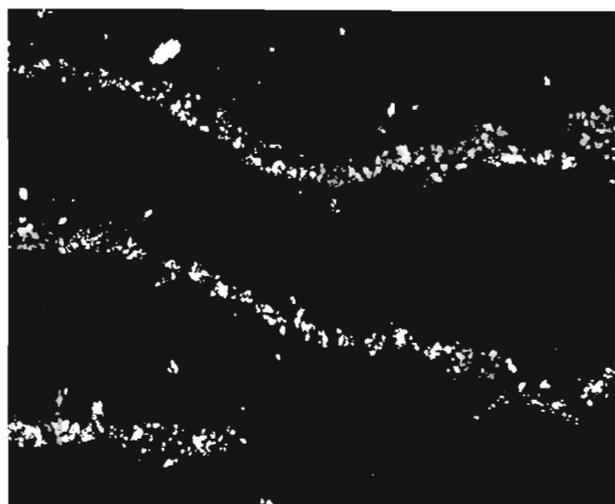


Foto 124b



Foto 126a

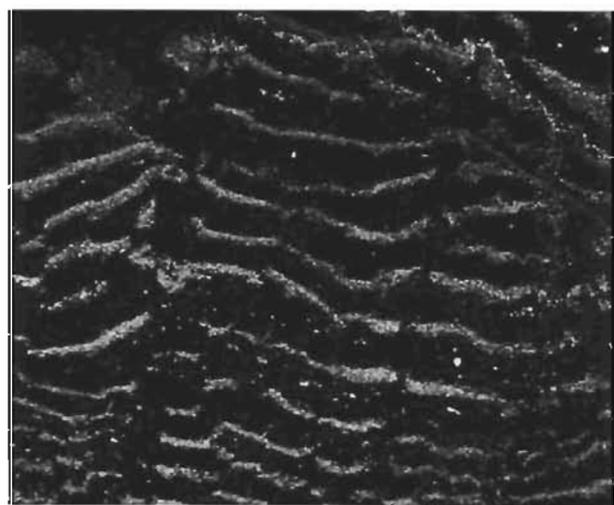


Foto 126b



Foto 125

Texturas bandeadas y rítmicas (cont.)

Foto 127a. Textura rítmica de fluorita y cuarzo. Muestra A15, 5x, sin analizador.

Foto 127b. Idem con nícoles cruzados.

Foto 128. Textura rítmica de fluorita gris y fluorita blanca. Muestra Az7. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 6.5cm.

Foto 129. Bandas de fluorita violácea con porosidad asociada a procesos de disolución. Muestra Az20. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 3.8cm.

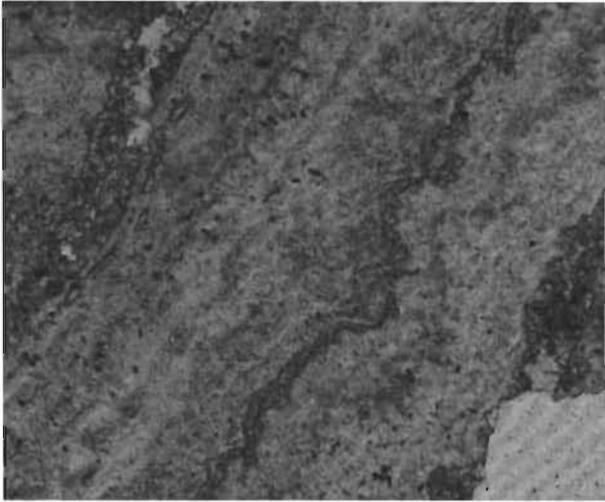


Foto 127a

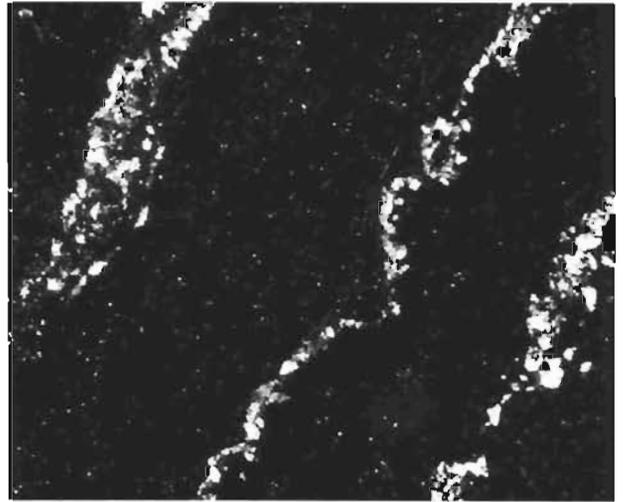


Foto 127b

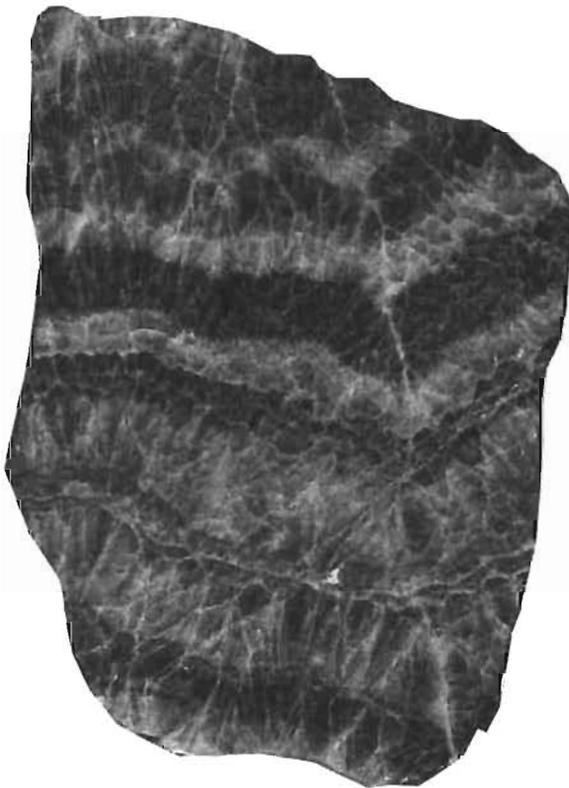


Foto 128

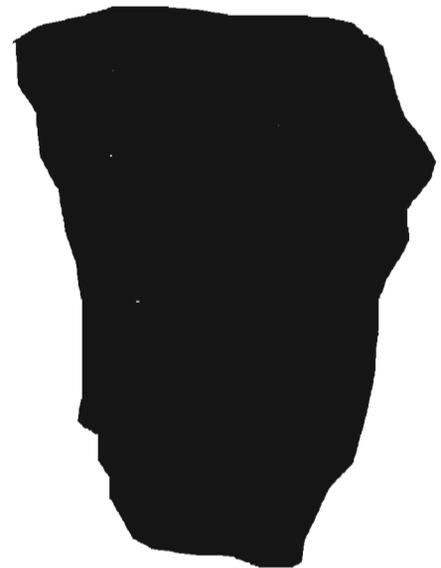


Foto 129

Texturas bandeadas y rítmicas (cont.)

- Foto 130. Bandas alternas de fluorita marrón y fluorita blanca en contacto con carbonato. Muestra Az 21. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 9.5cm.
- Foto 131. Bandas de fluorita y calcita hidrotermal: la fluorita se encuentra reemplazando al carbonato. Muestra Az 14. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 8.5cm.
- Foto 132a. Bandas de fluorita y calcita hidrotermal. Muestra T33. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 4cm.
- Foto 132b. Bandas de fluorita y calcita hidrotermal. Muestra T33, 10x, nícoles cruzados.
- Foto 133. Bandas en fluorita asociada al proceso de reemplazo de carbonato. Muestra Az5, 10x, sin analizador.

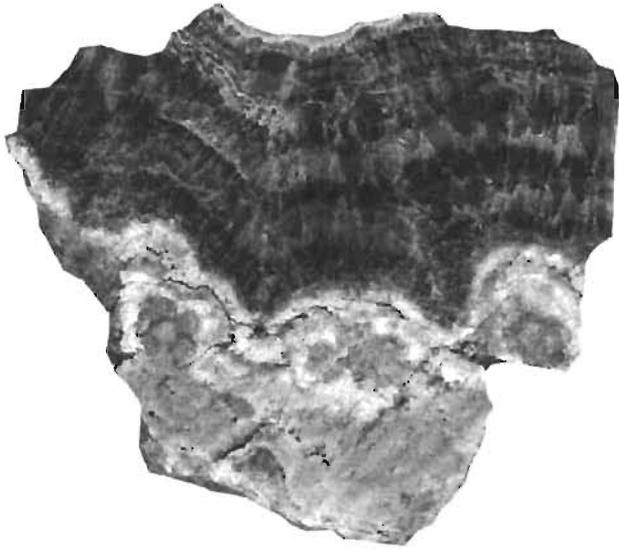


Foto 130



Foto 131



Foto 132a

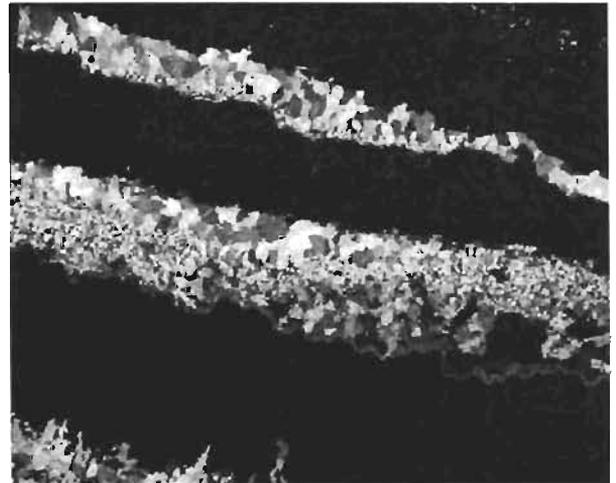


Foto 132b

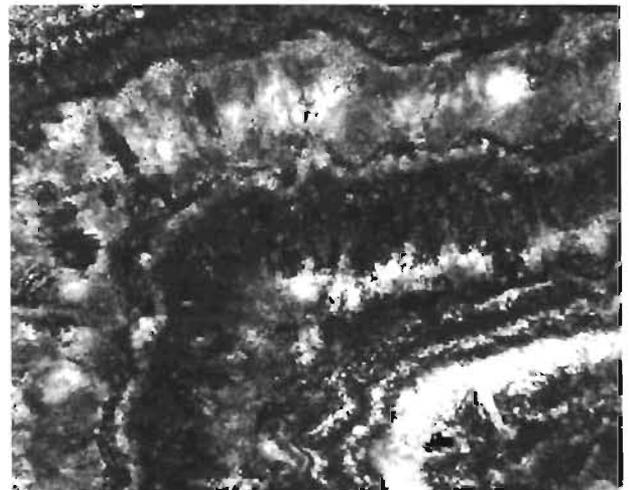


Foto 133

Otras Texturas

Masiva

Foto 134. Grandes cristales de fluorita masiva con diferentes coloraciones. Muestra Az92. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 2.8cm.

Costras

Foto 135. Costra formada por grandes cristales de fluorita. Muestra A20. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 6cm.

Foto 136. Costra formada por grandes cristales de fluorita. Muestra Az25. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 2.8cm.

Nódulos

Foto 137a. Nódulo de fluorita. Muestra Az54b. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 2.5cm.

Foto 137b. Nódulo de fluorita. Muestra Az54b, muestra pulida. Lupa binocular (1x).



Foto 134

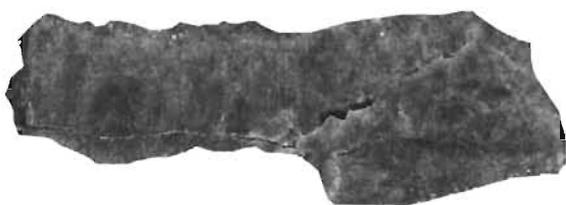


Foto 135

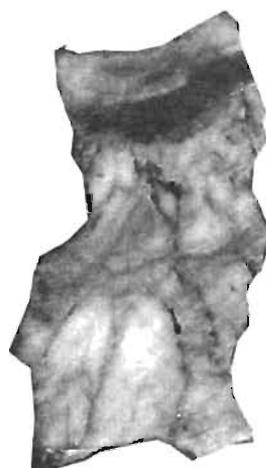


Foto 136



Foto 137a

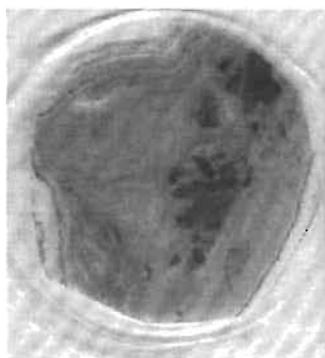


Foto 137b

Otras Texturas (cont.)***Botroidales***

Foto 138. Textura botroidal asociada al proceso de reemplazo de carbonato por fluorita.
Muestra Az5. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 5cm.

Foto 139. Textura botroidal asociada al proceso de reemplazo de carbonato por fluorita.
Muestra Az12. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 8cm.

Foto 140. Textura botroidal asociada al proceso de reemplazo de carbonato por fluorita.
Muestra Az8. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 17.5cm.

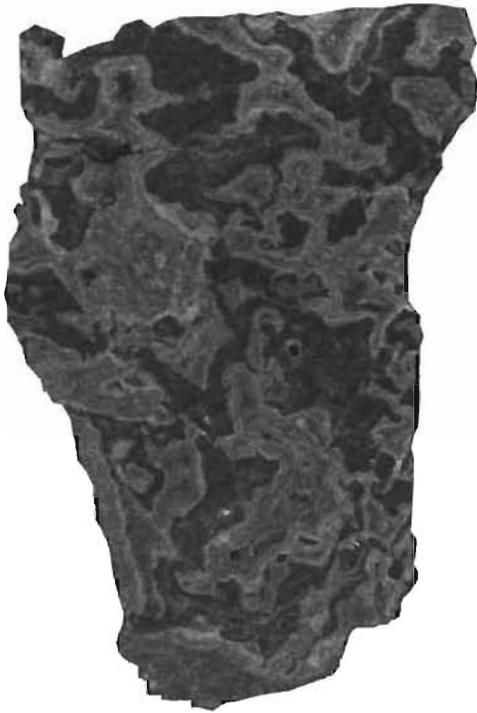


Foto 138



Foto 139



Foto 140

Otras Texturas (cont.)***Disolución***

Foto 141. Cavidades asociadas a disolución de fluorita. Muestra Az23. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 6.5cm.

Foto 142. Esponja de sílice asociada a procesos de disolución y silicificación. Muestra G5i. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 5.8cm.

Foto 143. Cavidades asociadas a disolución y posterior precipitación de fluorita. Muestra Az45. Ejemplar de mano. Anchura de la fotografía: 6cm.

Foto 144. Cavidades asociadas a disolución y posterior precipitación de fluorita. MuestraA20. Foto tomada mediante lupa binocular (1x).



Foto 141

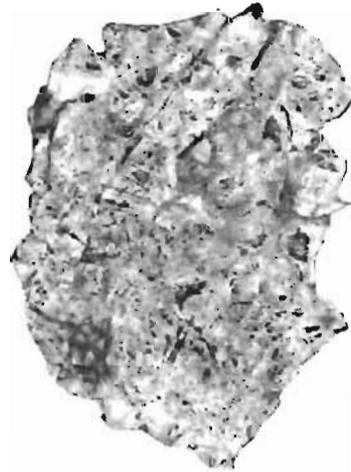


Foto 142

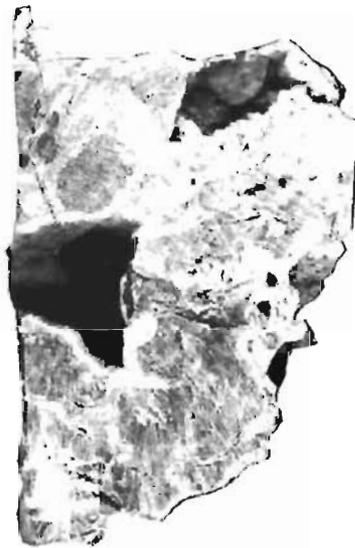


Foto 143



Foto 144