

76148

HERNANDEZ, LAURA BEATRIZ

Uno de la quince de la agosto memoria como miembro de la familia correspondiente.

2016 76148



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICO-QUÍMICAS Y NATURALES

Tesis para acceder al título de Doctor
en Ciencias Geológicas

**USO DE LA QUÍMICA DE LA APATITA MAGMÁTICA COMO MONITOR DE
LA TRANSICIÓN MAGMÁTICO-HIDROTERMAL Y EVOLUCIÓN
TEMPRANA DE LA FASE VOLÁTIL EN SISTEMAS DE PÓRFIDOS DE COBRE
ANDINOS.**

M.Sc. Laura Beatriz Hernández

DIRECTOR: Dr. Eugenio Aragón

Río Cuarto, Diciembre 2016

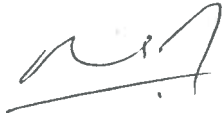
76148

M:	_____
C:	_____
T. 1104	

COMISIÓN ASESORA y JURADO

Dr. Raúl de Barrio Universidad Nacional de La Plata

Firma



Aclaración: Raúl E. de Barrio

Dra. Alicia Kirschbaum Universidad Nacional de Salta

Firma



Aclaración: Alicia Kirschbaum

Dr. Jorge E. Coniglio Universidad Nacional de Río Cuarto

Firma



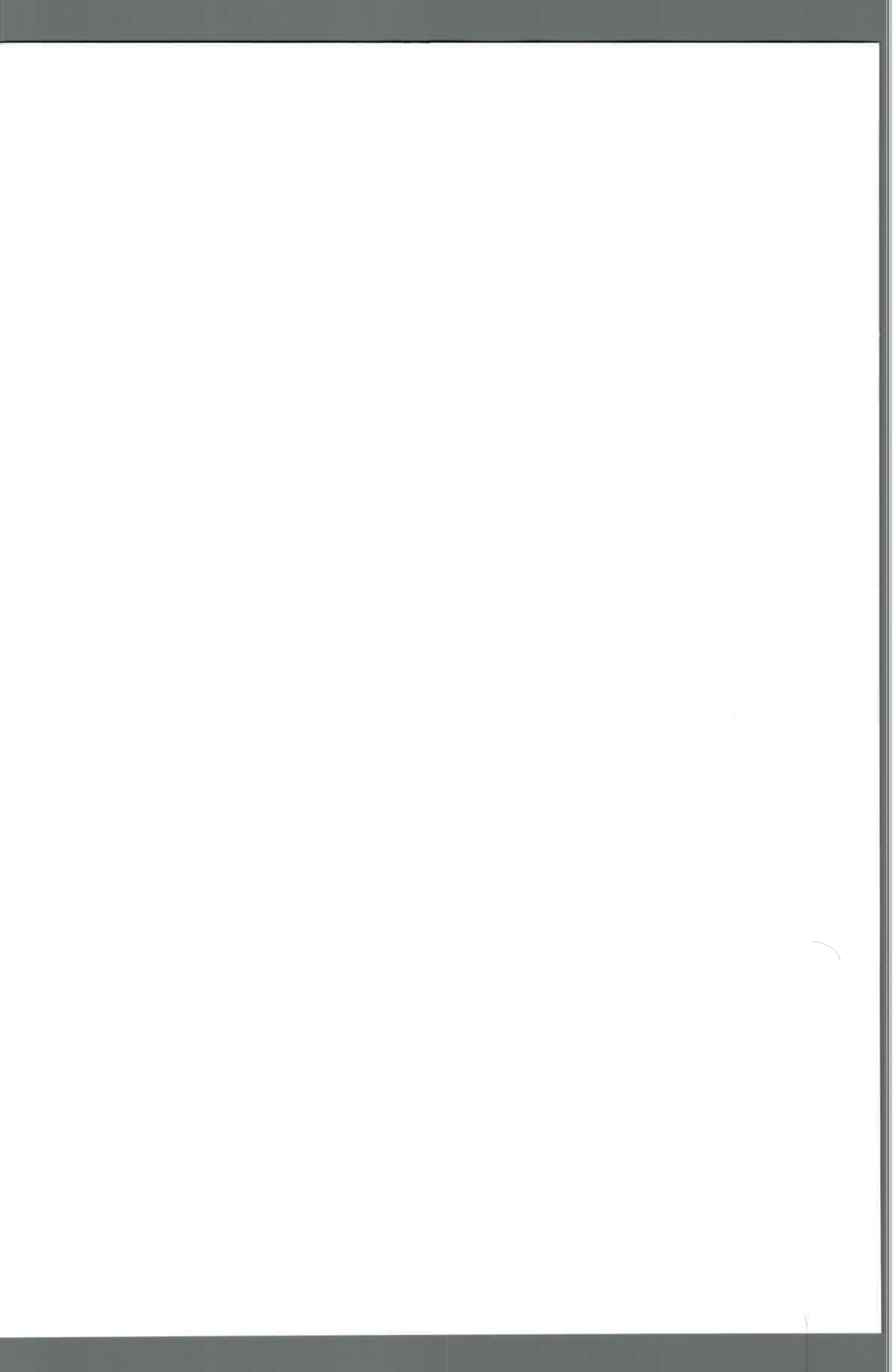
Aclaración:... Jorge E. Coniglio

DEFENSA ORAL Y PÚBLICA

Lugar y fecha ...Río Cuarto, 27 de diciembre de 2016

Calificación**10 (Sobresaliente)**.....

A mis hijos, Martín, Virginia y Matías
A Osvaldo, mi esposo, colega y compañero
desde el origen de los tiempos



Agradecimientos

Quiero agradecer en primer término, a mi Director de Tesis, el Dr. Eugenio Aragón, del Centro de Investigaciones Geológicas de la Universidad Nacional de La Plata, por todo el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación.

Agradezco también a los miembros de la Comisión de Evaluación, Dr. Raúl de Barrio, del Instituto de Recursos Minerales de la Universidad Nacional de La Plata, a la Dra Alicia Kirschbaum de la Facultad de Ciencias Naturales de la Universidad Nacional de Salta y al Dr. Jorge Coniglio, del Departamento de Geología de la Universidad Nacional de Río Cuarto, por la lectura crítica y detallada del manuscrito original, contribuyendo con sus comentarios y sugerencias a la versión final mejorada de esta Tesis.

Al Dr. Fernando D'Eramo, por la excelente disposición en su función de Consejero de Tesis; a las Doctoras Marisa Rovera y Tania Taurian, Secretarías de Postgrado de la Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto y a la Sra. Estela Maris Dellacroce, de dicha Secretaría, por el permanente apoyo brindado en persona y a distancia durante mi permanencia en el Programa; a la Dra. Edel Matteoda y a mi hermana, María Eugenia Hernández, por el apoyo logístico permanente; a mi entrañable amigo Guillermo Días, por acompañarme a la distancia cuando la concentración era esquivada, y la dispersión, máxima; y a todos, colegas, amigos, y familiares, que de una u otra forma contribuyeron a la realización de esta Tesis.

Quiero agradecer especialmente a la Dirección (presente y pasada) del Instituto GEA, de la Universidad de Concepción (Chile), y al personal no académico del Instituto al cual pertenezco, por el apoyo logístico brindado durante el desarrollo de esta Tesis.

Agradezco a mis afectos más cercanos: a Osvaldo Rabbia, mi esposo, colega y cable a tierra, con quien siempre he podido discutir y clarificar ideas; a Martín, Virginia y Matías, mis hijos, por su comprensión y apoyo permanente, y de quienes nunca terminé de aprender.

Finalmente, a Teresa Sandoval ("la Tere"), quien ha hecho más fácil mi vida cotidiana desde que llegó a casa.

Resumen

Los pórfidos de Cu (\pm Mo \pm Au) (PCD) son depósitos magmático-hidrotermales asociados a subducción. Aportan más del 75% del cobre mundial y resultan de la acumulación de una cadena de procesos que comienzan con la fusión parcial de la cuña del manto y culminan con la precipitación de sulfuros en la corteza superior. Su tamaño depende de cuan eficientemente opere esta secuencia de procesos. El cinturón Metalogénico Mio-Plioceno de Chile Central aloja los dos PCD más grandes a nivel mundial por lo que constituye una franja ideal para estudiar procesos formadores de mena.

Esta investigación evalúa el uso de apatitas magmáticas como monitor simultáneo de la evolución de volátiles (Cl, H₂O, F y S) durante la cristalización, a niveles corticales altos, de magmas félsicos contemporáneos con mineralización de tipo PCD. El objetivo es caracterizar los procesos que dan lugar a la transición magmático-hidrotermal en estos sistemas. Los depósitos estudiados son: La Huifa-La Negra, El Teniente y Río Blanco, del cinturón metalogénico Mio-Plioceno de Chile Central. La metodología analítica general consistió en la caracterización textural y composicional mediante microsonda electrónica y LA-ICPMS de granos de apatitas en diferentes posiciones texturales.

Los resultados indican que las apatitas magmáticas pueden, bajo diferentes condiciones hidrotermales, alterarse in situ o, incluso, disolverse completamente. La alteración in situ, ocurre por un proceso de disolución-recristalización acoplada, caracterizado por cambios composicionales y texturales. Reconocer este proceso permitió discriminar entre apatitas magmáticas y metasomáticas, y descartar estas últimas para el estudio de los procesos magmáticos.

Las apatitas magmáticas de todos los depósitos estudiados registran elevados contenidos de SO₃ (0,98-1,15%) en aquellas incluidas en otras fases, reflejando la presencia y la naturaleza oxidada del azufre en estos sistemas. Adicionalmente, se reconocieron dos grupos principales de apatitas según sus contenidos de Cl: a) ricas en Cl (hasta 4.52% en pórfidos de La Huifa-La Negra y 3.33 % en rocas equigranulares del depósito Río Blanco) y b) pobres en Cl (<0,8 %, en los pórfidos relacionados espacial y temporalmente a la mineralización en El Teniente y Río Blanco). Las apatitas ricas en cloro reflejan una alta relación Cl/OH del fundido en equilibrio, y registran la formación temprana y a relativamente alta presión (~2 Kb) de una fase fluida supercrítica, inicialmente muy salina, favorable para los procesos metalogénicos; podrían representar las raíces de los sistemas porfíricos. Las pobres en Cl, caracterizadas por una disminución de la relación OH/F y enriquecimiento tardío en Cl, serían consistentes con la cristalización en un sistema en desvolatilización, a menor presión (\leq 1 Kb).

Abstract

Porphyry Cu (\pm Mo \pm Au) Deposits (PCD) are magmatic-hydrothermal deposits associated with subduction. They contribute more than 75% of the world's copper and result from the accumulation of a chain of processes that begin with the partial melting of the mantle wedge and culminate with the precipitation of sulphides in the upper crust. Their size depends on how efficiently this sequence of processes operates. The Mio-Pliocene Metallogenic Belt of Central Chile hosts the two largest PCDs worldwide, making it an ideal site for studying ore forming processes.

This research evaluates the use of magmatic apatites as a simultaneous monitor of the evolution of volatiles (Cl, H₂O, F and S) during crystallization at high crustal levels of felsic magmas related with PCD mineralization. The objective is to characterize the processes that may give rise to the magmatic-hydrothermal transition in these systems. The studied deposits are: Huifa-La Negra, El Teniente and Río Blanco, all from the Mio-Pliocene metallogenic belt of Central Chile. The general analytical methodology consisted in the textural and compositional characterization by electron microprobe and LA-ICPMS of apatites in different textural positions.

The results indicate that magmatic apatites can, under different hydrothermal conditions, be altered *in situ* or, even, thoroughly dissolved. The *in situ* alteration, occurs by a process of coupled dissolution-recrystallization, characterized by compositional and textural changes. Recognizing this process allowed to discriminate between magmatic and metasomatic apatites, and to discard the latter for the study of magmatic processes.

The magmatic apatites of all the deposits studied have high SO₃ (0.98-1.15 wt%) contents in those included in other phases, reflecting the presence and the oxidized nature of sulfur in these systems. In addition, two main groups of apatites were identified according to their Cl contents: a) Cl-rich apatites (up to 4.52 wt.% in the La Huifa-La Negra porphyries and 3.33% in equigranular rocks of the Río Blanco deposit) and b) Cl-poor apatites (\leq 0.8 wt. %, in porphyries related spatially and temporally to mineralization in El Teniente and Río Blanco). Chlorine-rich apatites reflect a high Cl/OH ratio of the melt in equilibrium, and record early and at relatively high pressure (\sim 2 Kb) formation of a supercritical fluid phase, initially very saline, favorable for metallogenic processes; they may represent the roots of porphyry systems. The Cl-poor apatites, characterized by a decrease in the OH/F ratio and late enrichment in Cl, are consistent with crystallization at lower pressure (\leq 1 Kb) of a devolatilizing system.

ÍNDICE

Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Abstract	v
Indice de Contenido	vi
Indice de Tablas.....	viii
Indice de Figuras.....	x
Recursos financieros para la realización de la Tesis	xiv
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Exposición general del problema.	1
1.2. Volátiles	10
1.2.1. Los volátiles y su solubilidad en los magmas.	10
1.2.2. Los volátiles y la formación de una fase fluida.	14
1.2.3. Terminología básica de las fases fluidas en el sistema magmático- hidrotermal.	16
1.2.4. Rol de los volátiles en la partición de metales hacia la fase fluida.	17
1.2.5. Efecto de la fO_2 en la partición de metales hacia la fase fluida.	19
1.3. Indicadores de contenido y evolución de volátiles en ambiente magmático.	21
1.3.1 Razones para estudiar las apatitas.	21
1.4. Hipótesis de trabajo.	23
1.5. Objetivos.	23
1.5.1. Objetivo general.	23
1.5.2. Objetivos específicos.	24
1.6. Metodología general	25
1.7. Estructuración de la tesis	28
Capítulo 2: MARCO GEOLÓGICO	29
2.1. Marco geotectónico regional.	29
2.2. Resumen geológico de los depósitos estudiados	35
2.1.1. Depósito La Huifa-La Negra	35
2.1.2. Depósito de El Teniente	37
2.1.3. Depósito de Río Blanco-Los Bronces	42
Capítulo 3: CRISTALOQUÍMICA DE LA APATITA	47
3.1. Generalidades	47
3.2. Estructura cristalina	49
3.3. Mecanismos de sustitución	52
3.3.1. Sustituciones simples	52
3.3.2. Sustituciones acopladas	53
Capítulo 4: ESTABILIDAD DE LA APATITA	56
4.1. Introducción	56
4.2. Estabilidad de la apatita	56
4.3. Apatitas hidrotermales en sistemas porfíricos	59
4.4. Metodología	63
4.5. Resultados	64

4.6.	Discusión	73
4.6.1.	Proceso metasomático	73
4.6.2.	Composición de los fluidos hidrotermales	78
4.7.	Conclusiones	80
Capítulo 5: APATITAS MAGMÁTICAS		82
5.1.	Introducción	82
5.2.	Muestras analizadas	84
5.2.1.	Prospecto La Huifa-La Negra	84
5.2.2.	Depósito El Teniente	90
5.2.3.	Depósito Río Blanco-Los Bronces	93
5.3.	Relaciones texturales	96
5.4.	Apatitas magmáticas del prospecto La Huifa-La Negra	97
5.4.1.	Resultados	97
5.4.2.	Condiciones de cristalización de los magmas de La Huifa-La Negra	113
5.4.3.	Discusión	123
5.5.	Apatitas magmáticas del depósito El Teniente	144
5.5.1.	Resultados	144
5.5.2.	Discusión	147
5.6.	Apatitas magmáticas del depósito Río Blanco	151
5.6.1.	Resultados	151
5.6.2.	Discusión	156
Capítulo 6: CONCLUSIONES		160
Bibliografía		164
ANEXO A: Conceptos básicos para la interpretación de las apatitas magmáticas		184
ANEXO B: Metodología analítica		198
ANEXO C: Listado de muestras estudiadas		204
ANEXO D: Análisis de volátiles en apatitas magmáticas		207
ANEXO E: Microtermometría de inclusiones fluidas		228

INDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Rangos y promedios composicionales de elementos mayoritarios y minoritarios determinados por microsonda electrónica, de apatitas límpidas (magmáticas) y turbias (metasomáticas) de la muestra LHN10A.	66
2	Rangos y promedios de elementos traza de las apatitas magmáticas (límpidas) y metasomáticas (turbias), determinados mediante LA-ICP-MS en la muestra LHN10A.	67
3	Análisis químicos de roca total (elementos mayoritarios) de las rocas de La Huifa-La Negra.	90
4	Análisis químicos de roca total (elementos mayoritarios) del Pórfido Teniente.	93
5	Análisis químicos de roca total (elementos mayoritarios) de las distintas unidades de Río Blanco.	95
6	Composición determinada mediante microsonda electrónica de apatitas magmáticas en muestra LHN-10.	98
7	Análisis de REE realizados mediante LA-ICP-MS, en apatitas magmáticas de la muestra LHN10.	104
8	Composiciones promedio de anfíbol utilizadas en geobarometría...	117
9	Concentraciones de SiO ₂ y P ₂ O ₅ en roca total, en muestras de LH-LN, y en las muestras de la Suite Intrusiva de Tuolumne.	120
10	Máxima solubilidad de Cl calculada según Webster et al. (2015), a 2Kb, 900°C.	123
11	Coefficientes de partición apatita/fundido para Cl y F, determinados experimentalmente a 2Kb.	125
12	Análisis composicionales representativos de las biotitas de LH-LN.	137
13	Resumen de las temperaturas de homogenización y salinidades de inclusiones fluidas en fenocristales de cuarzo de la muestra LHN10.	139
14	Concentraciones de Cl en el fundido y en el fluido para el Pórfido Teniente.	151
B1	Condiciones y límites de detección para los análisis cuantitativos con microsonda electrónica.	199
B2	Límites de detección con LA-ICPMS para los distintos elementos medidos en apatita.	202
C1	Listado de muestras analizadas en La Huifa-La Negra.	204
C2	Listado de muestras analizadas en El Teniente.	205
C3	Listado de muestras analizadas en Río Blanco.	206

D1	Análisis cuantitativos de volátiles en apatitas magmáticas de La Huifa-La Negra.	208
D2	Análisis cuantitativos de volátiles en apatitas magmáticas de El Teniente.	217
D3	Análisis cuantitativos de volátiles en apatitas magmáticas de Río Blanco.	221
E1	Resultados de microtermometría de inclusiones fluidas.	229

INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Esquema de zona de suprasubducción donde se generan los pórfidos de cobre.	5
2	Solubilidades de H ₂ O y Cl determinadas experimentalmente.	14
3	Esquema de las características tectónicas principales de la convergencia de la placa de Nazca con el borde continental chileno.	30
4	Mapa geológico de Chile Central y oeste de Argentina entre ~32,5°S y 35.2°S.	31
5	Modelo de evolución tectonomagmática en los Andes de Chile Central.	32
6	Mapa geológico distrital del área El Teniente.	35
7	Mapa geológico del prospecto La Huifa-La Negra.	36
8	Geología del distrito El Teniente con la ubicación del depósito El Teniente.	38
9	Planta de El Teniente (nivel 5).	39
10	Mapa geológico del distrito Río Blanco-Los Bronces.	43
11	Geología del depósito Río Blanco-Los Bronces.	45
12	Ubicación de los aniones en la estructura de la apatita.	50
13	Estructura cristalina de la fluorapatita (Ca ₅ (PO ₄) ₃ F.	51
14	Diagrama de asociación de minerales de alteración en función de la T°C y el pH en los sistemas de pórfidos de Cu, en función cualitativa de la temperatura y el pH.	61
15	Aspecto general de apatitas hidrotermales <i>sensu stricto</i>	62
16	Imágenes de apatitas magmáticas y metasomáticas con microscopio óptico y con electrones retrodispersados.	65
17	Gráfico de barra de las composiciones promedio de los elementos mayoritarios y minoritarios determinadas mediante microsonda electrónica en las apatitas magmáticas y metasomáticas de la muestra LHN10A.	66
18	Composición de elementos traza de grano mixto de apatita (magmático-metasomático).	69
19	Mapeo de elementos traza realizado con PIXE.	71
20	Imágenes de electrones retrodispersados de apatitas metasomatizadas, en otras muestras del prospecto La Huifa-La Negra.	72
21	Diagrama esquemático del proceso de disolución-reprecipitación acoplada.	78
22	Mapa geológico del prospecto La Huifa-La Negra.	85
23	Fotografías de secciones delgadas de muestras frescas de La Huifa-La Negra, tomadas con microscopio óptico.	87
24	Fotografías de la muestra LHN-11, con alteración propilítica.	88

1. The first part of the paper discusses the historical context of the study of the history of biology, including the influence of the Enlightenment and the rise of scientific inquiry.

2. The second part of the paper examines the development of the concept of species, from Aristotle's essentialism to Darwin's theory of evolution.

3. The third part of the paper explores the role of classification in the history of biology, from Linnaeus's system of taxonomy to modern phylogenetic methods.

4. The fourth part of the paper discusses the impact of the discovery of DNA and the rise of molecular biology on the history of biology.

5. The fifth part of the paper concludes by reflecting on the future of the history of biology and the importance of interdisciplinary approaches.

6. The sixth part of the paper discusses the influence of the history of biology on the development of modern biological theories and practices.

7. The seventh part of the paper explores the role of the history of biology in the development of the philosophy of biology.

8. The eighth part of the paper discusses the impact of the history of biology on the development of the history of science.

9. The ninth part of the paper concludes by reflecting on the importance of the history of biology in understanding the development of modern biology.

10. The tenth part of the paper discusses the role of the history of biology in the development of the history of life.

11. The eleventh part of the paper explores the influence of the history of biology on the development of the history of medicine.

12. The twelfth part of the paper discusses the impact of the history of biology on the development of the history of the environment.

13. The thirteenth part of the paper concludes by reflecting on the importance of the history of biology in understanding the development of modern biology.

14. The fourteenth part of the paper discusses the role of the history of biology in the development of the history of the earth.

25	Fotografías tomadas con microscopio óptico de una sección delgada de la muestra ES-1 314, con alteración fílica.	89
26	Geología simplificada del depósito El Teniente (Nivel 2).	91
27	Síntesis de la geología de El Teniente según Vry et al. (2010).	92
28	Contenidos comparativos de Na ₂ O y SiO ₂ en las apatitas magmáticas de La Huifa-La Negra.	100
29	Contenidos comparativos de Ce ₂ O ₃ y La ₂ O ₃ en las apatitas de La Huifa-La Negra.	101
30	Gráficos de correlación entre Na ⁺ y Si ⁺⁴ con respecto al S ⁺⁶ y (La ⁺³ + Ce ⁺³), en átomos por fórmula unidad (a.p.f.u.).	103
31	Gráfico (Si ⁺⁴ + Na ⁺) vs. ((REE ⁺³ +Fe ⁺³) + S ⁺⁶) en a.p.f.u. que indica una correlación 1:1 entre ambos grupos de cationes.	105
32	Comparación de los contenidos (% en peso) de SO ₃ y F en las apatitas de La Huifa-La Negra con respecto a los contenidos en apatitas en granitos de tipo-I y -S, y con los de apatitas de rocas altamente oxidadas y fraccionadas vinculadas a mineralización de Cu-Au.	106
33	Gráficos de contenidos de las proporciones molares de halógenos en apatitas, en función de diferentes parámetros.	107
34	Gráfico de los contenidos de Cl-F-OH en las apatitas de La Huifa-La Negra, en comparación con aquellos de las apatitas de los sistemas intermedios a félsicos vinculados a mineralización.	108
35	Comparación de los contenidos de Cl y F en las apatitas de La Huifa-La Negra con respecto a los contenidos en apatitas en granitos de tipo-I y -S, y con los de apatitas de rocas altamente oxidadas y fraccionadas vinculadas a mineralización de Cu-Au.	109
36	Covariación de la fracción molar de Cl en la apatita (X _{ClAp}) versus la fracción molar de F (X _{FAP}) en las muestras de la Huifa-La Negra.	110
37	Covariación de la fracción molar de Cl en la apatita (X _{ClAp}) versus la fracción molar de OH (X _{OHAp}) en la muestra representativas de la Huifa-La Negra.	111
38	Covariación de la fracción molar de Cl en la apatita (X _{ClAp}) versus S (en a.p.f.u., átomos por fórmula unidad).	112
39	Gráfico de solubilidad de Cl en el fundido vs. SiO ₂ % en roca total. ...	123
40	Gráfico esquemático que muestra el comportamiento de partición del Cl entre la apatita y el fundido bajo diferentes condiciones.	127
41	Diagramas de covariación de las relaciones Cl/OH y Cl/F de las apatitas de La Huifa-La Negra.	129
42	Contenidos de Cl en el fluido en equilibrio con las apatitas del sistema La Huifa-La Negra, calculados a partir del D _{Cl^{fluido}/Ap} de Webster (2007), y expresados en forma de NaCleq%.	130
43	Diagrama P-T-X del sistema NaCl-H ₂ O donde se muestran las condiciones de formación de la fase fluida de La Huifa-La Negra.	132
44	Diagrama triangular F-Cl-OH (X _{ClAp} , X _{OHAp} and X _{FAP}) que muestra la variación composicional de las apartitas del sistema LH-LN.	133
45	Resumen esquemático del comportamiento del H ₂ O y el Cl en el magma del sistema LH-LN, deducido a partir de la composición de	

	las apatitas magmáticas de LH-LN, en relación a sus posiciones texturales, bajo condiciones de presión de ~2 Kb.	133
46	Contenidos de Cl (ppm) en biotitas de La Huifa-La Negra comparados con los determinados experimentalmente para biotitas en equilibrio con una solución de KCl ~0.5M (2.9% NaCleq), a 2 Kb, 600°C.	138
47	Gráfico salinidad vs. temperatura de homogenización (TH°C), sin corrección por presión.	140
48	Histograma del contenido de SO ₃ en las apatitas de LH-LN.	141
49	Correlación S-Cl y S-OH en las apatitas de LH-LN.	142
50	Proporciones molares de Cl-F-OH en las apatitas del Pórfido Teniente en comparación con las de LH-LN.	146
51	Covariación de las fracciones molares de Cl, F y OH en apatitas de Pórfido Teniente.	147
52	Proporciones molares de Cl-F-OH en apatitas de Pórfido Teniente, discriminadas por su posición textural.	148
53	Ferromagnesianos en el Pórfido Teniente.	149
54	Rango de concentraciones de SO ₃ y Cl (en % en peso) de las apatitas magmáticas de las distintas unidades reconocidas en Río Blanco, ordenadas de izquierda a derecha según edad decreciente.	153
55	Variación composicional en el sitio de los halógenos (Cl-OH-F) de las apatitas de todas las unidades del depósito Río Blanco.	154
56	Variación composicional del sitio estructural Cl-OH-F de las apatitas de las distintas unidades del depósito Río Blanco por separado.	154
57	Variación Cl vs F, Cl vs. OH y Cl/OH vs. Cl/F en apatitas magmáticas de la unidad intrusiva más antigua del depósito Río Blanco (Granodiorita Río Blanco).	155
58	Variación OH vs F, Cl vs. OH y Cl/OH vs. OH/F en apatitas magmáticas de uno de los pórfidos más jóvenes del depósito Río Blanco (Pórfido Cuarzomonzonítico).	155
59	Variación de los contenidos de SO ₃ (en % en peso) vs. la relación Cl/OH en las apatitas de la Granodiorita Río Blanco y del Pórfido Cuarzomonzonítico.	156
60	Datos experimentales de la solubilidad del Cl y H ₂ O en fundidos félsicos a diferentes presiones (2, 0,5 and 0,1 Kb; según Webster 1997).	157
61	Ubicación esquemática de los dos tipos de apatitas reconocidos en el depósito Río Blanco.	158
A1	Tendencia esquemática de cambio de las concentraciones de Cl y H ₂ O en un fundido silicático por efectos de cristalización fraccionada de fases anhidras, en condiciones de subsaturación de volátiles.	187
A2	Tendencia esquemática de cambio de las concentraciones de Cl y H ₂ O en un fundido silicatado por efectos de la cristalización fraccionada de fases hidratadas, en condiciones de subsaturación de volátiles.	188

A3	Diagrama esquemático de la dependencia mutua de las solubilidades de Cl y H ₂ O en un fundido silicático saturado en volátiles a 2 Kb.	189
A4	Efecto de la composición en las curvas de solubilidad del sistema Cl-H ₂ O.	193
A5	Diagrama esquemático del efecto de la temperatura en las solubilidades de Cl y H ₂ O.	195
A6	Efecto de la presión en las curvas de solubilidad del sistema Cl-H ₂ O.	196
B1	Señales de LA-ICPMS que muestran la selección de áreas de integración para procesamiento de datos.	201

Recursos financieros para la realización de la Tesis

Esta tesis fue financiada por el proyecto AMIRA (P972) – “ATR (Apatite, Tourmaline, Rutile) Mineral Chemistry Applied to the Characterization and Exploration of Andean Type Copper ± Au Ore Deposits”. AMIRA Internacional Australia (<http://www.amirainternational.com/>).

Patrocinadores: Rio Tinto Exploration (Chile); BHP-Billiton (Chile); Barrick Exploration (Chile); Vale Exploration (Chile); CODELCO-Chile (Chile); Newmont (Perú).

Capítulo I: Introducción

1.1. Exposición general del problema

Un aspecto relevante del magmatismo asociado a zonas de subducción, es que la fusión hidratada del manto astenosférico modificado, incrementa notoriamente el contenido de volátiles (H_2O , CO_2 , S y Cl) y el estado de oxidación de los fundidos silicáticos resultantes (Gill 1981; Tatsumi et al. 1986; Ballhaus 1993; Davidson 1996; Parkinson y Arculus 1999; Wallace 2005; Kelley y Cottrell 2009; Evans y Tomkins 2011; Evans et al. 2012; Brounce et al. 2015).

Es precisamente a estos magmas de arco ricos en volátiles, que se asocian dos rasgos geológicos con implicancias sociales y económicas: las erupciones volcánicas de carácter explosivo, en ocasiones con efectos climáticos muy adversos a escala global, y los depósitos magmático-hidrotermales tipo pórfido de cobre, de gran impacto en la economía mundial.

Ambos eventos están estrechamente vinculados por ser manifestaciones de un mismo proceso: la exsolución de volátiles o formación de una fase fluida a partir de magmas hidratados de arco emplazados en niveles corticales altos. Debido a que no todos los magmas de arco son composicionalmente iguales, el tipo y contenido de volátiles es variable, al igual que la proporción entre éstos (Wallace 2005). Por lo tanto, ni el momento en que esta fase fluida se genera, ni su composición, será igual en todos los casos, como tampoco lo serán los efectos y/o procesos que ésta pueda originar.

El carácter explosivo de las erupciones volcánicas en zonas de arco se debe fundamentalmente a los efectos de expansión producidos por la liberación de altos contenidos de volátiles (ej. ~5 % en peso de H_2O ; 0,1 % en peso de CO_2 ; Self y Blake 2008), mientras que los potenciales efectos climáticos que estas erupciones puedan producir, dependerán esencialmente del tipo y cantidad de volátiles emitidos a la

atmósfera (Self y Blake 2008). Cuando éstos están compuestos principalmente por H₂O y CO₂, no se diferencian demasiado de los componentes de la atmósfera por lo que sus efectos climáticos serán mínimos. Pero si además, liberan azufre y halógenos (ej. Cl y F), causarán cambios importantes en las concentraciones de estos gases o de sus ácidos respectivos (H₂SO₄, HCl, HF), especialmente en la estratósfera, donde estas especies ocurren en abundancias extremadamente bajas (Robock 2000). Los contenidos de azufre de las erupciones son particularmente importantes porque determinan la cantidad de aerosoles de ácido sulfúrico que se forma en la estratósfera, lo que incrementa la opacidad atmosférica con el consecuente impacto climático adverso (Self y Blake 2008).

Por otro lado, la presencia de volátiles en los magmas, es esencial para la formación de los depósitos minerales de tipo magmático-hidrotermal (Burnham 1981; Blevin y Chappell 1992; Hedenquist y Lowenstern 1994; Richards 2011). Dentro de las manifestaciones de este tipo de mineralización asociadas a zonas de subducción, los sistemas de pórfidos ocupan, sin lugar a dudas, el primer lugar en la lista de los más relevantes, tanto por sus dimensiones (tonelaje), como por su importancia económica (Sillitoe 1972; Richards 2003; Sinclair 2007; Sillitoe 2010).

Los pórfidos de cobre ($\pm\text{Mo}\pm\text{Au}$; en adelante PCD por *Porphyry Copper Deposits*), son depósitos magmático-hidrotermales de baja ley (0,5 a 1,5 % Cu; Sillitoe 2010) y gran tonelaje (hasta ~ 129 MTn de Cu; Irrarázaval et al. 2010), en los que la mineralización de tipo sulfurada precipita a partir de fluidos hidrotermales de elevada temperatura (300-700°C; Richards 2013). En la actualidad, aportan $\sim 75\%$ del Cu mundial, $\sim 20\%$ del Au, la mitad del Mo, la mayor parte del Re, y cantidades menores de otros metales como Ag, Pd, Te, Se, Bi, Zn y Pb (Sillitoe 2010). Desde un punto de vista geoquímico, los PCD son ante todo, gigantescas anomalías de azufre (Hunt 1991), con una relación azufre/metal muy alta (ej. S/Cu >10).

Los PCD se asocian espacial y temporalmente a intrusivos calcoalcalinos (ocasionalmente alcalinos) de origen mantélico (Sillitoe 2014), con textura porfírica y

composición intermedia a ácida (~60-75% en peso de SiO₂), emplazados en niveles corticales altos (~1,5-3 km), y que normalmente son considerados como apófisis de cámaras magmáticas más profundas (5-15 km; Sillitoe 1973; Dilles 1987; Cloos 2001; Richards 2004; Audetat y Simon 2012).

Existen numerosas evidencias de una derivación magmática tanto de los fluidos hidrotermales como de los metales (Dilles 1987; Candela 1989; Cline y Bodnar 1991; Hedenquist y Lowenstern 1994; Bodnar 1995; Candela y Blevin 1995; Candela y Piccoli 1995; Ulrich et al. 1999; Harris et al. 2003; Williams-Jones y Heinrich 2005; Davidson et al. 2005; Audétat et al. 2008; entre otros), lo que han llevado a un consenso generalizado sobre el origen ortomagmático de estos depósitos.

Cline y Bodnar (1991) y Cline (1995) modelaron numéricamente los procesos de exsolución de volátiles y extracción de cobre a partir de magmas normales de arco bajo diferentes condiciones de profundidad de emplazamiento en niveles altos de la corteza, cantidad inicial de H₂O y relaciones Cl/H₂O. Si bien estos autores no contemplaron el rol del azufre en su modelado, llegaron a la conclusión de que los magmas de arco son inherentemente fértiles ya que contienen las cantidades suficientes de cobre, cloro y agua como para producir mineralización económica de tipo PCD. Sin embargo no todos los magmas de arco están mineralizados. Existen arcos en los que no se han reconocido este tipo de depósitos (ej. Japón), otros, en los que estos sistemas presentan un desarrollo incipiente (ej. las Cascadas en el noroeste de Estados Unidos), mientras que en los Andes Centrales, el sudoeste de Estados Unidos o el sudeste asiático, los PCD son comunes, constituyendo las tres áreas con mayor concentración de metales base y preciosos, a nivel de la corteza terrestre (ej. Cooke et al. 2005; Sillitoe 2010). Estas últimas regiones se destacan, también, por contener depósitos de grandes dimensiones (tonelaje), llamados PCD gigantes (entre 3,2 y 10 MTn de Cu), supergigantes (entre 10 y 31,2 MTn de Cu) o *behemothian* ("monstruosos", colosales; >31,2 MTn de Cu), en la terminología de Clark (1993), o también conocidos como depósitos de Clase Mundial (Singer 1995).

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

...the ... of ...

Se ha observado además, que los PCD se distribuyen a lo largo de franjas o cinturones mineralizados de cientos o incluso miles de kilómetros de largo, dispuestos generalmente, paralelos a la fosa y que, a su vez, dentro de estas franjas tienden a concentrarse formando *clusters* o agrupaciones de depósitos, con rangos acotados de edad (Camus 2003; Sillitoe 2010). Por lo tanto, una región puede haber sido fuertemente mineralizada en un dado período dado de la evolución del arco, mientras que con anterioridad y posterioridad a esa época, puede que se hayan formado pocos o ningún depósito (Loucks 2014). Esto refleja la existencia de controles tectónicos de primer orden que determinan la localización de estos cinturones mineralizados. La extensión y duración de estas provincias metalogenéticas están aparentemente controladas por esfuerzos compresivos impuestos geodinámicamente, que pueden durar de 5 a 20 Ma (Loucks 2014).

Por lo tanto, la naturaleza fértil de los magmas de arco (dada por un alto estado de oxidación y un alto contenido de volátiles -H₂O, Cl, S-; no se requiere de contenidos particularmente altos de Cu; Cline y Bodnar 1991; Cline 1995; Richards 2004), es una condición necesaria, pero no suficiente para la formación de los PCD. Para que se formen estos depósitos se requiere que opere de manera eficiente una sucesión de procesos, que comienza con la deshidratación de la placa subductada y culmina con la depositación de sulfuros en la parte alta de la corteza (Fig. 1). Los factores que favorecen la formación de los PCD incluyen: a) procesos tectónicos (compresivos) a escala litosférica, que controlan los procesos de generación, acumulación y diferenciación de los magmas a diferentes niveles corticales; b) condiciones estructurales a escala cortical que permitan el ascenso y emplazamiento de los magmas en niveles altos de la corteza; c) procesos que definen la transición magmático-hidrotermal, es decir, la exsolución de volátiles, y que, dependiendo del momento y la profundidad a la que ésta ocurra, pueden favorecer la concentración de metales en el fluido; y, finalmente d) los procesos hidrotermales *s.s.*, que ocurren cuando los fluidos se enfrían, reaccionan con la roca de caja, y precipitan su carga de metales (Richards 2004).

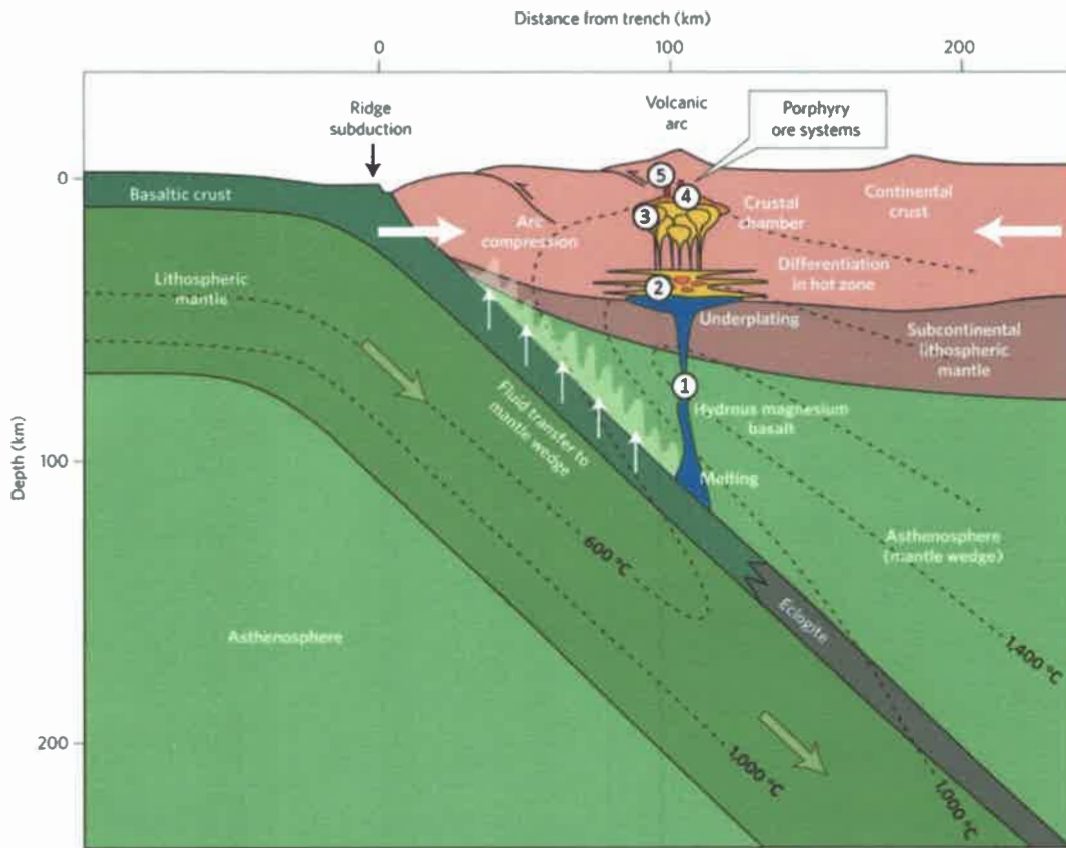


Fig. 1. Esquema de zona de suprasubducción donde se generan los pórfidos de cobre. (1) Zona de fusión parcial de la cuña del manto donde se generan los magmas primarios de arco; (2) Zona de MASH (Melting, Assimilation, Storage and Homogenization; Hildreth y Moorbath 1988) o Hot Zone (Annen et al. 2006); (3) Cámaras magmáticas emplazadas en niveles altos de la corteza; (4) zonas de cúpulas de los cuerpos batolíticos donde se concentran los volátiles exsueitos; (5) Apófisis de las cámaras magmáticas que canalizan los fluidos y a las cuales se asocian espacialmente los depósitos de pórfido. Tomado y modificado de Wilkinson (2013).

Los regímenes tectónicos compresivos, con tasas de convergencia altas, mantenidos por períodos prolongados (>10 Ma; Richards 2004), favorecen la formación de PCD, porque a la vez que limitan o anulan el vulcanismo, ayudan a la acumulación de magmas en la base de la corteza, generando una extensa zona de MASH (*Melting, Assimilation, Storage and Homogenization*; Hildreth y Moorbath 1988) o hot zone (Annen et al. 2006; Fig. 1). Los magmas generados en este ambiente son más diferenciados y boyantes que las rocas circundantes, por lo que pueden ascender hacia la parte alta de la corteza y emplazarse, por asistencia tectónica, en niveles superficiales comprendidos entre los ~5-15 km. Si el flujo de magma es suficiente, pueden formar las cámaras magmáticas de dimensiones batolíticas necesarias para la



formación de los PCD (>100Km³; Sillitoe 1973; Dilles 1987; Cloos 2001; Richards 2004; Audetat y Simon 2012). Una vez emplazados, los magmas comienzan a cristalizar. Una consecuencia inevitable debido a su naturaleza hidratada, es que los magmas se saturan en volátiles y exsuelvan una fase fluida, favoreciendo la extracción de metales del magma. La eficiencia de este proceso puede marcar la diferencia entre los sistemas que generan fluidos altamente metalíferos y que por lo tanto tengan la potencialidad de formar depósitos económicos, y aquellos que solo mineralizan débilmente (Wilkinson 2013). Para que se puedan producir depósitos económicos, los fluidos generados deben ser canalizados de manera efectiva a través de pequeños volúmenes de roca, focalizando la depositación posterior de los minerales de mena; una dispersión de los fluidos o su liberación en la atmósfera a través de una erupción volcánica, impedirá la formación de un PCD (Richards 2004). Finalmente, el enfriamiento de los fluidos y la reacción con la roca de caja, da como resultado la precipitación de los metales en forma de sulfuros (Cloos 2001; Richards 2003; Richards 2004).

El régimen tectónico compresivo, además de favorecer la acumulación de magma en la base de la corteza, genera acortamiento tectónico, engrosamiento cortical, alzamiento y rápida erosión. El engrosamiento cortical, es considerado como uno de los posibles causantes de la señal geoquímica conocida como *adakítica*, presente en los magmas de arco generados durante estos períodos compresivos, y documentada para los magmas asociados a los PCD. Las rocas con esta señal geoquímica se caracterizan por presentar altas relaciones Sr/Y (≥ 20) y La/Yb (≥ 20), altos contenidos de Al₂O₃ (≥ 15 % en peso), Na₂O ($\geq 3,5$ % en peso) y Sr (≥ 400 ppm), bajos de Y (≤ 18 ppm), Yb ($\leq 1,9$ ppm), Mn y Sc, para contenidos de SiO₂ ≥ 56 % en peso, y por la ausencia de anomalía de Eu en los patrones de tierras raras (Richards y Kerrich 2007; Richards 2011; Chiaradia et al. 2012; Loucks 2014; Chiaradia 2015). El alzamiento y la erosión, favorecen la exhumación de los depósitos, y puede generar un efecto de “telescopeo” (*telescoping*), el cual produce la superposición de zonas profundas del sistema mineralizado (pórfido) con las superficiales (epitermal) (Sillitoe 1994), pero que también podría eventualmente producir superposición de sistemas porfíricos de edades diferentes

(Yang y Bodnar 1994).

Richards (2013) abordó el problema de la formación de los PCD gigantes, analizando si éstos eran el resultado de un modo único de formación, y en cuyo caso su ocurrencia sería difícil de predecir, o si simplemente son el resultado de la coincidencia óptima de una serie de procesos geológicos comunes. Este autor llegó a la conclusión que en muchos casos, las dimensiones de los depósitos reflejaban algún factor específico, como por ejemplo, una configuración tectónica distintiva, rocas de caja reactivas, o una actividad hidrotermal prolongada, que no son inusuales en sí mismas, pero operaron de una manera óptima de forma tal que contribuyeron a intensificar el proceso global. En este contexto, comprender los mecanismos que conducen a esas condiciones óptimas podría ser de utilidad en la exploración de PCD.

Chile cuenta con el 29% de las reservas mundiales de Cu¹, principalmente como PCD. Estos depósitos se distribuyen a lo largo de fajas, en sentido norte-sur, relacionadas con el magmatismo y la tectónica de períodos acotados de la evolución del orógeno Andino. En Chile se reconocen tres épocas principales con mineralización tipo PCD: 1) Paleoceno-Eoceno Inferior; 2) Eoceno Superior-Oligoceno Inferior, ambas en el norte del país, y 3) Mioceno Superior-Plioceno Inferior, en Chile central; cada una de las cuales ocurrió inmediatamente después de las fases de deformación compresiva Peruana, Incaica y Quechua, respectivamente, que afectaron a los Andes Centrales (Boric et al. 1990; Davidson y Mpodozis 1991; Camus 2003). A nivel mundial, los tres PCD más grandes conocidos hasta la fecha se encuentran en Chile; corresponden a El Teniente (94 MTn Cu) y Río Blanco-Los Bronces (116 MTn Cu), en Chile Central, y Chuquicamata (66 MTn Cu) en el norte de Chile (franja Eoceno-Oligoceno) (Camus 2003; Cooke et al. 2005; Irrarrázaval et al. 2010). Las dimensiones de estos depósitos, permiten asegurar que los procesos generadores de PCD fueron efectivos en su máxima

¹ U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries, January 2016*

expresión, y por lo tanto proveen una oportunidad única para estudiar cualquiera de los diferentes aspectos que condujeron a su formación.

Esta tesis se centra en el estudio de uno de los procesos posiblemente menos abordados en los estudios de los pórfidos de cobre: la transición magmático-hidrotermal. Si bien la etapa en la cual los fluidos se exsuelven del fundido silicático es crítica en el desarrollo de los depósitos magmático-hidrotermales (Barnes 1997) porque de ella depende la extracción de metales desde el fundido, la comprensión de los procesos que operan durante este intervalo se basa casi exclusivamente en trabajos teóricos y experimentales, debido a la dificultad de encontrar muestras naturales en las que estos procesos puedan ser estudiados "in situ" (Audétat et al. 2001). Tanto los procesos de mineralización hidrotermal, como las erupciones volcánicas explosivas, son una evidencia tangible de que se ha producido una separación de volátiles (\pm metales) a partir de un fundido silicático; sin embargo, cuando la exsolución es eficiente, las rocas formadas a partir de ese fundido, quedarán significativamente empobrecidas en estos componentes, dejando pocas evidencias de los contenidos originales de volátiles en el sistema magmático (Davidson et al. 2005). Por lo tanto, resulta imperativo disponer de herramientas que permitan dilucidar la evolución de los volátiles de un sistema magmático, a partir de las evidencias que hayan quedado registradas en las rocas.

Si bien, desde el punto de vista económico, los metales ($\text{Cu}\pm\text{Mo}\pm\text{Au}$) son los elementos de interés en los PCD, desde una perspectiva de los procesos geoquímicos que conducen a su formación, los elementos clave son los volátiles (H_2O , Cl, S, F, CO_2 , B). El Cl y el H_2O , por ejemplo, juegan un rol importante porque afectan el momento en que se produce la saturación del fundido en una fase volátil, determinan la composición de la fase que se formará primero (salmuera o *brine*, vapor o ambos a la vez), y por lo tanto, afectan la capacidad de extracción de los metales del magma hacia esta fase (Shinohara 1994; Webster 1992, 1997a y b; Williams-Jones y Heinrich 2005; Simon et al. 2006; Simon et al. 2008). Muchos metales en estos depósitos hidrotermales se acomplejan con el Cl, por lo tanto, la habilidad de una fase magmática volátil para

transportar metales hacia el sistema hidrotermal asociado, dependerá en parte de la concentración de Cl en el fundido al comienzo de la desvolatilización (Candela y Piccoli 1995; Webster 1997b). Trabajos experimentales más recientes han demostrado que la presencia de S en el sistema magmático es también importante porque no solo disminuye la solubilidad del Cl en el fundido favoreciendo su partición hacia una fase volátil (Botcharnicov et al. 2004; Webster et al. 2005; Webster et al. 2009), sino que a su vez potencia la extracción del Cu hacia la fase fluida (Simon et al. 2006; Nagaseki y Hayashi 2008).

El momento en el que ocurre la exsolución de volátiles en relación a la cristalización de un magma, es importante, porque si ésta ocurre muy tardíamente los metales formadores de menas (Cu, Au) podrían ser “secuestrados” por las fases que están cristalizando, impidiendo su total transferencia a la fase volátil que finalmente se exsuelva, disminuyendo así el potencial mineralizante de dicho magma (Candela y Holland, 1986; Cline, 1995; Candela y Piccoli, 2005). En otras palabras, una exsolución temprana de volátiles a niveles corticales altos, favorece la partición de los metales a la fase volátil, por lo que el reconocimiento del momento en que se produce la saturación de volátiles en magmas graníticos es importante para evaluar su fertilidad metalogénica (Burham 1981; Candela 1997; Cloos 2001; Blevin 2003). De acuerdo con los trabajos experimentales clásicos de Candela y Holland (1986) y Candela (1989), la formación de los PCD se vería favorecida por una alta relación inicial Cl/H₂O en el magma y, por una saturación “temprana” de fase volátil, para minimizar la captura del cobre por los minerales magmáticos. En general, los fundidos más ricos en componentes volátiles alcanzarán una saturación más temprana, que aquellos con menores contenidos de volátiles (Candela 1997).

Por todo lo hasta aquí expuesto, comprender detalladamente el comportamiento del H₂O, Cl y S durante el emplazamiento de los magmas en niveles corticales altos y la subsiguiente diferenciación de los mismos, es crítico porque de este comportamiento dependerá la disponibilidad final de metales que puedan ser incorporados a la fase fluida, que en última instancia, y a través de la precipitación de sulfuros hidrotermales,

podría dar origen a depósitos económicos de estos metales. En resumen, la problemática de los volátiles (H_2O , Cl- y S) en los magmas de arco constituye un área de investigación relevante, directamente relacionada con la formación de depósitos minerales hidrotermales.

1.2. Volátiles

Este apartado sintetiza algunos conceptos básicos que serán utilizados durante esta Tesis, en relación al comportamiento de los volátiles en los sistemas magmáticos, y su relevancia en los procesos formadores de pórfidos de cobre.

1.2.1. Los volátiles y su solubilidad en los magmas

Los componentes químicos presentes en los magmas, que comparativamente presentan una marcada preferencia por la fase vapor son denominados elementos volátiles, especies volátiles o solo volátiles. Están constituidos mayoritariamente por solo siete elementos de bajo peso atómico: H, B, C, O, S, Cl, y F, que se combinan para formar especies moleculares como H_2O (vapor), CO_2 , H_2 , HCl, HF, SO_2 , H_2S , CO, CH_4 , O_2 , S_2 , B_2O_3 . El H_2O y el CO_2 son las especies volátiles más abundantes en la mayoría de los magmas (Carroll y Webster 1994), aunque en aquellos vinculados a la formación de los PCD, los contenidos de CO_2 son característicamente bajos (Cloos 2001). Le sigue en abundancia el Cl (Giggenbach 1995), en tanto que la abundancia de las especies de S depende del estado de oxidación del magma y de su composición (Carroll y Webster 1994). Los magmas vinculados a los PCD de Chile Central son particularmente ricos en boro, lo que se manifiesta en la presencia de brechas de turmalina, características de estos depósitos.

La solubilidad de una especie volátil en un fundido silicático es la máxima cantidad de ese componente que el fundido puede acomodar en su estructura, a determinadas condiciones de P, T, fO_2 y composición del fundido. La solubilidad de los volátiles en general, depende principalmente de la presión, de la composición del fundido y de la

presencia de otros componentes volátiles en el fundido (Tuttle y Bowen 1958; Webster 1992, 1997; Lowenstern 2001). La disminución de presión producida por el ascenso de magmas en la corteza, por ejemplo, conduce a la disminución de la solubilidad de los componentes volátiles en el fundido y por lo tanto incrementa la tendencia del magma a desvolatilizarse.

El H_2O , por ejemplo, es altamente soluble en los fundidos silicáticos. Su presencia influye fuertemente en las propiedades de los magmas como la densidad, la viscosidad, la difusividad y las relaciones entre las fases (Holtz et al. 2001). Los magmas graníticos pueden disolver mayor cantidad de H_2O que los basálticos pero el mayor control en su solubilidad está dado por la presión (Tuttle y Bowen 1958). Por ejemplo, un fundido granítico puede disolver hasta 14% de H_2O a 7 Kb mientras que sólo un 4% a 1 Kb; un fundido basáltico, por su parte, puede disolver aproximadamente un 10% de H_2O a 7 Kb, y un 3% a 1 Kb (Hamilton et al. 1964). La disminución de la presión de 7 Kb a 1 Kb, produce una baja de la solubilidad de un 70%, en tanto que la variación en la solubilidad por efecto de la composición es sólo de alrededor de un 4%.

El CO_2 , por su parte, es aproximadamente un orden de magnitud menos soluble que el H_2O en los fundidos silicáticos (Wyllie y Tuttle 1959). Su solubilidad depende de su especiación. En los fundidos máficos, el CO_2 se encuentra como carbonato y su solubilidad depende de la abundancia de los cationes con los que se acompleja (Ca, K, Na) (Dixon 1997), por lo que será mayor en los basaltos alcalinos que en los toleíticos. En los fundidos félsicos, por el contrario, el dióxido de carbono se encuentra sólo en su estado molecular (como CO_2), por lo que no reacciona con el fundido y por lo tanto su solubilidad no debería verse mayormente afectada por variaciones composicionales en este tipo de fundidos (Lowenstern 2000). En todos los magmas, la solubilidad del CO_2 aumenta linealmente con la presión y varía fuertemente con la presencia de otros volátiles. Por ejemplo, en una riolita anhidra a 1 Kb y 675°C, la solubilidad del CO_2 es de 840 ppm, en tanto que bajo las mismas condiciones, pero en presencia de un 2.5% de H_2O , su solubilidad disminuye aproximadamente a 400 ppm (Lowenstern 2000).

El **azufre (S)** es un componente minoritario en la corteza pero mayoritario en los gases volcánicos (Symonds et al. 1994) y en los fluidos magmático-hidrotermales que producen los PCD (Hunt 1991); juega un rol esencial en la formación de estos depósitos, actuando como ligante en el transporte de Cu y Au en soluciones acuosas y como agente en la precipitación de los minerales de mena (Pokrovski et al. 2008).

El S es poco soluble en los fundidos silicáticos y su solubilidad está estrechamente vinculada a su estado de oxidación. En los fundidos silicáticos se puede encontrar disuelto como especie reducida (S^{2-} , ión sulfuro) y/o como especie oxidada (S^{+6} , ión sulfato SO_4^{2-}) (Fincham y Richardson 1954). La proporción entre ambas especies está controlada por la fugacidad de oxígeno (fO_2) del fundido. A bajas fO_2 ($< \sim NNO+0,3$), por ejemplo, predomina el S^{2-} , en tanto que en condiciones de alta fO_2 ($> NNO+1,5$), la especie predominante es S^{+6} (Carroll y Rutherford 1988). La especiación en los fluidos también está controlada por la fO_2 : el S se encuentra como H_2S a fO_2 inferiores a $\sim NNO-2,2$, y como SO_2 , a fO_2 mayores (Carroll y Webster 1994). La cantidad máxima de S en un fundido está limitada por la saturación en una fase mineral portadora de S ya sean sulfuros o sulfatos. A bajas fO_2 la solubilidad del S^{2-} está fuertemente controlada por el contenido de Fe del fundido, por lo que es mayor en los magmas máficos que en los félsicos (Katsura y Nagashima 1974). La solubilidad del sulfato (S^{+6}), por su parte, aumenta con la presión, la temperatura y la fO_2 (Katsura y Nagashima 1974; Carroll y Rutherford 1987; Luhr 1990).

En los magmas, el S se puede encontrar de diferentes maneras: como componente principal de sulfuros y/o anhidrita, como elemento traza en otros minerales como por ejemplo en apatitas (Peng et al. 1997), disuelto en el fundido silicático, formando parte de fundidos de sulfuros inmiscibles e incluso presente en la fase volátil. Por esta razón, resulta difícil estimar los contenidos globales de este elemento en el sistema magmático (Parat y Holtz 2005). Los trabajos experimentales muestran que los contenidos de S en fundidos intermedios a ácidos saturados en sulfatos son significativamente más altos (0,52% en peso de S), que los de aquellos saturados con sulfuros (0,04% en peso de S) (Carroll y Rutherford 1985; 1987; 1988; Luhr 1990). En

magmas basálticos, bajo condiciones oxidantes (saturación en sulfatos), la solubilidad del S es 10 veces mayor ($1,5 \pm 0.2\%$ en peso) que en fundidos basálticos reducidos (saturados con sulfuros inmiscibles) ($0,14 \pm 0.02\%$ en peso) (Jugo et al. 2005).

El **cloro (Cl)**, aunque mucho menos abundante en los magmas que el H_2O , es un elemento volátil importante porque afecta a procesos magmáticos induciendo la exsolución de una fase volátil y participando de la extracción de metales a partir del magma (Candela y Piccoli 1995; Shinohara 1994; Webster 1997). En fundidos silicáticos subsaturados en H_2O , la solubilidad del Cl es baja pero se incrementa con el aumento en el fundido de las relaciones $[(Al+Na+Ca+Mg)/Si]_{molar}$ y $(A/CNK)_{molar}$ (índice de peraluminosidad), el contenido de flúor y con la presión (Webster 1997). En fundidos hidratados, las solubilidades del Cl y del H_2O presentan una covariación negativa marcadamente no ideal (Webster y De Vivo 2002), es decir, la línea de saturación tiene una forma curva (Fig. 2).

La solubilidad del Cl se ve afectada por la presión, aunque en menor medida que la del H_2O (Fig. 2A), y por la composición (incremento de la relación molar $(Al_2O_3+Na_2O+CaO+MgO/SiO_2)$; Fig. 2B) (Metrich y Rutherford 1992; Webster 1992, 1997; Webster et al. 1999). En fundidos basálticos anhidros la solubilidad del Cl es un orden de magnitud mayor (2,9% en peso de Cl) que en magmas silícicos (0,28% en peso de Cl). La marcada disminución de la solubilidad del Cl con el avance de la diferenciación, hace que su rol de inducir la exsolución de una fase fluida se incremente fuertemente a medida que un magma máfico subsaturado cristaliza y evoluciona (Webster et al. 1999).

La concentración máxima de Cl determinada dada por la intersección de la curva de solubilidad con el eje x (Fig. 2 A y B), es el límite de solubilidad de Cl para fundidos anhidros, e implica saturación del fundido en un líquido hidrosalino (*brine*), equivalente a los líquidos de fundidos inmiscibles de sulfuros formados cuando la solubilidad del S⁼ en el fundido alcanza su valor máximo. Este límite de solubilidad depende fuertemente de la composición del fundido (Fig. 2B).

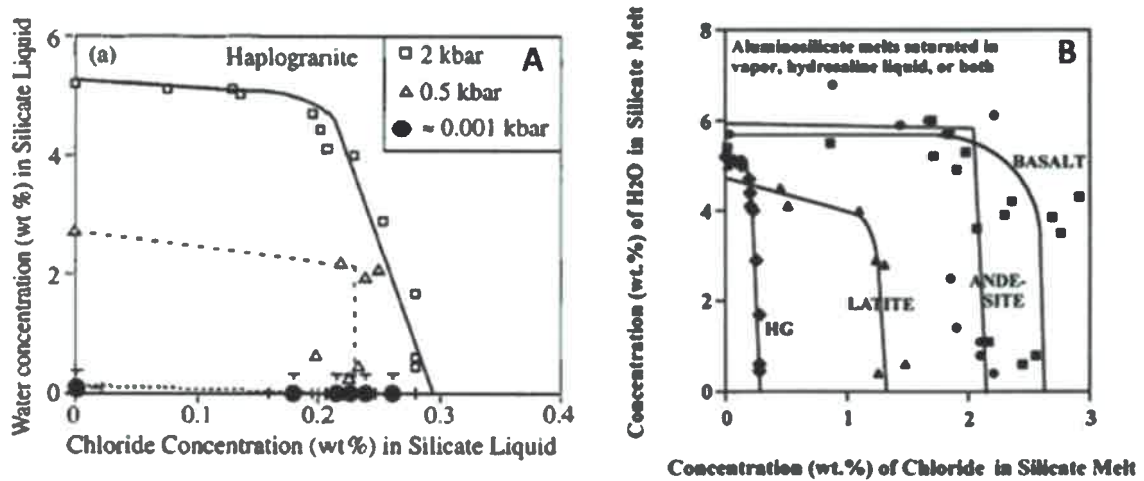


Fig. 2. Solubilidades de H₂O y Cl determinadas experimentalmente (Webster 1997b; Webster et al. 1999). La curva de trazo continuo en la Fig. 2A muestra la manera en que varían las solubilidades de Cl y de H₂O en un fundido saturado en una fase volátil. La solubilidad del H₂O depende fuertemente del contenido de Cl del fundido para contenidos altos de Cl (parte casi vertical de la curva de solubilidad), pero no para los bajos (parte casi horizontal de la curva). De la misma manera, la solubilidad del Cl se ve fuertemente afectada a altos contenidos de H₂O, pero no a los bajos A: **Efecto de la presión:** Solubilidades determinadas a diferentes presiones y a temperaturas entre 800 y 1170°C, para un fundido de composición aplogranítica (ANCM/S: relación molar Al₂O₃+Na₂O+CaO+MgO/SiO₂ = 0,28-0,39). B: **Efecto de la composición del fundido:** Solubilidades determinadas a una misma presión (2Kb), para fundidos de composiciones variadas, desde aplogranitos (HG) hasta basaltos.

El boro (B), aunque con concentraciones muy variables, es un componente volátil minoritario en los magmas de arco. Si bien la gran mayoría de los trabajos que analizan el rol del B en los fundidos silicáticos se relacionan con sistema magmáticos peraluminosos, independientemente de la naturaleza del fundido, la presencia del B baja tanto las temperaturas del *liquidus* y del *solidus*, como también reduce la viscosidad del fundido (London et al. 1996). La presencia de turmalina como mineral hidrotermal en los PCD es un claro indicador de la presencia de B en el sistema magmático asociado (Slack 2002), aunque no todos los PCD tienen turmalina en la paragénesis de alteración.

1.2.2. Los volátiles y la formación de una fase fluida

Cuando un magma alcanza el valor de solubilidad de un componente volátil, se dice que está saturado en ese componente. Debido a que los magmas normalmente contienen varias especies volátiles, la saturación de volátiles ocurre cuando la suma de las presiones de vapor de las distintas especies volátiles presentes, excede la presión

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This not only helps in tracking expenses but also ensures compliance with tax regulations.

In the second section, the author provides a detailed breakdown of the monthly budget. It includes categories such as housing, utilities, food, and transportation. Each category is further divided into sub-items, allowing for a granular view of where the money is being spent.

The third section focuses on the analysis of the budget. It compares the actual spending against the planned budget for each month. This comparison helps in identifying areas where spending has exceeded the budget and where it has been kept under control.

Finally, the document concludes with a summary of the overall financial performance. It highlights the key findings from the budget analysis and offers suggestions for future improvements. The author encourages a proactive approach to budgeting to achieve long-term financial goals.



confinante (Carroll y Webster 1994). Esto implica que un magma puede saturarse en volátiles aun cuando no se haya alcanzado la solubilidad de ninguno de sus componentes individuales.

Para que los volátiles comiencen a separarse físicamente del fundido, es decir, para que se inicie la formación de una fase volátil separada (formación de burbujas), es necesaria una condición de sobresaturación que permita la nucleación y crecimiento de burbujas por transferencia de masa desde el fundido silicático (Candela 1997). En esta condición, el sistema completo entra en un dominio de inmiscibilidad en el que la existencia de dos o más fases (generalmente un fundido silicático y una fase fluida) es energéticamente favorecida con respecto a la existencia de una sola fase (fundido con volátiles disueltos) (Halter y Webster 2004). Una vez alcanzada esta condición, todas las especies volátiles se particionarán entre el fundido y la fase fluida en proporción a su abundancia y a su solubilidad. Las condiciones de presión, temperatura y composición a las cuales los sistemas entran en el rango de inmiscibilidad fluido-fundido afectan fuertemente los contenidos de volátiles tanto del fundido como de la fase fluida coexistente. Por lo tanto, los magmas silicáticos pueden exsolver, bajo condiciones altamente variables, un amplio espectro composicional de fases volátiles (Halter y Webster 2004).

De acuerdo al modelo ortomagmático de los PCD (Burnham 1981), existen dos mecanismos principales que pueden causar la exsolución de una fase volátil a partir de un magma y son conocidos como primera y segunda ebullición. La primera ebullición se produce como resultado de la descompresión, ya sea por ascenso del magma o por reducción de la presión confinante debido al fracturamiento del techo de la cámara magmática. La segunda ebullición (o ebullición retrógrada) se produce por el incremento de la concentración de los volátiles en el fundido residual debido a su comportamiento incompatible durante la cristalización (Candela 1997).

Como el H₂O es el componente dominante en los magmas, la saturación de volátiles, ya sea por descompresión o cristalización, estaría en principio controlada por su

solubilidad. Sin embargo, esta propiedad puede verse fuertemente afectada por la presencia en los fundidos de otros volátiles menos solubles como el Cl (Shinohara et al. 1989; Carroll y Webster 1994; Webster 1992; Webster 1997).

En general, los procesos hidrotermales son atribuidos a la última etapa de cristalización de un magma, en condiciones cercanas al solidus (Burnham y Ohmoto 1980), tal vez porque los modelos usados sólo se han centrado en las condiciones de saturación del H₂O por ser el volátil más abundante. No obstante, los sistemas volcánicos sugieren que los fluidos se pueden exsolver en condiciones de baja cristalinidad del magma (Gerlach et al. 1994; Webster y Rebbert 2001; Webster et al. 2003; Halter et al. 2004). Esto indica que la exsolución temprana de una fase volátil en magmas félsicos podría ocurrir a presiones muy superiores a lo que se pensaba (Halter y Webster, 2004).

1.2.3. Terminología básica de las fases fluidas en el sistema magmático-hidrotermal.

Debido a que los fluidos que se exsuelven a partir de un magma emplazado en niveles corticales altos están constituidos principalmente por H₂O y sales de cloro (Roedder y Bodnar 1997), el tipo y composición de las fases fluidas exsueeltas se describen en términos de su salinidad y su densidad, y su evolución se discute en referencia al sistema binario NaCl-H₂O (Sourirajan y Kennedy 1962; Bodnar et al. 1985). Si bien el NaCl generalmente representa menos del 50% de las sales presentes en los fluidos naturales (Heinrich 2005), la salinidad de éstos es expresada normalmente en % NaCl_{eq} (porcentaje en peso de cloruro de sodio equivalente).

Existe cierta confusión en la literatura acerca de la nomenclatura de las fases volátiles exsueeltas a partir de un magma, por lo que a continuación se describirán los términos que se usarán en esta Tesis.

Fluido (o fase fluida o fase volátil): término genérico usado para definir a cualquier fase físicamente móvil, independientemente de las proporciones de componentes volátiles y salinos que contenga (Liebscher y Heinrich 2007).

Fluido supercrítico (o fase supercrítica): Si bien los trabajos más recientes sugieren no usar el término supercrítico por considerar que puede ser ambiguo en algunas ocasiones (Heinrich 2005; Williams-Jones y Heinrich 2005; Liebscher y Heinrich 2007), debido a lo extendido de su uso en la literatura relacionada a fluidos en sistemas porfídicos, en esta Tesis se usarán los términos fluido supercrítico o fase supercrítica, para referirse en forma genérica a fluidos de cualquier composición y densidad, formados en el campo de una sola fase del sistema H₂O-NaCl. En oportunidades, sin embargo, se han utilizado los términos líquido y vapor (que normalmente se aplican para fluidos subcríticos), para describir a los fluidos de una sola fase, de alta y de baja densidad, respectivamente (ver Heinrich 2005).

Fluido subcrítico (o fase subcrítica): describe a los fluidos formados en la región de inmiscibilidad del sistema H₂O-NaCl, en la que pueden coexistir dos fases fluidas (vapor y brine).

Brine o líquido hipersalino o líquido hidrosalino: fluido acuoso de alta densidad y alta salinidad (>26% NaCl_{eq}), que a temperatura ambiente está saturado en halita (Liebscher y Heinrich 2007). Halter y Webster (2004) hacen una diferencia entre *brine* y líquido hidrosalino, y sugieren llamar líquido hidrosalino a aquellas soluciones acuosas salinas, con un contenido mayor a 50% de NaCl_{eq}.

Vapor: Fluido acuoso de baja salinidad (<26% NaCl_{eq}) y baja densidad.

1.2.4. Rol de los volátiles en la partición de metales hacia la fase fluida.

Cuando se forma una fase volátil a partir de un fundido silicático, además de fraccionarse los componentes volátiles disueltos originalmente en éste (H₂O, Cl, S, ±B),

muchos elementos incompatibles, entre los que se encuentran metales como el Cu, Au, Pb, Zn, Sn, W, Mo, As, también se fraccionarán fuertemente hacia la fase volátil (Candela y Piccoli 1995; Bai y Koster van Groos 1999; Ulrich et al. 1999; Williams-Jones y Heinrich 2005), concentrándose por factores superiores a 100 (Cloos 2001).

Helgeson (1964) demostró que metales como el Cu, Fe, Pb y Zn son altamente solubles en los fluidos hidrotermales en forma de complejos clorurados. Posteriormente, Candela y Holland (1984) establecieron en forma experimental que la cantidad de Cu que se particiona hacia la fase volátil es directamente proporcional a la concentración de Cl de ésta. Este resultado fue corroborado por Bai y Kaster van Gross (1999) que evaluaron experimentalmente la partición de varios metales, entre ellos el Cu, entre un fundido granítico y la fase fluida coexistente (1-4 Kb y 750-800°C), obteniendo una correlación lineal entre el Cu y el (Na, K)Cl en el fluido, lo que indica la formación de complejos clorurados.

Por otra parte, simulaciones numéricas de la partición del Cl y el Cu entre el fundido silicático y la fase fluida, para presiones de 0,5, 1 y 2 Kb, indican que las concentraciones de Cu y Cl son máximas en los fluidos que se exsuelven tempranamente a 2 Kb y en condiciones supercríticas y a 1 Kb para condiciones subcríticas. A baja presión (~0,5 Kb), por el contrario, las máximas concentraciones de Cl y Cu se observan en los fluidos exsueitos tardíamente al final de la cristalización (Cline y Bodnar 1991; Cline 1995).

Por lo tanto, la habilidad de una fase volátil magmática para extraer y transportar metales hacia el sistema hidrotermal dependerá en gran parte de la concentración de Cl en el fundido al comienzo de la desvolatilización (Candela y Piccoli 1995). En efecto, la composición de los fluidos más primitivos documentados hasta el momento en un sistema PCD muestran contenidos inusualmente altos de Cu, hasta un 10% en el *brine* y un 2% en el vapor (Harris et al. 2003).

Por lo anteriormente expuesto, las fases fluidas de alta salinidad han sido consideradas por mucho tiempo el agente de extracción y transporte dominante del Cu en los sistemas magmático-hidrotermales y la identificación de los procesos que conducen a su formación son de especial relevancia para la evaluación del potencial mineralizante de un sistema magmático.

Estudios de inclusiones fluidas realizados mediante PIXE (Proton Induced X-ray-emission o microsonda protónica) y LA-ICPMS sugieren, basados en la presencia significativa de Cu en inclusiones fluidas de baja salinidad, que podría haber otro/s elemento/s además del Cl que puedan afectar la distribución de los metales entre el fundido y las fases fluidas coexistentes (Heinrich et al. 1992; Audétat et al. 1998; Ulrich et al. 1999; Ryan et al. 2001; Baker et al. 2004). El principal candidato para cumplir ese rol es el S, no sólo por su abundancia en los sistemas hidrotermales sino también por su fuerte partición hacia la fase vapor con respecto al *brine* coexistente (Drummond y Ohmoto 1985). Simon et al. (2006) muestran que la presencia de S incrementa la transferencia del Cu desde el fundido silicático hacia la fase fluida y que el Cu además, puede ser transportado en la fase fluida tanto por complejos formados con el Cl como con el S. El rol del S refuerza la importancia de poder determinar los tipos de volátiles presentes en un sistema magmático y cómo éstos se comportan durante su evolución.

1.2.5. Efecto de la fO_2 en la partición de metales hacia la fase fluida.

Varios autores han sugerido que la fugacidad de oxígeno (fO_2) ejerce un fuerte control en la eficiencia con la que algunos metales pueden particionarse entre las fases cristalinas, el fundido y la fase volátil (Burnham y Ohmoto 1980; Burnham 1981; Candela y Bouton 1990; Blevin y Chappell 1992). La fO_2 puede afectar la partición directamente a través de la influencia que tiene sobre los coeficientes de partición cristal/fundido y/o fase magmática volátil/fundido, o indirectamente, limitando la disponibilidad de metales para acomplejarse con el Cl y o el S, al formarse la fase volátil (Burnham 1981; Candela y Piccoli 1995; Richards 2003; Richards 2004). La disponibilidad de metales se ve afectada principalmente porque a bajas fO_2 (<NNO a 2 Kb, Luhr 1990), el S en el magma se encuentra principalmente como S^{2-} y tiende a

combinarse con los metales de afinidad calcófila para formar sulfuros magmáticos (ej.: pirrotina (Po)) que actúan como secuestrantes de otros metales (ej. Cu; $D_{Cu^{Po/m}} = 174$, Simon et al. 2006), impidiendo que éstos queden disponibles para pasar a la fase fluida cuando ésta se forme. A fO_2 altas (ej.: $>NNO+1$), la especiación del S en los fundidos silicáticos está dominada por el S^{+6} (Carroll y Rutherford 1987, 1985). Bajo estas condiciones, los sulfuros magmáticos no son estables lo que favorece el comportamiento incompatible de los metales incrementando, por lo tanto, su disponibilidad para particionarse hacia la fase volátil.

Algunos autores consideran que la formación de sulfuros magmáticos no sería un factor que afecte la disponibilidad de metales para el sistema hidrotermal porque una vez formados, éstos pueden ser desestabilizados por oxidación durante la exsolución de volátiles, liberando así los metales secuestrados tempranamente (Larocque et al. 2000; Halter et al. 2005; Wilkinson 2013; Chiaradia 2013); en este sentido, entonces, una alta fO_2 no sería, para estos autores, un requisito indispensable. Este proceso de liberación de metales previamente captados por fases magmáticas, podría ser eventualmente un mecanismo válido para recuperar elementos como el Cu y/o el Au que son mayoritariamente capturados por fases sulfuradas, siempre que estas fases no queden encapsuladas en los minerales formadores de roca. Sin embargo, el escenario es diferente si los metales ingresan además en óxidos y silicatos, como es el caso del Mo. En este caso, el comportamiento compatible del Mo durante la cristalización en condiciones de subsaturación permite que éste sea capturado por óxidos de Ti y Fe, titanita y biotita (Luhr et al. 1984; Candela y Bouton 1990). La posterior alteración hidrotermal de estas fases inducirá la formación de rutilo, que retendrá la mayor parte del Mo presente en la fase parental (óxidos de Ti y Fe, titanita o biotita), y por lo tanto, no podrá ser recuperado por el sistema hidrotermal (Rabbia et al. 2009). Para estos sistemas, una exsolución tardía significará la pérdida de parte de metales como el Mo mientras que una exsolución temprana potenciará la disponibilidad de este metal para el sistema hidrotermal.

1.3. Indicadores de contenido y evolución de volátiles en ambiente magmático

A pesar de que la asociación “exsolución de volátiles” – “extracción de metales del fundido” – “formación de depósitos hidrotermales” parece estar bien definida tanto experimentalmente (Candela y Holland 1984; Candela 1991; 1994; Webster 1992; 1997; Metrich y Rutherford 1992; Simon et al. 2006), como por modelos numéricos (Shinohara y Hedenquist 1997; Cline y Bodnar 1991; Cline 1995), las evidencias físicas y/o químicas de la exsolución de una fase volátil en los sistemas magmáticos vinculados a mineralización son limitadas, en gran parte debido a las posteriores modificaciones y obliteraciones causadas por el hidrotermalismo (Candela 1986; Harris et al. 2004; Halter y Webster 2004; Davidson et al. 2005).

El estudio de inclusiones vítreas o fundidas es una herramienta útil para poder evaluar los tipos y contenidos de volátiles y su evolución durante la cristalización, particularmente en sistemas volcánicos (Bodnar y Student 2006). Su aplicación en rocas plutónicas, sin embargo, no está exenta de dificultades debido a los numerosos procesos post-entrapamiento que las modifican (Webster et al. 2006). Otro factor es su tamaño más pequeño respecto a aquellas presentes en las rocas volcánicas, lo que dificulta el trabajo microanalítico (Bodnar y Student 2006).

Una posibilidad alternativa/complementaria, es el estudio de fases ígneas hidratadas (ej.: anfíbol, biotita o apatita) que, además de H₂O, pueden incorporar halógenos (Cl, F) a su estructura. Estos minerales son indicadores potencialmente útiles de la evolución de los volátiles en el sistema magmático.

1.3.1 Razones para estudiar las apatitas.

Un indicador “ideal” de la evolución de los volátiles durante la cristalización magmática debería: a) incorporar volátiles (SO₂, H₂O, Cl- y F-) en su estructura cristalina; b) tener una amplia distribución en las litologías de interés; c) intercambiar volátiles con el magma de manera independiente de su composición química global; d) ser resistente

a la alteración hidrotermal y al intemperismo; e) cristalizar en un amplio rango de presiones y temperaturas; f) tener baja difusividad intracristalina, es decir, preservar los gradientes composicionales generados durante su crecimiento (patrones de zonación); g) ser fácil de identificar y de analizar con las técnicas microanalíticas estándares (ej. microsonda electrónica).

La apatita se destaca como un mejor indicador de los contenidos (fugacidades) y evolución de volátiles en los sistemas félsicos asociados a PCD, en comparación con la biotita y el anfíbol, por varias razones. En primer lugar, en la mayoría de los sistemas félsicos metaluminosos, la apatita comienza a cristalizar tempranamente y su cristalización se extiende por un amplio rango de temperatura (Piccoli y Candela 2002), por lo que puede monitorear gran parte de la historia de cristalización del magma a partir del cual se forma. Cuenta además, con la capacidad de incorporar no sólo H₂O, Cl, y F a su estructura, sino también S e incluso As en sus estados más oxidados S⁺⁶ y As⁺⁵ (Peng et al. 1997; Perseil et al. 2000), lo que la convierte en un candidato excelente para monitorear los volátiles en los magmas félsicos oxidados (Streck y Dilles 1998) como los asociados a los depósitos de tipo pórfido.

La apatita es más resistente a la alteración hidrotermal que la biotita y el anfíbol (Roegge et al. 1974; Tacker y Stormer 1989; Muñoz 1990), y además puede indicar mejor la evolución de volátiles magmáticos, porque las sustituciones F-Cl-OH no dependen de controles composicionales ni estructurales como en el caso de la biotita y el anfíbol, en los que la sustitución F-Cl depende de la relación Mg/Fe (Volfinger et al. 1985).

Por lo tanto, en esta investigación se propuso usar la química de las apatitas magmáticas como monitor simultáneo de volátiles (Cl, H₂O, F y S) para evaluar el comportamiento de estas fases en sistemas ígneos félsicos vinculados a mineralización de tipo pórfido de cobre con el objetivo de identificar, caracterizar e interpretar los procesos que resultaron más efectivos en la formación de estos depósitos. Los tres depósitos seleccionados para el estudio forman parte del cinturón metalogénico Mio-

Plioceno de Chile central y corresponden al prospecto La Huifa-La Negra, el megadepósito El Teniente, ubicados en el extremo sur del cinturón; y el megadepósito Río Blanco, en la parte central del cinturón. Las apatitas de La Huifa-La Negra, y su contexto petrológico, fueron estudiadas en mayor detalle debido a la composición inusual que presentan.

1.4. Hipótesis de trabajo

Los magmas félsicos emplazados en niveles superficiales en la corteza tienden, en algún momento de su evolución, a generar una fase fluida hacia la cual se fraccionarán tanto los elementos volátiles como los metales disueltos en el fundido silicático. Esto da inicio a la formación de una etapa en la evolución del sistema magmático, que puede eventualmente conducir a la formación de un depósito hidrotermal, o en su defecto, producir erupciones volcánicas con potenciales efectos climáticos adversos. Por otra parte, las apatitas magmáticas tienen la capacidad de incorporar en su estructura cristalina elementos volátiles como H₂O, Cl, F y S (indispensables en la formación de estos depósitos) y además, en los magmas félsicos, cristalizan tempranamente y en un amplio rango de temperatura. Por lo tanto, se postula que el estudio composicional de las apatitas magmáticas ubicadas en diferentes posiciones texturales (fenocristales, microlitos, inclusiones), en conjunto con la información petrográfica correspondiente, puede registrar variaciones composicionales en este mineral que muestren la historia de evolución de Cl, S, H₂O y F en un sistema félsico asociado a mineralización de cobre, desde los inicios de la cristalización, registrando eventualmente el momento de formación una fase volátil en relación a la historia de cristalización del magma.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

Utilizar la química de la apatita magmática, como monitor simultáneo del comportamiento del Cl, H₂O y S durante la cristalización magmática de sistemas ígneos

vinculados directamente con la generación de PCD de clase mundial, con la finalidad de establecer y caracterizar los procesos que dieron lugar a la transición magmática-hidrotermal en estos sistemas.

1.5.2. Objetivos específicos

Para lograr el objetivo general, fue necesario cumplir con los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar la estabilidad de la apatita en ambientes hidrotermales asociados a sistemas de tipo PCD para identificar y descartar eventuales efectos hidrotermales que pudieran haber modificado las composiciones magmáticas de las apatitas.
- Determinar la mineralogía, textura y grado de preservación de los minerales magmáticos (apatita, plagioclasa, anfíbol y biotita) en rocas con distinto grado (bajo, intermedio y alto) y tipo de alteración hidrotermal (potásica, filica, propilitica, etc.).
- Analizar y caracterizar textural y composicionalmente los granos de apatita que parezcan afectados por alteración hidrotermal, para desarrollar criterios que permitan distinguir apatitas magmáticas de aquellas cuyas composiciones originales pudieran haberse modificado por procesos hidrotermales, de manera de garantizar que al estudiar la química de las apatitas magmáticas, éstas, efectivamente lo sean.
- Una vez establecido el criterio para reconocer las apatitas primarias magmáticas de las secundarias (hidrotermales), caracterizar composicionalmente las apatitas magmáticas en diferentes posiciones texturales, mediante el uso de microsonda electrónica, en muestras que presenten un rango variable de SiO₂ y P₂O₅.
- Estimar la cantidad de H₂O de los magmas.
- Inferir las condiciones de fO_2 de los magmas.
- Determinar la solubilidad del Cl en el fundido, para las composiciones de las rocas estudiadas.
- Establecer la temperatura a la cual se satura la apatita en los distintos sistemas estudiados.

- Establecer la presión de emplazamiento de los cuerpos intrusivos estudiados, utilizando la composición de los anfíboles.
- Establecer la relación Cl/H₂O del fundido a partir del cual se formaron las apatitas.
- Determinar el contenido de S de los magmas estudiados.
- Determinar temperatura y salinidad de los fluidos producidos tempranamente durante la historia de evolución magmática mediante el estudio de inclusiones fluidas en fenocristales de cuarzo.
- Interpretar los resultados y evaluar sus implicancias desde la perspectiva de los procesos formadores de PCD.

1.6. Metodología general

Para evaluar el uso de la química de la apatita magmática como monitor simultáneo del contenido y evolución del Cl y volátiles asociados (H₂O, S, F), durante la cristalización de fundidos dacíticos hidratados, se estudiaron tres depósitos, con diferentes propósitos. En primer lugar, se estudió en detalle, un sistema relativamente simple (Prospecto La Huifa-La Negra, Distrito El Teniente, Chile Central). Posteriormente, se estudiaron las apatitas de los pórfidos de un sistema complejo como es el megadepósito de El Teniente, y se compararon con los resultados obtenidos en el prospecto La Huifa-La Negra. Para poder evaluar regionalmente el comportamiento de los volátiles en los sistemas magmáticos en relación al momento y la profundidad (Pr) en el que los plutones se emplazan en un período compresivo de la evolución tectónica del orógeno Andino, se estudió el megadepósito Río Blanco, Distrito Río Blanco-Los Bronces, Chile Central, que presenta la geología óptima para evaluar estas relaciones.

A continuación se menciona la metodología utilizada en cada etapa de esta investigación. Una detallada descripción del trabajo petrográfico para la selección de granos de apatitas y de las condiciones analíticas empleadas en los análisis con EPMA

(microsonda electrónica) y con LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), se detallan en el Anexo B.

Muestreo: Se seleccionaron las rocas más frescas disponibles para análisis químico de apatitas magmáticas y de roca total. Para evaluar la estabilidad de las apatitas en condiciones hidrotermales se eligieron muestras alteradas, permitiendo comparar los resultados en ambos tipos de rocas (fresca vs. alterada).

Petrografía: se estudiaron cortes transparentes-pulidos con microscopio petrocalcográfico, para determinar la mineralogía, texturas y orden de cristalización de las fases. Especial énfasis se puso en la observación de apatitas, óxidos y la eventual presencia de anhidritas y/o sulfuros magmáticos. Este estudio fue esencial para la selección de granos de apatitas (idealmente alrededor de 20 por muestra, aunque depende del grado de alteración de la muestra) en diferentes posiciones texturales (inclusiones en fenocristales, microlito o microfenocristal), para ser analizadas con EPMA. Este trabajo permitió, además, seleccionar anfíboles y biotitas que preservaran sus composiciones magmáticas primarias, para ser también, analizados por EPMA.

Análisis modal para la clasificación petrográfica: Debido a que la mayor parte de las rocas estudiadas tienen textura porfírica, el análisis modal, para la clasificación de las rocas en el diagrama QAP, se realizó en dos etapas. En la primera, se efectuó el conteo modal de los fenocristales, utilizando microscopio óptico y contador de puntos. El análisis de la masa fundamental, se realizó mediante el uso de imágenes de electrones retrodispersados obtenidos con EPMA, que permite el reconocimiento fácil de las plagioclasas, feldespato potásico y cuarzo. Posteriormente se calculó la abundancia de los minerales por la proporción de fenocristales y pasta. Algunas muestras fueron también clasificadas modalmente mediante QEMSCAN (*Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy*). Esta es una técnica de análisis mineralógico automatizado, en la que se puede determinar simultáneamente la mineralogía de los fenocristales y la pasta, según su composición elemental (ej., cuarzo, por la presencia de Si y O; feldespato potásico, por Si, Al, O y K; y plagioclasas, por Si, Al, O, Ca y Na).

... and the

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

Análisis químico en roca total: los análisis de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas (por INNA; ICP-MS y XRF) correspondientes a las rocas seleccionadas durante el estudio petrográfico, fueron realizados durante el desarrollo de las investigaciones efectuadas en paralelo por el Grupo Magmático de la Universidad de Concepción.

Análisis mineraloquímico con microsonda electrónica (EPMA): los análisis composicionales de elementos mayoritarios y minoritarios de apatitas, anfíboles y biotitas, fueron realizados en el laboratorio de Microsonda Electrónica del Instituto GEA, Universidad de Concepción, mediante el uso de espectrómetros dispersores de longitud de onda (WDS). La selección de los puntos a analizar en cada grano se apoyó en la información obtenida con microscopio petrográfico e imágenes de electrones retrodispersados (BSE) tomadas con EPMA. Las condiciones analíticas se detallan en el ANEXO B.

Análisis de elementos traza en apatita mediante LA-ICP-MS: Los análisis, tanto de apatitas magmáticas como metasomáticas, se realizaron en la Laurentian University, Canadá. Las condiciones analíticas se detallan en el ANEXO B.

Temperatura ($T^{\circ}\text{C}$) de cristalización de la apatita: Los equilibrios de intercambio de volátiles $\text{apatita}/\text{fundido}$ dependen de la $T^{\circ}\text{C}$, por lo que para estimar las concentraciones de Cl y F en el magma se requiere de la $T^{\circ}\text{C}$. Esta se calculó aplicando $T = (26400 \times \text{C}_{\text{SiO}_2} - 4800) / (12.4 \times \text{C}_{\text{SiO}_2} - \ln(\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5}) - 3.97$ (Piccoli y Candela 1994; Harrison y Watson 1984).

Determinación de la presión (P): A niveles epizonales, la presión no tiene un efecto importante en el equilibrio apatita/fase volátil, como tampoco afecta demasiado la solubilidad de la apatita en el fundido. Sin embargo, sí afecta la partición del Cl entre la fase volátil y el fundido, y la especiación del Cl en la fase volátil (NaCl, KCl, HCl). Esta determinación se hizo usando $P (\pm 0,6 \text{ kb}) = -3,01 + 4,76(\text{Al}_T/\text{Hb})$ de Schmidt (1992) y también $P (\pm 0,5 \text{ kb}) = -3,46 + 4,23 (\text{Al}_T/\text{Hb})$ de Johnson y Rutherford (1989).

Inclusiones fluidas: Se realizó un estudio de inclusiones fluidas en fenocristales de cuarzo de la roca más fresca disponible en el Prospecto La Huifa-La Negra, utilizando una platina de alta temperatura (Linkam TS1500, del Departamento de Ciencias de la

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

In the second section, the author details the various methods used to collect and analyze the data. This includes both primary and secondary sources, as well as the specific techniques employed for data processing and statistical analysis.

The third section presents the results of the study, showing a clear trend in the data over the period analyzed. The findings indicate that there is a significant correlation between the variables being studied, which supports the initial hypothesis.

Finally, the document concludes with a summary of the key findings and offers some practical recommendations based on the research. It suggests that further studies should be conducted to explore the underlying causes of the observed trends.

Tierra, Universidad de Concepción), con la finalidad de establecer la temperatura y salinidad de los fluidos más tempranos que se puedan registrar.

1.7. Estructuración de la tesis

La tesis cuenta con seis capítulos. En este primer capítulo se realizó una introducción de la problemática abordada en este estudio; se incluyó además la terminología que será utilizada en esta tesis, y finalmente se definió y justificó la elección del tema, la herramienta de estudio y la manera en que éste estudio se llevó a cabo.

En el Capítulo 2 se aborda el marco geológico regional del Cinturón Metalogénico Mio-Plioceno de Chile Central, donde se alojan los depósitos estudiados, como así también una síntesis de la geología local de los mismos.

El Capítulo 3 aborda los antecedentes mineralógicos y cristalquímicos de la apatita, como grupo mineral, para comprender el control que ejerce su estructura en la incorporación de elementos a través de diversos mecanismos de sustitución.

En el Capítulo 4 se realizó una revisión bibliográfica sobre la estabilidad de la apatita en diferentes condiciones geológicas y se presentan los resultados obtenidos en esta tesis sobre su estabilidad en el ambiente hidrotermal de los PCD; se dan a conocer, además, los criterios desarrollados para distinguir apatitas magmáticas de apatitas hidrotermalizadas.

En el Capítulo 5 se presentan y discuten los resultados obtenidos sobre la química de las apatitas magmáticas, desde la perspectiva de los componentes volátiles (Cl, H₂O, F y S), y su uso como monitor del comportamiento de estos elementos en el magma durante su cristalización. Los resultados son evaluados desde la perspectiva de los procesos de formación de los PCD.

La Tesis culmina con el Capítulo 6, donde se sintetizan las principales conclusiones de este estudio.

1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100
 101
 102
 103
 104
 105
 106
 107
 108
 109
 110
 111
 112
 113
 114
 115
 116
 117
 118
 119
 120
 121
 122
 123
 124
 125
 126
 127
 128
 129
 130
 131
 132
 133
 134
 135
 136
 137
 138
 139
 140
 141
 142
 143
 144
 145
 146
 147
 148
 149
 150
 151
 152
 153
 154
 155
 156
 157
 158
 159
 160
 161
 162
 163
 164
 165
 166
 167
 168
 169
 170
 171
 172
 173
 174
 175
 176
 177
 178
 179
 180
 181
 182
 183
 184
 185
 186
 187
 188
 189
 190
 191
 192
 193
 194
 195
 196
 197
 198
 199
 200
 201
 202
 203
 204
 205
 206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214
 215
 216
 217
 218
 219
 220
 221
 222
 223
 224
 225
 226
 227
 228
 229
 230
 231
 232
 233
 234
 235
 236
 237
 238
 239
 240
 241
 242
 243
 244
 245
 246
 247
 248
 249
 250
 251
 252
 253
 254
 255
 256
 257
 258
 259
 260
 261
 262
 263
 264
 265
 266
 267
 268
 269
 270
 271
 272
 273
 274
 275
 276
 277
 278
 279
 280
 281
 282
 283
 284
 285
 286
 287
 288
 289
 290
 291
 292
 293
 294
 295
 296
 297
 298
 299
 300
 301
 302
 303
 304
 305
 306
 307
 308
 309
 310
 311
 312
 313
 314
 315
 316
 317
 318
 319
 320
 321
 322
 323
 324
 325
 326
 327
 328
 329
 330
 331
 332
 333
 334
 335
 336
 337
 338
 339
 340
 341
 342
 343
 344
 345
 346
 347
 348
 349
 350
 351
 352
 353
 354
 355
 356
 357
 358
 359
 360
 361
 362
 363
 364
 365
 366
 367
 368
 369
 370
 371
 372
 373
 374
 375
 376
 377
 378
 379
 380
 381
 382
 383
 384
 385
 386
 387
 388
 389
 390
 391
 392
 393
 394
 395
 396
 397
 398
 399
 400
 401
 402
 403
 404
 405
 406
 407
 408
 409
 410
 411
 412
 413
 414
 415
 416
 417
 418
 419
 420
 421
 422
 423
 424
 425
 426
 427
 428
 429
 430
 431
 432
 433
 434
 435
 436
 437
 438
 439
 440
 441
 442
 443
 444
 445
 446
 447
 448
 449
 450
 451
 452
 453
 454
 455
 456
 457
 458
 459
 460
 461
 462
 463
 464
 465
 466
 467
 468
 469
 470
 471
 472
 473
 474
 475
 476
 477
 478
 479
 480
 481
 482
 483
 484
 485
 486
 487
 488
 489
 490
 491
 492
 493
 494
 495
 496
 497
 498
 499
 500
 501
 502
 503
 504
 505
 506
 507
 508
 509
 510
 511
 512
 513
 514
 515
 516
 517
 518
 519
 520
 521
 522
 523
 524
 525
 526
 527
 528
 529
 530
 531
 532
 533
 534
 535
 536
 537
 538
 539
 540
 541
 542
 543
 544
 545
 546
 547
 548
 549
 550
 551
 552
 553
 554
 555
 556
 557
 558
 559
 560
 561
 562
 563
 564
 565
 566
 567
 568
 569
 570
 571
 572
 573
 574
 575
 576
 577
 578
 579
 580
 581
 582
 583
 584
 585
 586
 587
 588
 589
 590
 591
 592
 593
 594
 595
 596
 597
 598
 599
 600
 601
 602
 603
 604
 605
 606
 607
 608
 609
 610
 611
 612
 613
 614
 615
 616
 617
 618
 619
 620
 621
 622
 623
 624
 625
 626
 627
 628
 629
 630
 631
 632
 633
 634
 635
 636
 637
 638
 639
 640
 641
 642
 643
 644
 645
 646
 647
 648
 649
 650
 651
 652
 653
 654
 655
 656
 657
 658
 659
 660
 661
 662
 663
 664
 665
 666
 667
 668
 669
 670
 671
 672
 673
 674
 675
 676
 677
 678
 679
 680
 681
 682
 683
 684
 685
 686
 687
 688
 689
 690
 691
 692
 693
 694
 695
 696
 697
 698
 699
 700
 701
 702
 703
 704
 705
 706
 707
 708
 709
 710
 711
 712
 713
 714
 715
 716
 717
 718
 719
 720
 721
 722
 723
 724
 725
 726
 727
 728
 729
 730
 731
 732
 733
 734
 735
 736
 737
 738
 739
 740
 741
 742
 743
 744
 745
 746
 747
 748
 749
 750
 751
 752
 753
 754
 755
 756
 757
 758
 759
 760
 761
 762
 763
 764
 765
 766
 767
 768
 769
 770
 771
 772
 773
 774
 775
 776
 777
 778
 779
 780
 781
 782
 783
 784
 785
 786
 787
 788
 789
 790
 791
 792
 793
 794
 795
 796
 797
 798
 799
 800
 801
 802
 803
 804
 805
 806
 807
 808
 809
 810
 811
 812
 813
 814
 815
 816
 817
 818
 819
 820
 821
 822
 823
 824
 825
 826
 827
 828
 829
 830
 831
 832
 833
 834
 835
 836
 837
 838
 839
 840
 841
 842
 843
 844
 845
 846
 847
 848
 849
 850
 851
 852
 853
 854
 855
 856
 857
 858
 859
 860
 861
 862
 863
 864
 865
 866
 867
 868
 869
 870
 871
 872
 873
 874
 875
 876
 877
 878
 879
 880
 881
 882
 883
 884
 885
 886
 887
 888
 889
 890
 891
 892
 893
 894
 895
 896
 897
 898
 899
 900
 901
 902
 903
 904
 905
 906
 907
 908
 909
 910
 911
 912
 913
 914
 915
 916
 917
 918
 919
 920
 921
 922
 923
 924
 925
 926
 927
 928
 929
 930
 931
 932
 933
 934
 935
 936
 937
 938
 939
 940
 941
 942
 943
 944
 945
 946
 947
 948
 949
 950
 951
 952
 953
 954
 955
 956
 957
 958
 959
 960
 961
 962
 963
 964
 965
 966
 967
 968
 969
 970
 971
 972
 973
 974
 975
 976
 977
 978
 979
 980
 981
 982
 983
 984
 985
 986
 987
 988
 989
 990
 991
 992
 993
 994
 995
 996
 997
 998
 999
 1000

Capítulo 2: Marco Geológico

2.1. Marco geotectónico regional

El cinturón metalogénico Mio-Plioceno de Chile Central ($\sim 31^\circ$ y $\sim 35^\circ\text{S}$), al que pertenecen los depósitos estudiados en esta tesis, es el resultado del último episodio metalogénico importante de los Andes chilenos. Constituye el extremo sur de un cinturón metalogénico contemporáneo mayor, que se extiende de manera discontinua a lo largo del margen andino de Sudamérica por aproximadamente 6000 km, desde el suroeste de Colombia hasta Chile Central-centro oeste de Argentina (Sillitoe y Perelló 2005). El cinturón de interés define una franja estrecha y elongada en sentido N-S, en función de la distribución espacial de depósitos y prospectos de tipo pórfido de cobre formados entre los ~ 15 y los 4 Ma (según edades de mineralización Re-Os; Maksaev et al. 2004; Toro et al. 2009; Deckart et al. 2013; Deckart et al. 2014; entre otros). En territorio chileno, se extiende por más de 400 km a lo largo del flanco occidental de la Cordillera Principal (Sillitoe y Perelló 2005; Maksaev et al. 2007; Fig. 1); constituye una de las regiones más ricas del planeta en términos de sus contenidos de cobre, con más de 300 MTn de cobre (Irrarrázaval et al. 2010; Cooke et al. 2005), la mayor parte de las cuales está concentradas en tres depósitos principales: Los Pelambres-Frontera- El Pachón ($\sim 31^\circ 43'\text{S}$; ~ 31 MTn; Perelló et al. 2009), Río Blanco-Los Bronces ($\sim 33^\circ 8'\text{S}$; ~ 129 MTn; Irrarrázaval et al. 2010) y El Teniente ($\sim 34^\circ\text{S}$; ~ 94 MTn; Camus 2003).

El cinturón se extiende a través del límite entre dos segmentos andinos principales, definidos por una diferente interacción entre las placas de Nazca y la Sudamericana: el segmento de subducción plana ($27\text{-}33^\circ\text{S}$), por el norte, y la Zona Volcánica Sur (ZVS), por el sur (Fig. 3b). El primer segmento, se formó a partir del Mioceno Inferior por la disminución progresiva del ángulo de subducción atribuida a la subducción de la dorsal asísmica de Juan Fernández (Yáñez et al. 2001); se caracteriza por un ensanchamiento del sistema orogénico y por la ausencia de vulcanismo activo en la región andina (Kay

et al., 1987). La ZVS se caracteriza por presentar vulcanismo activo y un ángulo de subducción más inclinado (~30°, Cahill e Isacks 1992; Fig. 1).



Fig. 1. Marco tectónico global y ubicación del cinturón metalogénico Mio-Plioceno de Chile Central. (a). Esquema de las características tectónicas principales de la convergencia de la placa de Nazca con el borde continental chileno. Los triángulos negros representan los volcanes activos de las zonas volcánicas norte (ZVN) y sur (ZVS). Nótese la ausencia de vulcanismo activo en el segmento de subducción plana (zona de flat slab), entre los 27 y 32°S. El área coloreada en el continente indica zonas con altitud mayor a 3000 m. Tomado de (Mpodozis y Cornejo 2012). (b). Ubicación general del Cinturón Metalogénico del Mio-Plioceno de Chile Central (zona gris) según (Gígola 2004). Las estrellas rojas indican la ubicación de los depósitos estudiados en esta tesis. Los círculos amarillos, indican la ubicación de otros prospectos tanto del lado chileno como del argentino. Las líneas de puntos pequeños indican los contornos de la zona de Wadatti-Benioff. La línea horizontal segmentada rosada indica el límite entre la zona de subducción plana y la Zona Volcánica Sur (SVZ). Tomado y modificado de Cortés 2011.

Entre los ~33 y los 35°S, Chile Central se caracteriza por presentar tres dominios morfoTECTÓNICOS principales (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.): a) la Cordillera de la Costa, compuesta por un complejo plutónico-metamórfico de edad paleozoica superior, y por rocas plutónicas, volcánicas y sedimentarias de edad jurásica a cretácica inferior; b) el Valle Central, una depresión longitudinal rellena con depósitos sedimentarios y volcánicos modernos; y c) la Cordillera Principal, compuesta

por rocas volcánicas de arco de edad eocena superior a miocena inferior, en su parte occidental, y por rocas sedimentarias mesozoicas y cenozoicas que forman la faja plegada y corrida del Aconcagua, por su flanco oriental (Giambiagi 2003).

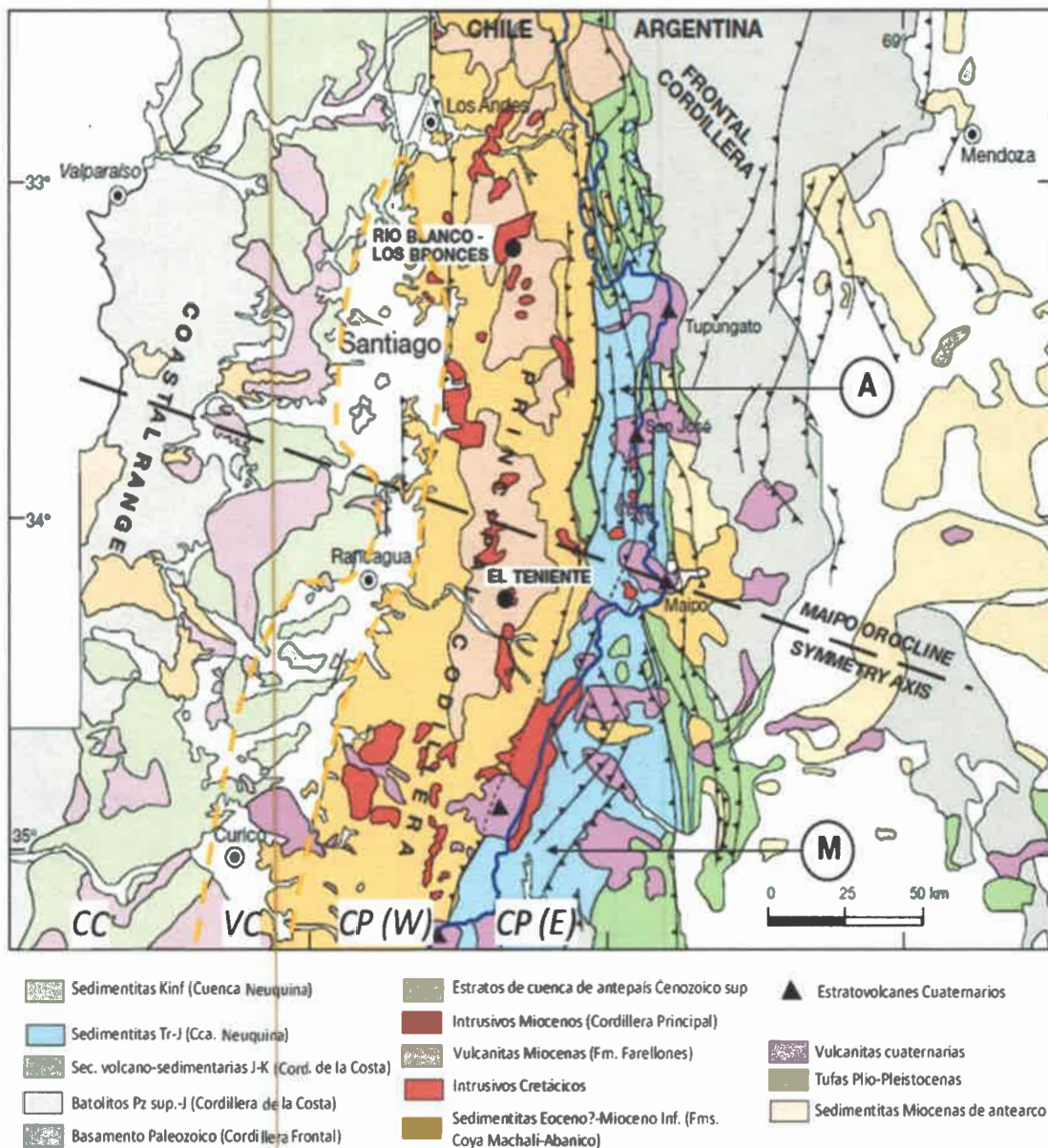
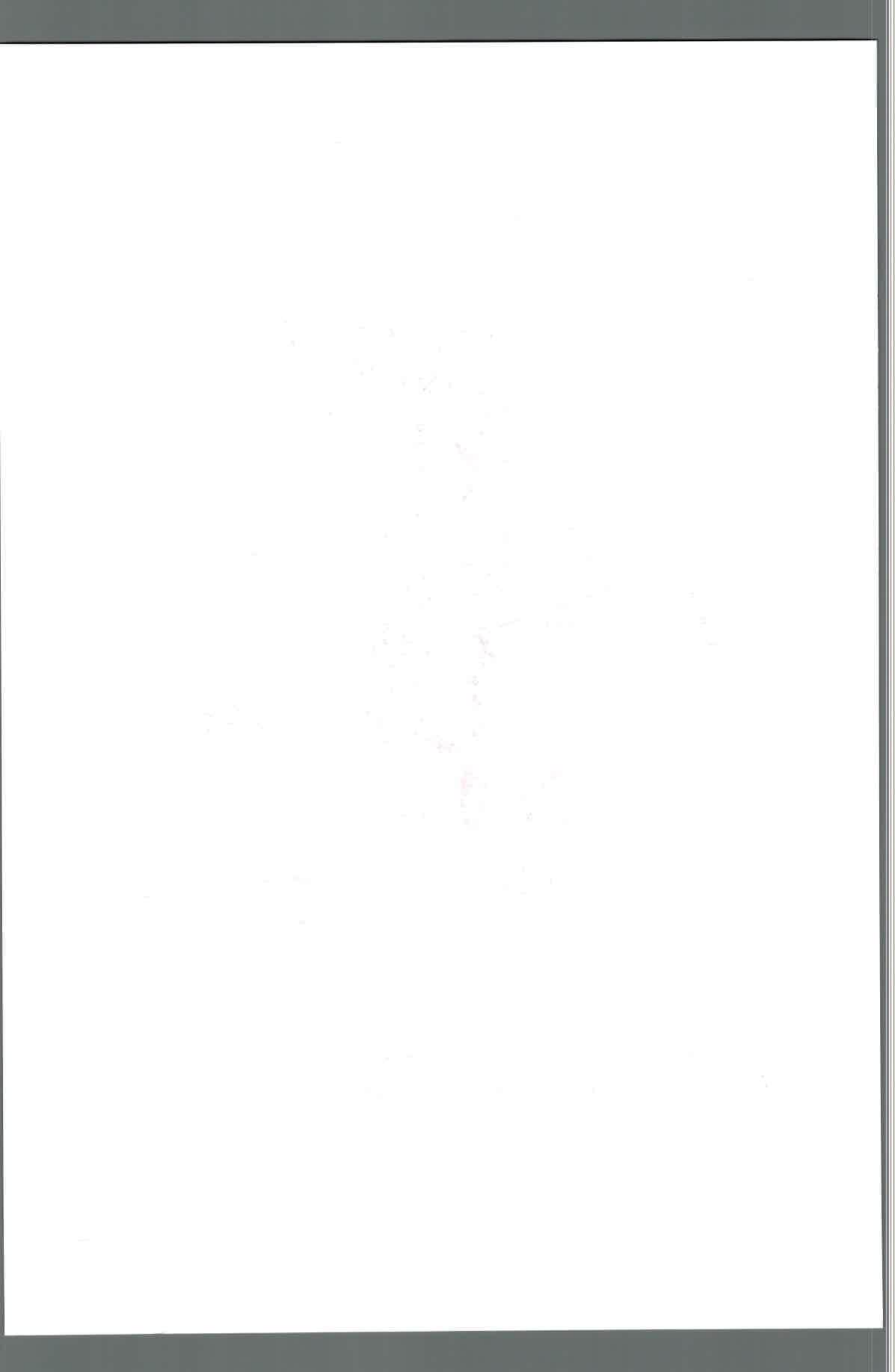


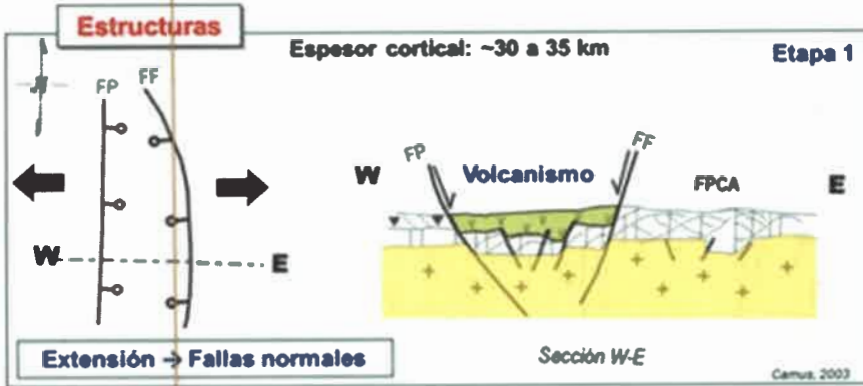
Fig. 4. Mapa geológico de Chile Central y oeste de Argentina entre $\sim 32.5^{\circ}\text{S}$ y 35.2°S . A= Faja plegada y corrida del Aconcagua; M= Faja plegada y corrida de Malargüe; CC: Cordillera de la costa; VC: Valle o depresión central; CP (W) y CP (E)= Cordillera Principal occidental y oriental, respectivamente. Línea discontinua amarilla, marca el límite del valle central. Tomado y modificado de Mpodozis y Cornejo (2012).



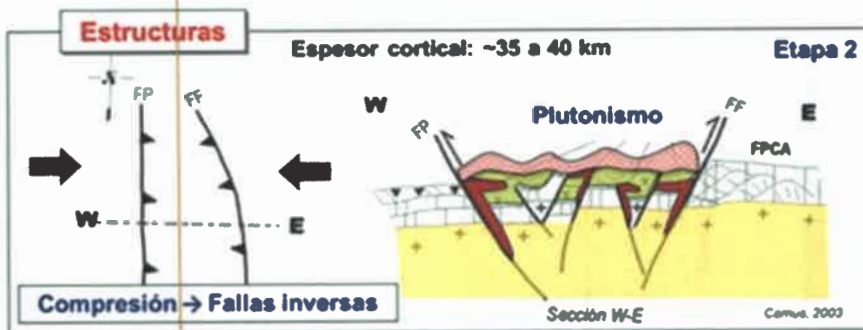
La historia tectonomagmática ocurrida en esta región durante el Cenozoico está registrada en el flanco occidental de la Cordillera Principal y consta de dos etapas: una extensional seguida de una compresional, durante la cual comienza el levantamiento de los Andes a esta latitud (Fig.).

La primera etapa se inicia con la apertura y desarrollo de una gran cuenca extensional de intra-arco entre el Eoceno Medio y el Mioceno Inferior (~35-20 Ma, Muñoz et al. 2006). Esta cuenca, limitada por fallas normales (Falla Pocuro y del Fierro, Fig.), es conocida como la cuenca de Abanico y en ella se acumularon productos volcánicos y volcanosedimentarios de composición calcoalcalina a toleítica, formados en una corteza delgada (<35 km, Charrier et al. 2002; Kay et al. 2005). Las rocas formadas durante este período reciben el nombre, según la latitud, de Formación Abanico y Formación Coya Machalí (Charrier et al. 1996), y alcanzaron espesores de al menos 5000 m en los alrededores del Distrito Río Blanco-Los Bronces (~33°S, Piquer et al. 2015). De acuerdo con Mpodozis y Cornejo (2012), la apertura de la cuenca del Abanico habría ocurrido durante un período en el que coincidió el desplazamiento continuo de la placa Sudamericana hacia el oeste, con un período de generación rápida de corteza oceánica en la región oriental del océano Pacífico; durante este período la tasa de convergencia entre las placas de Nazca y la Sudamericana alcanzó, una velocidad record de 15 cm/año (Sdrolias y Müller 2006) y los grandes volúmenes de magma generados podrían ser explicados por la acción de una subducción rápida debido a un posible acoplamiento débil de las placas (Mpodozis y Cornejo 2012). A partir del Mioceno Inferior (~ 20 Ma) comienza un período compresivo en el centro de Chile (la fase tectónica Quechua, Makshev et al. 2009) que coincide, por un lado, con la aceleración del movimiento absoluto de Sudamérica, una marcada disminución en la generación de corteza oceánica en el Pacífico oriental y una caída en las tasas de convergencia entre las placas de Nazca y Sudamérica (Mpodozis y Cornejo 2012), y por otro, con la subducción de la dorsal de Juan Fernández bajo la placa Sudamericana (Stern y Skewes 1995). Este evento compresional ocurrió en dos fases.

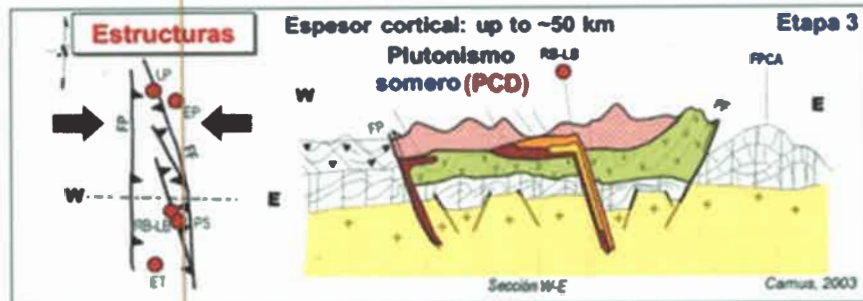
Evento extensional (~35-20 Ma)



Inversión tectónica (20-8 Ma)



Evento compresivo (desde ~7 Ma)



- | | | |
|--|---------------------------------------|--|
| | Grupo Choiyoi (P-Tr) | FP: Falla Pocuro |
| | Vol-Sed. (J-Kinf) | FF: Falla El Fierro |
| | Fm. Lo Valle, Las Chicas (Kinf) | FPCA: Faja plegada y corrida del Aconcagua |
| | Fm. Abanico (Oligoceno- Miocene Inf.) | LP: Los Pelambres |
| | Fm. Farellones (Miocene Medio a Sup.) | EP: El Pachón |
| | Intrusivos dioríticos | RB-LB: Río Blanco-Los Bronces |
| | Monzodiorita and granodiorita | PS: Paloma Sulfato |
| | | ET: El Teniente |

Fig. 5. Modelo de evolución tectonomagmática en los Andes de Chile Central. Los depósitos de tipo pórfido de cobre se formaron al final de la etapa compresiva, donde se alcanzan espesores corticales superiores a 50 km. Modificado de Camus 2003; tomado de Rabbia 2016.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT
5720 S. UNIVERSITY AVENUE
CHICAGO, ILLINOIS 60637

PHYSICS 435 - QUANTUM MECHANICS

PROFESSOR JOHN W. NEGELE

LECTURE 10: THE HARMONIC OSCILLATOR

DATE: [REDACTED]

TOPIC: [REDACTED]

OBJECTIVES: [REDACTED]

1. Derive the energy levels of the harmonic oscillator.

2. Calculate the expectation values of position and momentum.

3. Discuss the uncertainty principle for the harmonic oscillator.

4. Introduce the ladder operators and their commutation relations.

5. Calculate the matrix elements of the position and momentum operators.

6. Discuss the physical interpretation of the harmonic oscillator wavefunctions.

7. Apply the harmonic oscillator model to a diatomic molecule.

8. Calculate the vibrational energy levels of a diatomic molecule.

9. Discuss the anharmonicity of the diatomic molecule potential.

10. Calculate the vibrational energy levels including anharmonicity.

La primera, entre los ~20 y 16 Ma, produjo la inversión de las fallas Pocuro y del Fierro generando la inversión estructural de la cuenca del Abanico con el consecuente acortamiento tectónico, engrosamiento cortical y alzamiento. Las rocas de la Fm. Abanico están intruidas por plutones de edades entre ~20 y 16 Ma, que afloran en las áreas de El Teniente y Río Blanco-Los Bronces (Piquer et al. 2015). Durante esta fase, la deformación cortical y las tasas de alzamiento, fueron moderadas (~0.55 mm/año, Kurtz et al. 1997). Entre los ~15 y 8 Ma, se reinicia el magmatismo en la cuenca volcano-sedimentaria y se depositan las rocas volcánicas andesíticas a riolíticas de la Formación Farellones que representan el arco volcánico del Mioceno (Charrier et al. 2002), alcanzando espesores de hasta 3500 m (Piquer et al. 2015). Las rocas de la Fm. Farellones fueron intruidas entre los ~12 y 8 Ma por plutones granodioríticos contemporáneos con esta formación y *stocks* relacionados con pórfidos de cobre (Piquer et al. 2015). La geoquímica de las rocas formadas durante este período indican espesores corticales de ~35-40 km, mayores a los existentes durante el desarrollo de la Fm Abanico (Kay y Kurtz 1995). La segunda fase compresiva, ocurrida entre los ~8 y ~5 Ma (Kurtz et al. 1997), fue la más intensa y la responsable de la abrupta disminución del vulcanismo, el fuerte engrosamiento cortical (>50 km; Ramos et al. 2004), el marcado alzamiento y la rápida exhumación (tasas de hasta 3 mm/año; Kurtz et al. 1997; Maksaev et al. 2009) que afectó a la región durante este período. Los intrusivos multifásicos subvolcánicos vinculados a los PCD de los distritos de El Teniente y Río Blanco-Los Bronces se formaron al final de esta fase compresiva; su naturaleza *adakítica*, refleja el ambiente tectónico en el que se formaron (Kurtz et al., 1997); la actividad magmática culmina en la parte occidental de la Cordillera Principal, a fines del Plioceno, cuando el arco magmático migra hacia el Este, hacia su posición actual (Stern y Skewes 1995; Kay et al. 2005).

2.2. Resumen geológico de los depósitos estudiados

2.1.1. Depósito La Huifa – La Negra

El prospecto/depósito La Huifa-La Negra corresponde a un sistema de tipo pórfido de Cu-Mo, de edad miocena tardía (7,4 a 3,6 Ma), con recursos aproximados de 13,5 Mt a 0,9 % en peso de Cu. Está localizado en la latitud -34.048911° y longitud -70.323794° , 3 km hacia el NNE del depósito de El Teniente, y por lo tanto, comparte el mismo contexto geológico (Fig. 6).

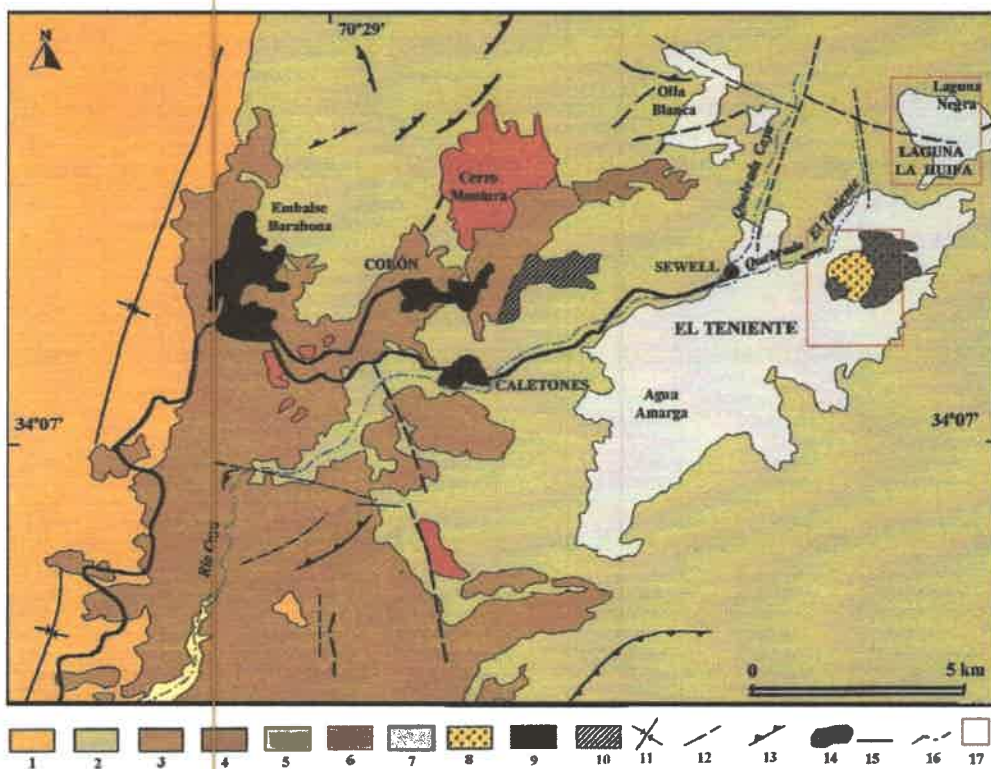


Fig. 6. Mapa geológico distrital del área El Teniente, basado en Cuadra (1986), tomado y modificado de Reich (2001). 1) Fm. Coya Machalí (Oligoceno-Mioceno); 2) Fm. Farellones (Mioceno); 3) Depósitos laháricos (Plio-Pleistoceno); 4) Morrena (Holoceno); 5) Relleno fluvial moderno (Holoceno); 6) Stocks y sills andesíticos (Mioceno Medio); 7) Zona de alteración hidrotermal (Mioceno medio-Plioceno); 8) Pipa Braden (Plioceno), 9) Relleno artificial; 10) deslizamiento Sapos (Holoceno); 11) Eje de pliegue; 12) Lineamiento; 13) Falla inversa; 14) Cavity de hundimiento Mina El Teniente; 15) Carretera del Cobre; 16) Curso fluvial; 17) Área La Huifa-La Negra y yacimiento El Teniente.

El área está cubierta por una secuencia espesa de rocas volcánicas andesíticas a basálticas de la Formación Farellones, que actúan como hospedante de intrusivos porfídicos más jóvenes (Mioceno tardío) y complejos de brechas (Fig. 7).

En el prospecto afloran varios cuerpos de pórfidos félsicos monzodioríticos a dacíticos, de edad de $7,35 \pm 0,12$ Ma (U-Pb en circones; Peter Frikken, comunicación personal 2008), y otros, de naturaleza andesítica (Fig. 7). Un rasgo característico de este depósito es la presencia de brechas hidrotermales portadoras de turmalina que intruyen la cobertura volcánica (Hernández Pinto 1981). Las brechas hidrotermales generalmente cortan y alteran a la Formación Farellones y a los pórfidos félsicos. Se reconocen al menos dos generaciones de brechas, una de 6,8 y otra de 5,0 Ma (Cuadra 1986; Morel 1992). Se reconocen más de 30 pequeños cuerpos de brechas en este prospecto (Cuadra 1985).

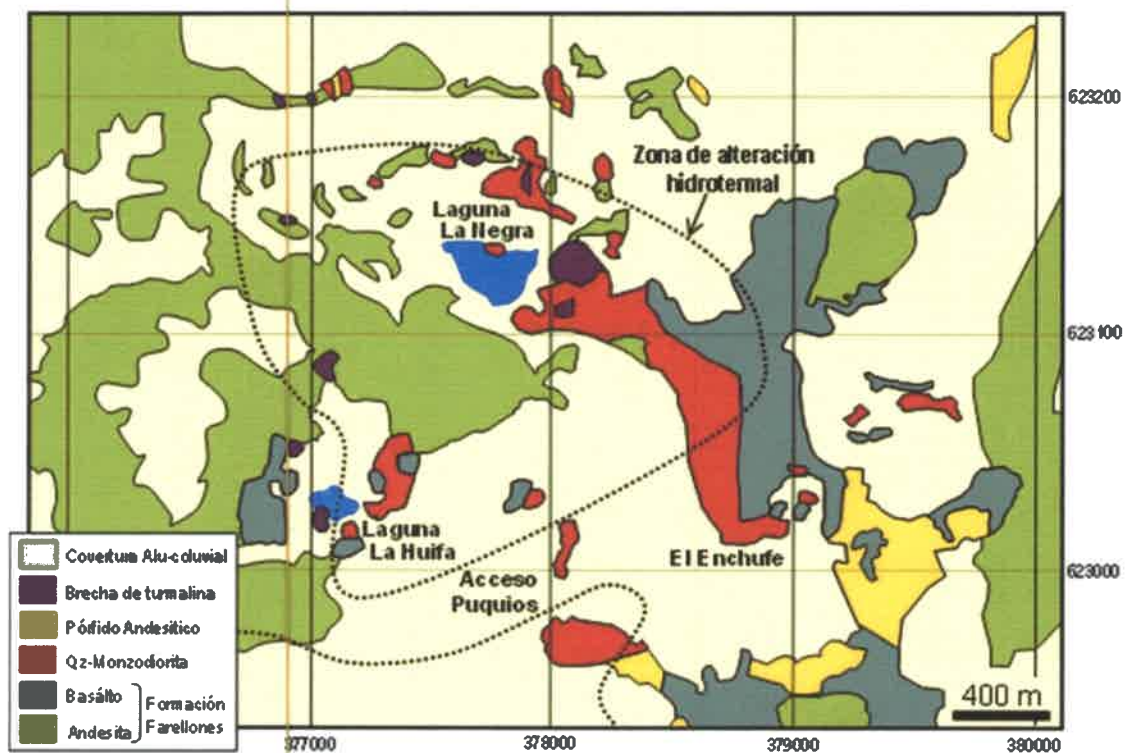


Fig. 7. Mapa geológico del prospecto La Huifa-La Negra; tomado de Rabbia et al. 2012. En celeste están indicadas las dos lagunas de donde el depósito toma su nombre.

Tipos de vetillas: Vetillas cuarzo-feldespáticas con calcopirita y bornita se asocian a los pórfidos (~7 Ma). Vetillas con halo cuarzo-sericítico cortan a las vetillas cuarzo feldespáticas. El vetilleo se extiende hasta unos 200 a 250 m dentro de las rocas volcánicas de la Formación Farellones. Vetillas de cuarzo-turmalina-molibdenita (3,65 a 3,68 Ma) y vetillas y guías de molibdenita asociadas a cuerpos de brecha en el sector de El Enchufe, al SE de La Huifa-La Negra, han sido datadas por Re-Os en 4,53 a 3,62 Ma (Peter Frikken, comunicación personal 2008), constituyendo los eventos de mineralización más jóvenes del Distrito El Teniente.

Mineralización: La mineralización de calcopirita y bornita ocurre en vetillas y también diseminada; se asocia a la alteración potásica de los pórfidos y a las rocas máficas hospedantes. Las leyes de Cu son de ~0,1 % en peso (max. 0,45 %) y 0,003 % en peso de Mo. Las brechas portadoras de turmalina hospedan la mayor parte de la mineralización de Cu-Mo (ej.: brecha Extravío; ~13,5 MTn a 0,9 % en peso de Cu, Morel 1992). Las rocas volcánicas más máficas (basálticas) también están mineralizadas cuando están cerca de las brechas hidrotermales.

Alteración hidrotermal: Las zonas de alteración hidrotermal se relacionan con la presencia de intrusivos félsicos (alteración potásica, a la que se superpone alteración cuarzo-sericítica) y de complejos de brechas de turmalina portadoras de mineralización de Cu-Mo (principalmente alteración fílica). Hay que destacar que este es el único sector en el Distrito de El Teniente, fuera del depósito de El Teniente, donde la alteración potásica ha sido documentada asociada a mineralización de Cu-Mo.

Geoquímica: Aun cuando los intrusivos félsicos son levemente más viejos que los del depósito de El Teniente, los intrusivos granodioríticos (dacíticos) del depósito de la Huifa-La Negra ya presentan la señal geoquímica adakítica (Rabbia et al. 2000).

2.1.2. Depósito de El Teniente

El depósito El Teniente corresponde a un sistema de tipo pórfido de Cu-Mo, de edad

miocena tardía–pliocena temprana (6,6 a 4,7 Ma), con recursos superiores a 12.000 Mt a >0,67% en peso de Cu y más de 0,019% en peso de Mo. Se encuentra ubicado en la latitud -34.085502° y longitud -70.352561°. Se localiza a ~80 km al SE de Santiago y constituye el depósito PCD supergigante más austral de la cadena Andina conocido hasta la fecha.

El depósito El Teniente se emplaza en la intersección del lineamiento Codegua de rumbo NW (marcado por centros eruptivos relícticos) y la falla de Agua Amarga de rumbo NE, en la zona de falla de El Teniente (Fig. 8).

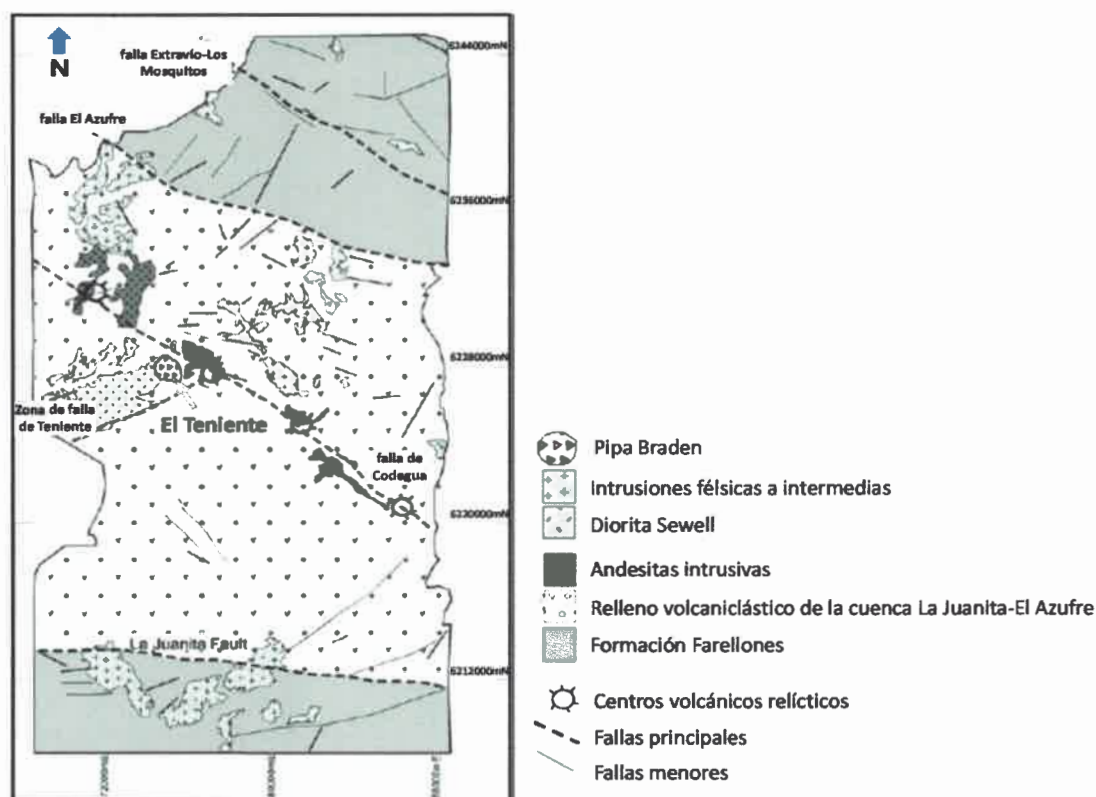


Fig. 8. Geología del distrito El Teniente con la ubicación del depósito El Teniente cercano a la intersección de la Falla de Codegua y la falla Agua Amarga (marcada en línea discontinua en la zona de falla de Teniente). Modificado de Cannell 2004.

En el área de la mina, la roca huésped está principalmente representada por las rocas máficas de la Formación Farellones. La secuencia subvolcánica es de edad Mioceno

Superior y está compuesta por gabros, microdioritas, doleritas con intercalaciones volcanoclásticas, tradicionalmente conocidas como “andesitas de la mina” y actualmente descritas como CMET (Complejo Máfico El Teniente). A lo largo del Adit-71 (ingreso a la mina subterránea), que se extiende por aproximadamente 2,5 km (Fig. 9), se reconocen diferentes unidades intrusivas como parte del CMET que incluyen dioritas de clinopiroxeno, tonalitas y Qz-dioritas de clinopiroxeno y dioritas porfídicas de hornblenda. El Teniente es inusual entre los depósitos tipo pórfido de cobre porque más del 80% de la mineralización se aloja dentro de la caja máfica, es decir fuera de los pórfidos félsicos, y se considera que reacciones redox que involucran al par Fe-S, son en gran parte responsables de esta notable característica (Rabbia et al. 2009; Richards 2013).

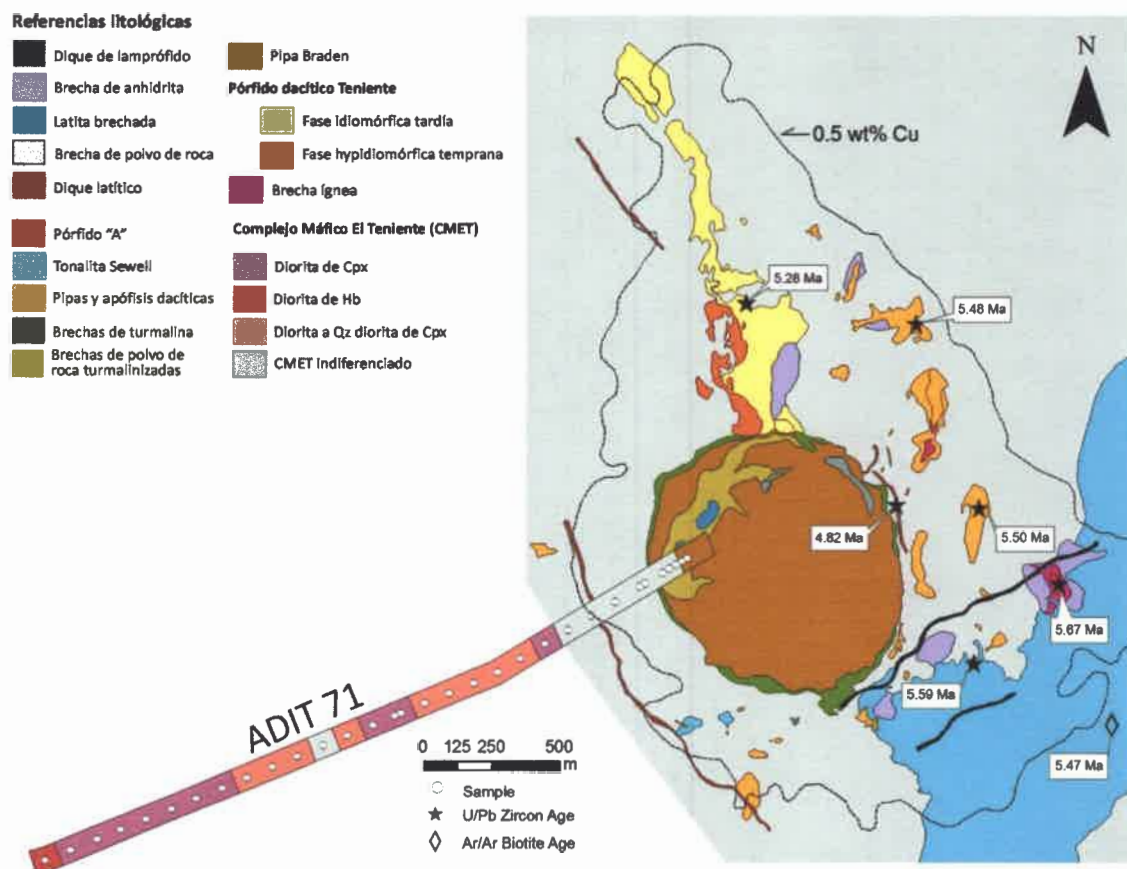


Fig. 9. Planta de El Teniente (nivel 5); modificado de Rabbia, et al. 2012.

1870

1871

1872

1873

1874

1875

1876

1877

1878

1879

1880

1881

1882

El complejo pre-mineralización Sewell está compuesto por una suite de rocas que incluye Qz-dioritas, tonalitas y trondhjemitas (Guzmán 1991; Rabbia et al. 2000; Reich 2001) y se emplaza al sudeste de la zona mineralizada principal (Fig. 9). Pequeños pórfidos félsicos que comúnmente no afloran en la superficie, fueron identificados en profundidad mostrando una variedad de formas que van desde stocks elongados verticalmente, cuerpos con forma de diques, apófisis irregulares, hasta pipas (Camus 1975; Skewes y Arévalo 2000, Rojas 2002, Cannell et al. 2005).

Se reconocen al menos cinco episodios intrusivos de magmas félsicos dentro del depósito, asociados a la mineralización de Cu-Mo (Maksaev et al. 2004). Luego de la intrusión de 7,35 Ma de edad en el sector de la Huifa-La Negra, el magmatismo félsico se expandió hacia el SW dentro del área del depósito de El Teniente. Aquí, la secuencia de eventos magmáticos relacionados con la mineralización metálica puede resumirse como sigue: la actividad magmática más antigua se la considera representada por la presencia de núcleos de circones heredados (6,46 a 6,11 Ma) presentes en las pipas y apófisis ubicadas hacia el E (entre pórfido Teniente y la diorita Sewell). Un segundo pulso magmático (5,67 a 5,48 Ma) está representado por las mencionadas pipas y apófisis. Un tercer pulso magmático está representado por el pórfido dacítico de El Teniente, un cuerpo con forma de dique compuesto. La unidad más joven de ese dique félsico tiene una edad de 5,28 Ma. El cuarto evento intrusivo registrado en el depósito está representado por los diques anulares de dacita (4,82 Ma) que rodean a la pipa Braden. El evento magmático final relacionado con la mineralización está representado por intrusiones menores y diques de pórfidos dacíticos (latitas) (4,58 a 4,46 Ma). Ubicada en el centro del depósito se encuentra una estructura de escape explosivo conocida como la pipa Braden, una enorme diatrema (con un diámetro superior a 1,5 km) o pipa de brecha posiblemente relacionada al emplazamiento de los diques latíticos tardíos (Camus 1975). El último evento intrusivo está representado por diques de lamprófidos (3,8 a 2,9 Ma, Cuadra 1986) que son claramente post-mineralización, aun cuando presentan algo de alteración hidrotermal.

Tipos de vetillas: El gigantesco cuerpo mineralizado (~7 km³) de El Teniente está compuesto por un enrejado o stockwork de vetillas, disseminación y complejos de brechas (Camus 1975; Skewes et al. 2002; Cannell et al. 2005). Un importante aspecto del stockwork es que de los 14 eventos de vetillas reportados en el depósito, con excepción de los dos primeros (etapa pre-mineralización relacionada con la intrusión de la diorita Sewell) y el último evento, conocido como póstumo, todos los demás contienen sulfuros de Cu-Fe (Cannell et al. 2005). La molibdenita está presente en todas las vetillas y brechas con cobre, excepto en una generación de vetillas raras, con bordes sinuosos en intrusivos dacíticos y en dos brechas de tipo *crackle*, una asociada con los contactos del pórfido dacítico y la otra relacionada con la brecha marginal de la pipa Braden (Cannell et al. 2005; Vry et al. 2010). Los últimos tres eventos de mineralización representan un único evento mayor que se extiende de forma continua por ~0,7 Ma asociado a la evolución de la alteración hidrotermal de potásica a cuarzo-sericítica (Klemm et al. 2007).

Mineralización: La mineralización sulfurada, hipógena y de alta ley de Cu-Mo mayoritariamente (más del 80%) hospedada en las rocas de caja máficas (Camus 1975). Los complejos de brechas y enrejado de vetillas están íntimamente relacionados unos con otros (Skewes et al. 2002; Cannell et al. 2005). La estrecha correlación de edades Re-Os en molibdenita y U-Pb en circón y la superposición parcial con edades ⁴⁰Ar-³⁹Ar en biotita y sericita sugieren que este depósito se generó por al menos cinco eventos de mineralización (6,31; 5,60; 5,01 a 4,96; 4,89 a 4,78 y 4,42 Ma) que se extienden por unos 2 Ma y que ocurren inmediatamente después de cada pulso de intrusiones félsicas (Maksaev et al. 2004). Cannell et al. (2005) coinciden con que la vida del sistema hidrotermal de El Teniente es de al menos 1,5 Ma. Los dominios de enrejado de vetillas resultantes de estos eventos de mineralización muestran variados grados de superposición hidrotermal.

Alteración hidrotermal: La evolución hidrotermal de etapas múltiples de este depósito comienza con vetillas tempranas de magnetita y una restringida presencia de vetillas tempranas de turmalina con alteración fílica no asociadas con sulfuros de cobre

(Skewes et al. 2002; Cannell et al. 2005). Este estadio de alteración pre-mineralización se relaciona con la intrusión de la diorita Sewell (Cannell et al. 2005). Los cinco eventos de precipitación de minerales de mena se relacionan con los intrusivos dacíticos más jóvenes. Los tres eventos más tempranos están principalmente relacionados a alteración potásica, el cuarto se vincula con eventos de alteración potásica y cuarzo-sericítica, mientras que el evento de mineralización final parece estar exclusivamente relacionado con alteración cuarzo-sericítica (Maksaev et al. 2004). De acuerdo con Klemm et al. (2007) los últimos tres eventos de mineralización representan un único y extenso evento (~0,7 Ma) relacionado con la evolución de fluidos que generaron alteración potásica hacia fluidos más ácidos responsables de la alteración cuarzo-sericítica.

Geoquímica: El complejo pre-mineralización de Sewell y los intrusivos porfídicos félsicos son de carácter metaluminoso (índice ASI ~1), apariencia leucocrática, tienen composiciones predominantemente intermedias (~60-70 % en peso de SiO₂) y pueden ser clasificados como granitoides de tipo "I" ricos en Na, con una señal geoquímica adakítica (relaciones Sr/Y ~50; La/Yb ~20 -normalizada a condrito- y patrones de REE con forma de "palo de hockey" y con relaciones Eu/Eu* de ~1, para SiO₂ ~60 a 70 % en peso; Rabbia et al. 2001). Las "andesitas de la mina" (CMET) son mayoritariamente basálticas en composición (47-54 % en peso de SiO₂) con una geoquímica de "arco normal" (no-adakítica) (Skewes et al. 2002).

2.1.3. Depósito de Río Blanco-Los Bronces

El depósito Río Blanco-Los Bronces corresponde a un sistema de tipo pórfidos de Cu-Mo, de edad miocena superior-pliocena inferior (6,3 a 4,5 Ma), con recursos superiores a 19.207 Mt para una ley de 0,59 % en peso de Cu y 0,016 % en peso de Mo (más de 55.000 Mt a 0,2 % en peso de Cu). Se encuentra ubicado entre los depósitos de Los Pelambres y El Teniente, específicamente 80 km al noreste de Santiago, camino hacia el paso Los Libertadores, en el límite con Argentina (Lat. -33.152534°; Long. -

the 1990s, the number of people with a diagnosis of schizophrenia has increased in many countries (1).

There is a growing awareness of the need to improve the quality of life of people with schizophrenia. This has led to a focus on the development of psychosocial interventions, which aim to help people with schizophrenia to live more independently and to participate more fully in society (2).

One of the most common psychosocial interventions is cognitive behavioural therapy (CBT). CBT is a form of therapy that helps people to change their thoughts and feelings, and to develop new ways of coping with their problems. CBT has been shown to be effective in helping people with schizophrenia to manage their symptoms and to improve their quality of life (3).

Another common psychosocial intervention is social skills training. Social skills training helps people with schizophrenia to learn and practice the skills that are needed to live independently and to participate in social activities. Social skills training has been shown to be effective in helping people with schizophrenia to improve their social skills and to live more independently (4).

There are many other psychosocial interventions that are being developed and evaluated. These include family therapy, assertive case management, and supported employment. Each of these interventions has the potential to help people with schizophrenia to live more independently and to participate more fully in society (5).

The development of psychosocial interventions is an ongoing process. As our understanding of schizophrenia and its treatment improves, we will continue to develop new and more effective interventions. The goal is to help people with schizophrenia to live more independently and to participate more fully in society (6).

There are many challenges in the development of psychosocial interventions. One of the main challenges is to ensure that the interventions are based on sound evidence. This requires rigorous evaluation of the effectiveness of the interventions (7).

Another challenge is to ensure that the interventions are acceptable to people with schizophrenia and their families. This requires a focus on the needs and preferences of the people who are using the interventions (8).

Despite these challenges, the development of psychosocial interventions is a promising area of research. With continued research and development, we can hope to develop interventions that will help people with schizophrenia to live more independently and to participate more fully in society (9).

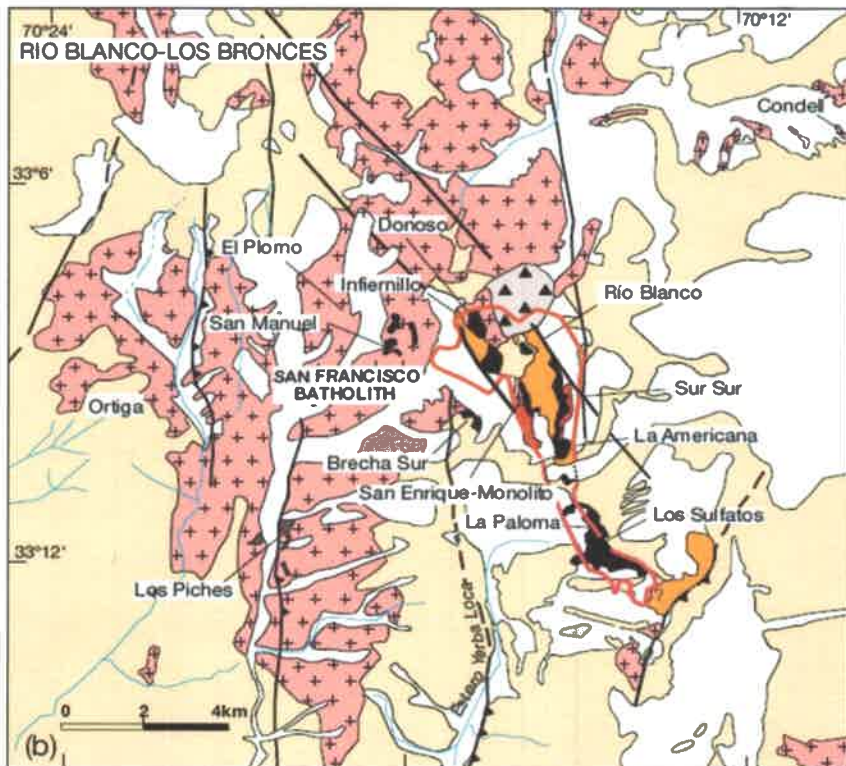
The development of psychosocial interventions is a complex process that requires the input of many different professionals. This includes psychiatrists, psychologists, social workers, and nurses. It is important to ensure that all of these professionals are working together to develop the most effective interventions possible (10).

70.255985°).

El distrito Río Blanco-Los Bronces, es el distrito de cobre más grande del mundo (Serrano et al. 1996, Skewes et al. 2003, Frikken et al. 2005, Irrarrázaval et al. 2010, Toro et al. 2012). Al igual que El Teniente, este depósito se formó durante las etapas finales de evolución de un sistema magmático de larga vida > 10 Ma, que incluye un gran complejo intrusivo premineral (batolito de San Francisco) intruido en rocas de la Formación Farellones. Deckart et al. (2005; 2013) reconocieron que el batolito San Francisco (BSF) incluye tres fases intrusivas principales, emplazadas entre los 12 y 8 Ma, aunque una edad más antigua de U-Pb en circón (14,7 Ma) establecida para una monzodiorita con piroxeno (Jerez 2007; Deckart 2013) indica que el emplazamiento de magmas comenzó durante el Mioceno Medio. La principal área mineralizada de este distrito se distribuye a lo largo de un corredor de 8 km de largo, con orientación N-NO, que comienza en el batolito de San Francisco, y se extiende desde Río Blanco por el noroeste hasta Los Sulfatos en el sureste (Fig. 10).

Aun cuando el BSF consiste de múltiples plutones de variadas composiciones, el depósito se aloja principalmente en solo dos de estas unidades: La Granodiorita Río Blanco (GDRB), en el sector norte, y la Granodiorita Cascada (GDCC) en el sur. Múltiples complejos de brechas magmático-hidrotermales asociados con intrusiones de pórfidos de dioritas cuarcíferas ricas en anfíbol vinculadas a mineralización de tipo PCD, se emplazaron a lo largo de esta estructura durante las etapas finales del batolito de San Francisco, comenzando a 7,7 Ma. La actividad intrusiva terminó con el emplazamiento de intrusiones de pórfido dacítico post mineral a los ~ 5 Ma y de la brecha riolítica postmineral de La Copa a los 4,7 Ma (Skewes et al. 2003; Deckart et al. 2005; 2013; Irrarrázaval et al. 2010; Toro et al. 2012). Los intrusivos pre-mineralización (12 a 8 Ma) del BSF fueron posteriormente intruidos (7,7 y 4,7 Ma) por componentes subvolcánicos, volumétricamente minoritarios, del mismo batolito (Deckart et al. 2013). Estos intrusivos incluyen el Pórfido Cuarzo Monzonítico (PQM) de 7,7; 6,1 y 5,7 Ma; el Pórfido Feldespático (PF) de 5,8 y 5,2 Ma; el Pórfido Don Luis (PDL) de 5,2 a 5,0 Ma; el plug dacítico (CHDAC) de 4,92 Ma y el plug riolítico de La Copa (CHRIOL) de 4,69

Ma. Dos tipos principales de brechas se desarrollaron en el depósito, la brecha magmática Río Blanco (RBMB) y la brecha de turmalina Sur-Sur (BTSS). Estos cuerpos de brecha son pequeños en planta, cubriendo solo hasta ~500 m². El cuerpo de brechas más grande ocurre donde varios cuerpos de brechas menores confluyen, para formar un área brechada mayor de unos 3 km². Los cuerpos de brecha en el depósito se extienden hasta profundidades superiores a 1200 m bajo la actual superficie.










-  Complejo de brechas riolíticas La Copa (4Ma)
-  Brechas magmáticas-hidrotermales)
-  Intrusiones de pórfidos dacíticos (5 Ma)
-  Intrusiones de pórfidos cuarzo dioríticos (~7 Ma)
-  Batolito San Francisco (14?-8 Ma)
-  Rocas volcánicas de la Fm. Farellones (Mioceno)
-  > 0,5 % Cu

Fig. 10. Mapa geológico del distrito Río Blanco-Los Bronces. Tomado y modificado de Mpodozis y Cornejo (2012).

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHILOSOPHY DEPARTMENT

1100 EAST 58TH STREET

CHICAGO, ILLINOIS 60637

TEL: (773) 936-3300

FAX: (773) 936-3300

WWW.PHIL.DEMO.EDU

WWW.PHIL.DEMO.EDU

WWW.PHIL.DEMO.EDU

WWW.PHIL.DEMO.EDU

WWW.PHIL.DEMO.EDU

WWW.PHIL.DEMO.EDU

WWW.PHIL.DEMO.EDU

WWW.PHIL.DEMO.EDU

WWW.PHIL.DEMO.EDU

WWW.PHIL.DEMO.EDU

WWW.PHIL.DEMO.EDU

Tipos de vetillas: Nueve estadios de vetillas, brechas y emplazamientos de pórfidos son reconocidos en los sectores de Rio Blanco y Sur-Sur del depósito. Estas etapas son: 1) alteración magnetita-actinolita, 2) stockwork de vetillas con alteración potásica, 3) intrusión de los complejos de brechas RBMB y BTSS; 4) intrusión de PF; 5) stockwork de vetillas con alteración potásica; 6) intrusión de PQM y PDL; 7) stockwork de vetillas con molibdenita; 8) stockwork de vetillas con calcopirita; y 9) evento de vetillas tipo D. Intrusiones estériles de dacita y riolita cortan el complejo mineralizado.

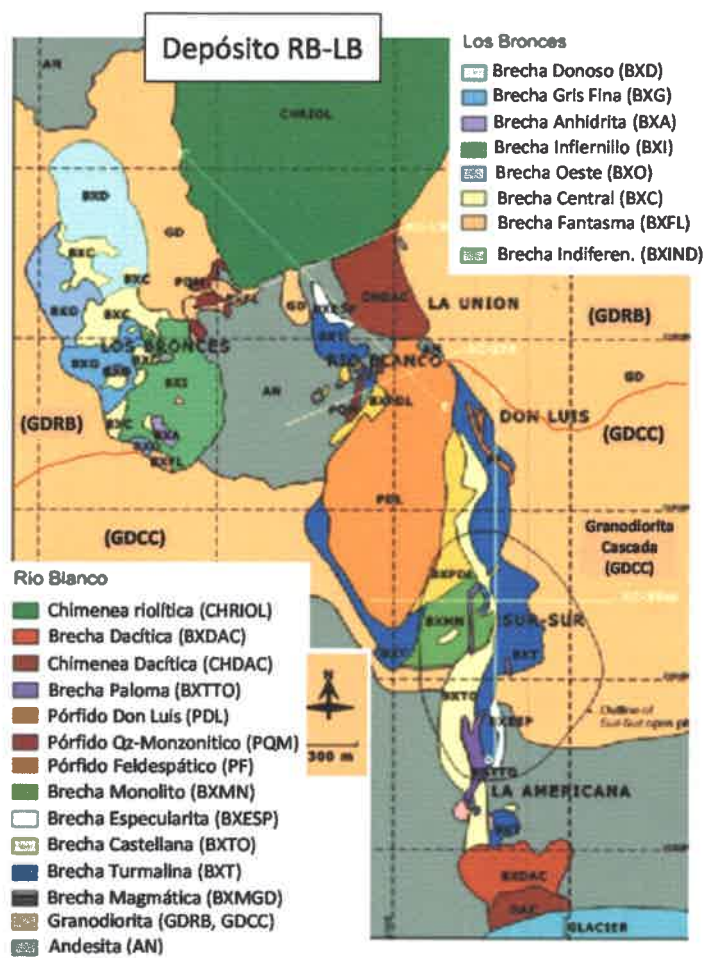


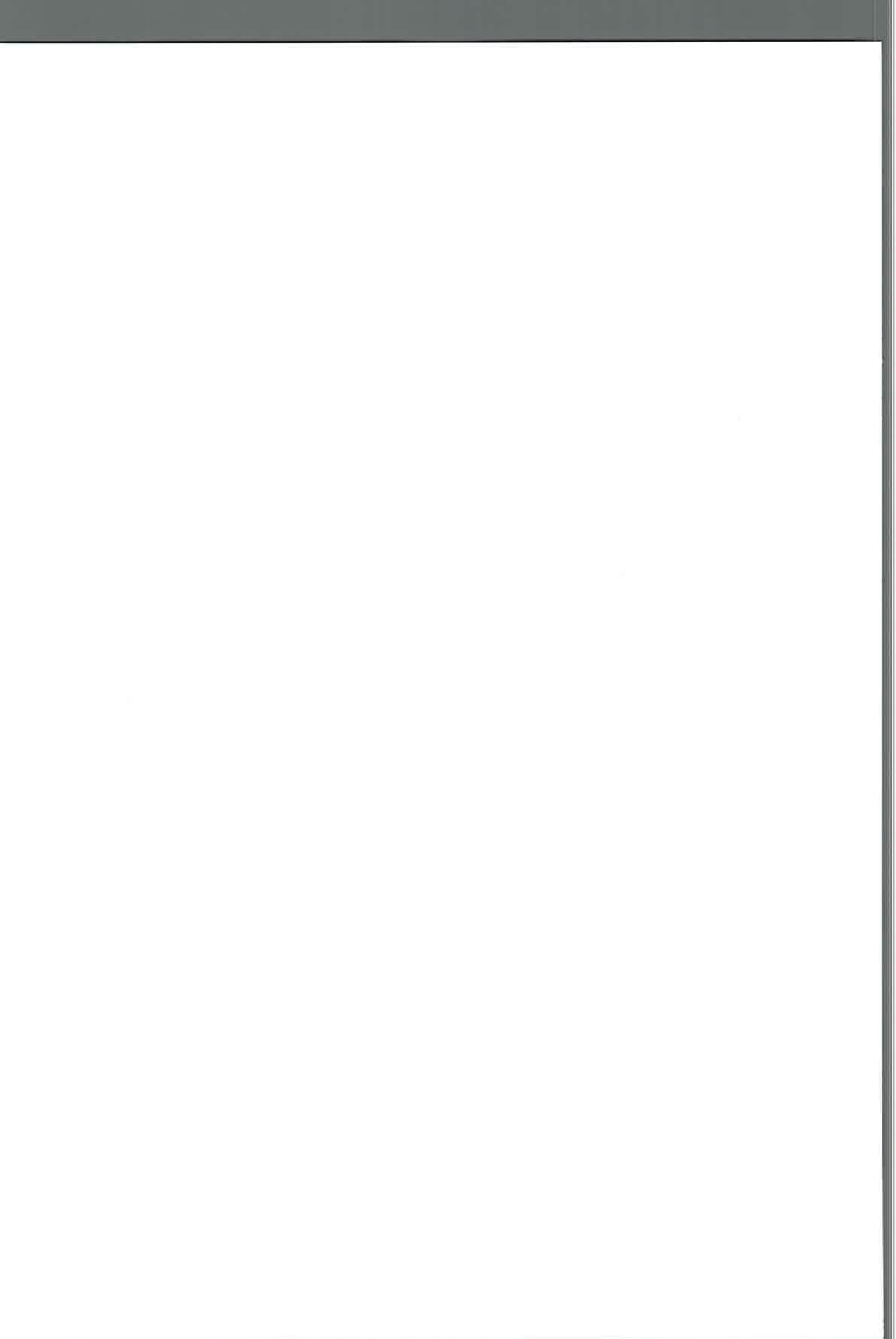
Fig. 11. Geología del depósito Rio Blanco–Los Bronces; modificado de Rabbia et al. 2012.

Mineralización: El complejo félsico subvolcánico está íntimamente asociado con la mineralización de Cu-Mo, datada entre 6,3 y 4,5 Ma (edades Re-Os), presente en la mina. El grueso de la mineralización está alojada en los complejos de brechas

magmáticas de Río Blanco (RBMB) y de turmalina Sur-Sur (SSTB). La mayor parte de la mineralización de cobre controlada por la calcopirita está espacialmente asociada a la brecha magmática (etapa 3) y la alteración biotítica en los sectores Río Blanco y Don Luis, y con las brechas hidrotermales de turmalina (etapa 3) y alteración cuarzo-sericita en el sector Sur Sur.

Alteración hidrotermal: En el *cluster* de Río Blanco Los Bronces, la alteración potásica se restringe al área de la mina RB-LB y al recientemente descubierto depósito de los Sulfatos, ubicado a unos 8 km al SE (Irarrázaval et al. 2010; Fig. 10). Un halo de alteración cuarzo-sericítico moderadamente desarrollado se extiende hasta 1 km alrededor de la mina RB-LB. Una zona transicional con alteración cuarzo-sericita y propilítica envuelven el halo anterior. Finalmente, la alteración propilítica puede ser reconocida hasta unos 5 km desde el centro mineralizado de RB-LB. Un cambio entre alteración potásica y fílica define el contacto entre los complejos de brechas de RBMB y BTSS. La brecha hidrotermal de turmalina yace hacia afuera de la brecha magmática, principalmente en el sector Sur-Sur. Hay un contacto gradacional de unos 100m entre el nivel biotítico profundo (raíz del complejo de brecha) y el de turmalina más superficial en el sector Sur-Sur. La secuencia de relleno (cemento) es similar en ambos complejos de brechas, involucrando la precipitación de biotita y/o turmalina en el borde de los clastos, seguido por sulfatos (anhidrita) y óxidos (especularita) y finalmente por calcopirita y magnetita. Existe una zonación espacial del cemento de las brechas RBMB y BTSS. La zonación de biotita y turmalina coincide con la alteración potásica y fílica respectivamente. Hacia afuera de este núcleo mineralizado, aparecen asociaciones propilíticas dominadas por clorita y con relleno en la brecha de pirita y specularita.

Geoquímica: La geoquímica tanto de las fases tardías del BSF como la de los cuerpos de pórfidos, muestran la señal adakítica característica (Möller et al. 2003) observada en la mayoría de los pórfidos de cobre con mineralización económica.



Capítulo 3: Cristaloquímica de la apatita

3.1 Generalidades

La apatita es un mineral accesorio común, que puede encontrarse en rocas ígneas (Piccoli y Candela 2002), sedimentarias (Knudsen y Gunter 2002) y metamórficas (Spear y Pyle 2002), e incluso puede precipitar a partir de soluciones hidrotermales (Rakovan y Reeder 1994). El término apatita es un nombre genérico introducido por primera vez en la literatura mineralógica por Werner (1786; en Pasero et al. 2010) para describir fosfatos de calcio con una fórmula simplificada $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$). Desde el siglo XIX han sido denominados fluorapatita, cloroapatita e hidroxiapatita, dependiendo del anión dominante. Por encima de los 500°C , estos tres miembros extremos forman una solución sólida ideal (Tacker y Stormer 1989), y su composición puede ser expresada como $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$.

En las rocas ígneas (tanto ácidas como básicas), su presencia se debe tanto a su baja solubilidad en fundidos silicáticos como a la limitada capacidad que tienen los minerales formadores de roca de aceptar en su estructura la cantidad de fósforo presente en la mayoría de los magmas (Piccoli y Candela 2002).

Si bien es un mineral accesorio en las rocas ígneas (su abundancia puede llegar hasta un 5 % en volumen, aunque los contenidos usuales varían entre el 0,1 y el 1%; Chang, et al. 1998), su relevancia reside en el hecho de que su estructura tiene una alta tolerancia para aceptar un gran número de elementos minoritarios y traza geoquímicamente significativos, como por ejemplo Sr, U, REE, Y, S, Na, As, entre otros. Los coeficientes de partición apatita/fundido para algunos de estos elementos es típicamente > 1 (Watson y Green 1981; Sawka 1988; Prowatke y Klemme 2006), convirtiendo a la apatita en una fase más sensible que los minerales formadores de roca, a cambios sutiles en la concentración de dichos elementos en el fundido silicático (Bea

et al. 1994; Boudreau et al. 1986; Gromet y Silver 1983). Por otra parte, la baja velocidad de difusión química intracristalina de elementos traza geoquímicamente relevantes como S, REE, Na, Si, en la estructura de la apatita (Watson et al. 1985; Cherniak 2000), le confiere a este mineral el potencial de preservar gradientes químicos (zonación composicional), y por lo tanto, la capacidad de registrar información detallada sobre la historia de evolución química de los fundidos a partir de los cuales cristaliza (Dempster et al. 2003).

La apatita magmática es también un buen indicador de las fugacidades de los volátiles en general, y de los halógenos en particular, porque la solución sólida entre los miembros extremos (ClAp, OHAp y FAp), es ideal a altas temperaturas (>500 °C) y no se reequilibra fácilmente a bajas temperaturas (Korzinskiy 1982; Tacker y Stormer 1989). Debido a que en la mayoría de los sistemas magmáticos félsicos metaluminosos la apatita comienza a cristalizar temprano y lo hace en un amplio rango de temperatura (Piccoli y Candela 2002), ésta puede registrar una parte importante de la historia de evolución de los volátiles en estos sistemas (Piccoli y Candela 1994; Piccoli et al. 1999; Streck y Dilles 1998; Parat et al. 2011; Van Hoose et al. 2013), incluyendo la etapa magmática pre-desvolatilización, de crucial importancia para evaluar, por ejemplo, el potencial mineralizante de un magma (rico *versus* pobre en H₂O, SO₃ y Cl).

La variación química que presentan las apatitas puede expresarse, entonces, en la siguiente fórmula general: M₁₀(ZO₄)₆X₂ (Pan y Fleet 2002), en donde el **sitio M**, con coordinación VII y IX, es ocupado principalmente por Ca²⁺, pero puede acomodar, además, cationes grandes como el Sr²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, REE⁺³, Y⁺³, U⁺⁴, Mg⁺², Mn⁺², Fe⁺², Cd⁺², Na⁺. El **sitio Z**, con coordinación IV (forma tetraedros), está ocupado principalmente por el P⁺⁵ (como PO₄⁻³), y sólo puede acomodar cationes pequeños altamente cargados como por ejemplo Si⁺⁴, S⁺⁶, As⁺⁵, V⁺⁵. Finalmente el **sitio X** es, en general, ocupado tanto por los halógenos (principalmente F⁻ y Cl⁻) como así también, por OH⁻.

3.2 Estructura cristalina

En términos generales, las apatitas tienen una estructura cristalina hexagonal (grupo espacial $P6_3/m$)¹, formada esencialmente por tres poliedros de cationes y un sitio aniónico. A continuación se describen los componentes básicos de la estructura de la apatita, haciendo especial hincapié en el sitio X correspondiente a los aniones (Cl, F, OH), por la relevancia que éstos tienen en el estudio desarrollado en esta Tesis. Para mayor detalle acerca de la estructura de la apatita se sugiere consultar la revisión realizada por Hughes y Rakovan (2002).

Tetraedro PO_4 : el P ocurre en las apatitas en coordinación tetraédrica. Característico de este tipo de poliedros rígidos, es invariante para los tres miembros extremos de la familia de las apatitas (FAp, CAp, OHAp). Estos tetraedros se disponen formando un empaquetamiento hexagonal que deja intersticios octaédricos formando canales paralelos al eje hexagonal c (Elliot et al. 2002).

Poliedro Ca_{10} : Los 10 átomos de Ca presentes en la celda unidad se ubican en dos poliedros diferentes: Ca1 y Ca2. En el Ca1, el catión central se coordina con 9 átomos de oxígeno y no se ve afectado por las sustituciones de F, Cl y OH que ocurran en el sitio aniónico X.

Poliedro Ca_{206X} : En este poliedro, el catión central (mayoritariamente Ca) no solo se coordina con 6 oxígenos de los tetraedros, sino que además lo hace con la columna de

¹ La hidroxiapatita y la cloroapatita son monoclinicas a temperatura y presión ambiente (Mackie et al. 1972; Elliot et al. 1973). La transición de monoclinica a hexagonal ocurre a 211.5°C para la hidroxiapatita (van Rees et al. 1973, y alrededor de 350°C para la cloroapatita (Bauer y Klee 1993).



los aniones (X). Por esta razón, los mayores cambios estructurales en respuesta a los intercambios que se dan en la columna de los aniones, se dan en este poliedro, siendo el cloro el anión que, por su tamaño, produce el mayor efecto (Hughes et al. 1990).

Sitio aniónico X: en las apatitas naturales, este sitio está dominado por tres aniones: flúor (F), cloro (Cl) y oxidrilo (OH). Los cationes Ca2 que se coordinan con los aniones, forman triángulos especulares a dos niveles distintos en la estructura ($z = \frac{1}{4}$ y $z = \frac{3}{4}$; Fig.12).

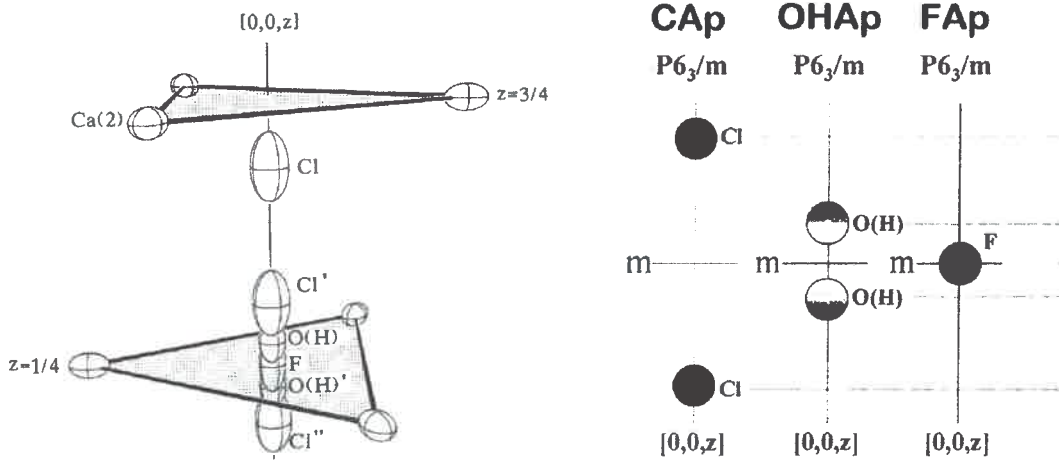


Fig. 12. Ubicación de los aniones en la estructura de la apatita. Planos definidos por los triángulos especulares formados por Ca2. El tamaño del F permite que este anión se aloje en el mismo plano que los Ca2. Los mayores tamaños del OH y del Cl impiden que se puedan alojar en el mismo plano y por lo tanto estos aniones se alojan por encima y por debajo de dichos planos. Mientras mayor es el anión, mayor es la distancia del anión al plano ($0,35\text{Å}$ para el OH, y $1,2\text{Å}$, para el Cl) (Hughes et al. 1990).

Cada uno de los Ca presentes en los vértices de cada triángulo, están enlazados con el anión central en la columna paralela al eje c. El F, que es el anión más pequeño de los tres, se encuentra en el centro de los triángulos definidos por los Ca2, a la misma altura planar que éstos. El OH y el Cl son demasiado grandes como para ajustarse al espacio dejado por los Ca2, por lo que se ubican en una posición desplazada hacia arriba o hacia

abajo del plano de los átomos de Ca2 ($\pm 0,35 \text{ \AA}$ y $\pm 1,2 \text{ \AA}$ para el OH y el Cl respectivamente), produciendo una modificación de la estructura (Hughes et al. 1989). A temperaturas magmáticas, estas diferencias de tamaño son admitidas y la estructura de las ClAp e OHAp se mantiene como hexagonal. Sin embargo, a temperaturas $< 350^\circ\text{C}$ las ClAp y las OHAp adquieren una simetría monoclinica de tipo $P2_1/b$ (Bauer y Klee 1993).

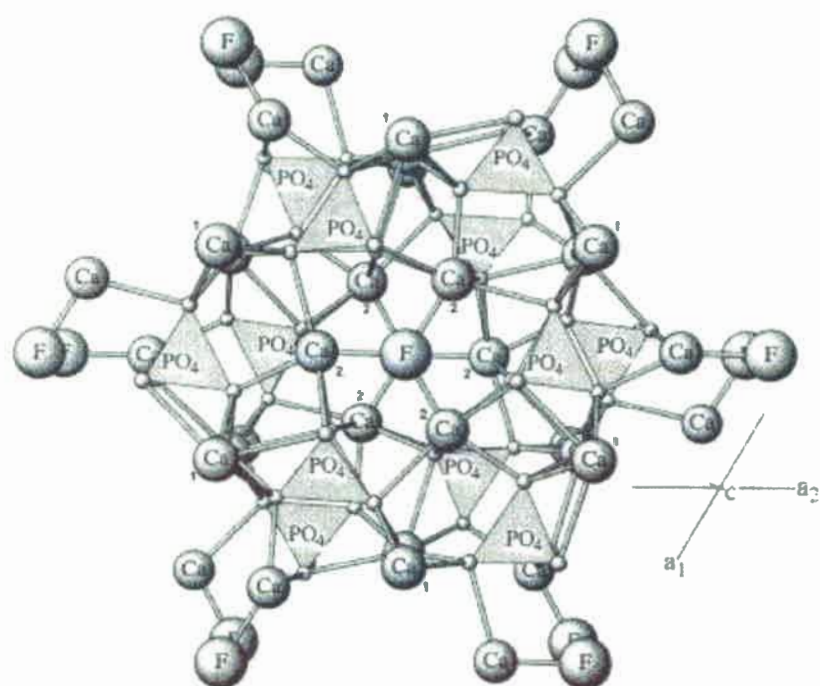


Fig. 131. Estructura cristalina de la fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). El F puede ser parcialmente reemplazado por Cl y/o OH, en su misma posición estructural. Imagen tomada de

http://serc.carleton.edu/images/NAGTworkshops/health04/CatherineS_ice.jpg.

Las apatitas naturales de composición $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl},\text{OH})_2]$ presentan grandes variaciones en sus contenidos de F, Cl y OH. Los miembros puros son poco comunes en la naturaleza, pero las composiciones binarias y ternarias son comunes en distintos tipos de roca (Hughes et al. 1989). Los cambios inducidos por las diferencias en la columna de los aniones, se propagan por toda la estructura cristalina; en los tetraedros

y en los poliedros de coordinación 9 (los sitios Ca1) los efectos son menores en tanto que en el poliedro de coordinación 7 éstos son significativos (Hughes et al. 1989).

3.3 Mecanismos de sustitución

Las sustituciones que permiten explicar el ingreso de los distintos elementos a la estructura de la apatita son: 1) sustituciones simples, que involucran un solo sitio estructural (M, Z o X); 2) sustituciones acopladas, que involucran uno o dos sitios estructurales.

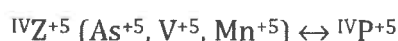
3.3.1. Sustituciones simples:

3.3.1.1. Sustituciones que involucran sólo el sitio M: Los principales cationes que participan en las sustituciones simples del Ca^{+2} en el sitio M, son cationes divalentes como Mn^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} y Fe^{+2} . El Mn^{+2} ocupa ambos sitios de la posición M pero muestra preferencia por el sitio Ca1, de coordinación IX; el Sr muestra una fuerte preferencia por la posición Ca2, de coordinación VII (Hughes et al. 1991a), el Fe^{+2} , por Ca2 (Hughes et al. 1993) y el Mg^{+2} por Ca1 (Ito 1968).

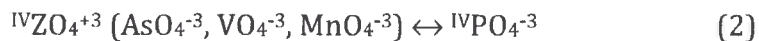
La ecuación que describe esta sustitución es la siguiente:



3.3.1.2. Sustituciones que involucran sólo el sitio Z: Este tipo de sustituciones se producen cuando los cationes que reemplazan al P^{+5} tienen la misma carga que éste, por ejemplo As^{+5} , V^{+5} , Mn^{+5} . En realidad la sustitución se produce en forma de grupos aniónicos trivalentes, de tipo PO_4^{-3} , AsO_4^{-3} ; VO_4^{-3} , MnO_4^{-3} (Pan y Fleet 2002). La ecuación que describe este tipo de sustitución sería:



6



3.3.1.3. Sustituciones que involucran sólo el sitio X: en las apatitas naturales, el sitio X está dominado por los aniones monovalentes Cl⁻, F⁻ y OH⁻. Es interesante notar que a diferencia de lo que ocurre con otros minerales ígneos portadores de volátiles como los anfíboles y biotitas, la ocupación del sitio X (F, Cl, OH) en la apatita es independiente de los restantes sitios de su estructura. En los minerales ferromagnesianos (anfíboles y biotitas) los contenidos de F y Cl muestran una fuerte dependencia del componente flogopítico ($X_{\text{phl}} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$) de los cationes octaédricos (Loferski y Ayuso 1995), por lo que su concentración no necesariamente refleja la actividad del Cl y el F en los volátiles magmáticos (Volfinger et al. 1985).

3.3.2. Sustituciones acopladas:

3.3.2.1. Sustituciones acopladas en el sitio M: En las apatitas naturales este sitio puede alojar, entre otros elementos, a las REE⁺³ (+ Y⁺³). La sustitución de Ca⁺² por REE⁺³ requiere de un catión adicional para mantener el balance de cargas. La sustitución acoplada que sólo involucra el sitio M es:



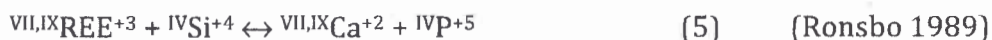
Si bien las REE comparten características similares entre sí, las pequeñas diferencias que existen entre sus radios iónicos y configuraciones electrónicas pueden generar pronunciadas variaciones en su comportamiento geoquímico (Cherniak 2000). Los estudios realizados en apatitas experimentales y naturales indican que el comportamiento de las REE entre la FAp, la OHAp y la ClAp está directa o indirectamente relacionado con los mecanismos de sustitución y con el acomodo espacial (Fleet et al. 2000). Así, por ejemplo, la sustitución de REE⁺³ por Ca⁺² en las ClAp es balanceada por el ingreso de Na⁺; en la OHAp por Si⁺⁴ y en la FAp por la combinación

de Na⁺ y Si⁴⁺. En cuanto a la distribución de las REE en los sitios estructurales se ha demostrado que si bien las REE en general ocupan ambas posiciones del sitio M (Ca1 y Ca2), las LREE prefieren el sitio Ca2 (coordinación VII) en las FAp y OHAp (Hughes et al. 1991; Fleet et al. 2000b), en tanto que en las ClAp, las LREE prefieren el sitio Ca1 (coordinación IX) (Fleet et al. 2000b).

3.3.2.2. Sustituciones acopladas en el sitio Z: El azufre (S⁶⁺), por ejemplo, ingresa a la apatita en reemplazo del P⁵⁺ en la posición tetraédrica. Al igual que en el caso de las tierras raras esta sustitución requiere de otro catión para mantener el balance de cargas. Cuando esta sustitución involucra un solo sitio estructural, en este caso el tetraédrico, la reacción que describe este mecanismo de sustitución es la siguiente:



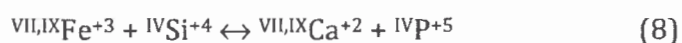
3.3.2.3. Sustituciones acopladas involucrando sitios M y Z: Este tipo de sustituciones permiten también la incorporación a la apatita de las REE⁺³ y del S⁶⁺, en los sitios M y Z respectivamente. Para mantener el balance de cargas estos elementos deben combinarse con otros, de la siguiente manera:



En términos generales, los elementos traza involucrados en sustituciones acopladas en más de una posición estructural (Ej.: ${}^{\text{VII-IX}}\text{REE}^{+3} + {}^{\text{IV}}\text{Si}^{+4} \leftrightarrow {}^{\text{VII-IX}}\text{Ca}^{+2} + {}^{\text{IV}}\text{P}^{+5}$) son más estables, con velocidades de difusión más bajas, y por lo tanto, preservan mejor la zonación magmática original (Tepper y Kuehner 1999). En contraposición, aquellos

elementos que participan en sustituciones simples presentan una mayor velocidad de difusión, y por lo tanto, son más susceptibles a reequilibrarse (Tepper y Kuehner 1999; Cherniak 2002).

Otro aspecto a ser considerado en la evaluación de los mecanismos de sustitución es el hecho de que algunos de los elementos mencionados pueden presentarse en distintos estados de oxidación, Ej.: Eu^{+2} , Eu^{+3} , Ce^{+3} , Ce^{+4} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , lo que podría modificar la velocidad de intercambio simplemente por el hecho de que todo o parte su contenido podría estar formando parte de más de un mecanismo de sustitución. Por ejemplo, si se asume que todo el Fe se encuentra presente como Fe^{+2} , el mecanismo de intercambio sería el de sustitución simple (ecuación (1)). Por el contrario, si todo el Fe se encuentra como Fe^{+3} , la sustitución sería de tipo acoplada, involucrando uno o dos sitios estructurales:



En consecuencia, el Fe^{+2} debería mostrar mayor movilidad potencial que el Fe^{+3} . Si el Fe se encuentra en ambos estados de oxidación, se daría un caso intermedio en cuanto a movilidad.

Finalmente, es probable que el Fe^{+3} sea demasiado pequeño (radio iónico (VI) $0,6\text{\AA}$) para poder ser alojado en un sitio de coordinación VII o IX. Un mecanismo de sustitución alternativo, podría ser:



En donde M^{+4} podría ser Th^{+4} o U^{+4} .

Capítulo 4: Estabilidad de la apatita

4.1. Introducción

Para que la química mineral de las apatitas magmáticas pueda entregar información sobre la evolución de los volátiles en el magma a partir del cual cristalizaron, se debe tener la certeza de que sus composiciones magmáticas originales hayan sido preservadas. Por esta razón, previo a la selección y análisis de los granos a estudiar con este fin, es necesario evaluar la estabilidad de las apatitas magmáticas bajo condiciones hidrotermales *sensu lato*, entendiéndose como tales, aquellas condiciones en las que se produce una interacción apatita/fluido, en contraposición con la interacción apatita/fundido±fluido¹, propia de los sistemas magmáticos. El objetivo de este capítulo es identificar los efectos que la alteración hidrotermal puede producir en las composiciones primarias de las apatitas, para poder identificar y descartar con certeza aquellos granos que no preserven sus composiciones magmáticas originales.

4.2. Estabilidad de la apatita

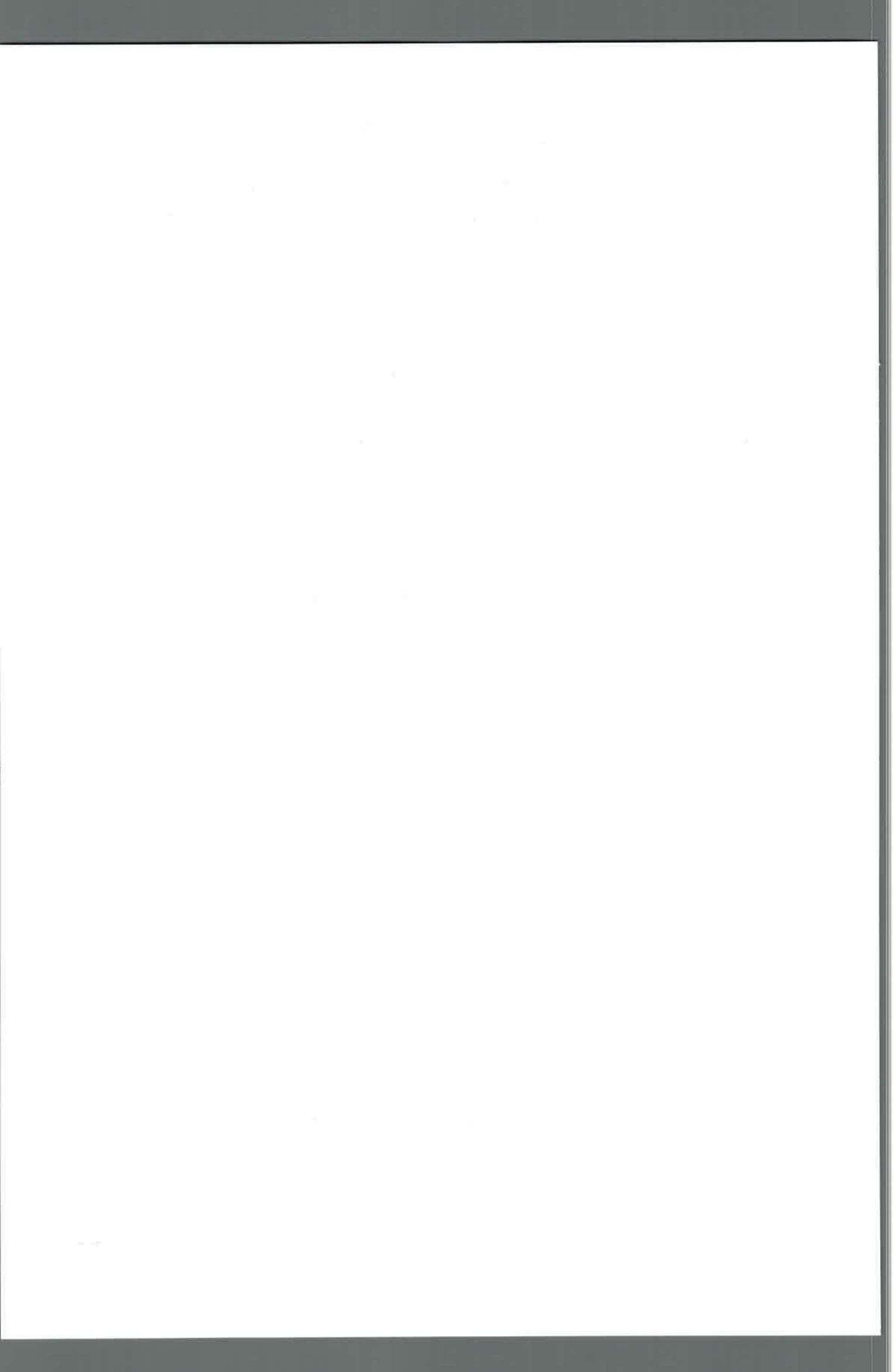
La potencialidad que tienen las apatitas magmáticas para preservar información química tanto petrogenética como sobre los componentes volátiles de su ambiente de formación, es ampliamente reconocida (ej. Roegge et al. 1974; Williams y Cesbron 1977; Boudreau et al. 1986; Imai et al. 1996; Streck y Dilles 1998; Sha y Chappell 1999; Tepper y Kuehner 1999; Belousova et al. 2001; Broska et al. 2004; Cao et al. 2012; Van

¹ El término *fundido* se lo usa como sinónimo de *fundido silicático*, mientras que el de *fluido*, como sinónimo de una fase volátil (*fluido acuoso de salinidad variable*).

Hoose et al. 2013; Webster y Piccoli 2015; Pan et al. 2016, entre otros). Sin embargo, no se han encontrado estudios específicos sobre la estabilidad de la apatita en ambientes corticales someros afectados por alteración hidrotermal vinculada a la formación de pórfidos de cobre. La mayoría de los estudios existentes sobre la estabilidad y cinética de disolución de las apatitas se ha concentrado fundamentalmente en el área de la salud humana (White y Nancollas 1977; Chin y Nancollas 1991; Elliott et al. 2005). Los estudios bajo condiciones geológicamente relevantes son comparativamente escasos y principalmente realizados bajo condiciones de presión y temperatura ambiente, ya sea por su aplicación en el área agronómica (por su uso como fertilizantes o en la remediación de suelos o aguas contaminadas con metales (Becker 1989; Oelkers et al. 2004; Harouiya et al. 2007; Chairat et al. 2007; Thng et al. 2007), o también, en el área de tratamiento y almacenamiento de residuos nucleares (Boyer et al. 1998; Chairat et al. 2004). Los estudios realizados bajo condiciones de alta presión y temperatura (10-30 Kb; 700-1200°C) son aún más escasos. Algunos fueron realizados con la finalidad de evaluar la capacidad de los fluidos supercríticos de disolver, bajo esas condiciones, minerales accesorios (entre ellos la apatita) en cantidades suficientes como para constituir un agente efectivo de transporte de los elementos traza de interés petrogenético que estos minerales controlan (Ayers y Watson 1991, 1993; Antignano y Manning 2008); mientras que otros estuvieron orientados a establecer las condiciones bajo las cuales las apatitas pueden preservar sus contenidos originales de halógenos (Brenan 1993; 1994).

El común denominador en todos estos estudios es la conclusión de que los fosfatos en general, y las apatitas en particular², tienen una solubilidad muy baja en agua pura, como lo demuestran las constantes de producto de solubilidad (K_{ps}) de las

² Esencialmente la fluorapatita (FAP) que es la variedad geológicamente más abundante, pero también la hidroxilapatita (OHAp) y la cloroapatita (ClAp)



correspondientes reacciones de solubilidad que se muestran a continuación. Para la OHAp, por ejemplo, la reacción de solubilidad puede ser escrita de la siguiente manera:



con un $K_{ps} = 10^{-114}$ (K_{ps} es la constante del producto de solubilidad en condiciones estándares (1 atm y 25 °C)).

En el caso de la FAp, la ecuación es la siguiente:



con un $K_{ps} = 10^{-118}$.

Los valores de los K_{ps} reflejan la baja solubilidad en agua de estos miembros extremos, y a su vez muestran que la FAp es algo menos soluble que la OHAp. La diferencia entre estas constantes coincide con la estabilidad relativa de los miembros extremos de la apatita determinada a partir de parámetros termodinámicos (Jemal 2004). Según este autor, el orden resultante de estabilidad decreciente, es el siguiente:



Por otra parte, los estudios mencionados coinciden también en que, independientemente de las condiciones de presión y/o temperatura y/o composición de fluidos, el mayor control de la solubilidad de las apatitas lo ejerce el pH del medio, siendo mayor su solubilidad a pH ácidos (Ayers y Watson 1991; Chaïrat et al. 2007). El efecto del pH del medio se puede comprender debido a que las ecuaciones de solubilidad se ven afectadas, a su vez, por la asociación entre el ión PO_4^{-3} y el H^+ para formar HPO_4^- , H_2PO_4^- y H_3PO_4 , por lo que una alta actividad de H^+ en el medio (bajo pH) tendería a desplazar las ecuaciones (1) y (2) hacia la derecha, explicando la mayor solubilidad de las apatitas bajo condiciones ácidas. A modo de ejemplo, la solubilidad

de la FAp se incrementa más de 80 veces al variar el pH desde 7 hasta 4, a 25°C (McCann 1968). Por el contrario, las tasas de disolución de las apatitas disminuyen con el incremento del pH al punto que no es posible medirlas a pH mayores a 8.5 debido a que las concentraciones en solución son tan bajas que se encuentran por debajo del límite de detección de las técnicas que se utilizan para su cuantificación (Guidry y Mackenzie 2003).

Finalmente, aunque con un impacto mucho menor comparado con el del pH, los estudios sobre la estabilidad de la apatita han demostrado que a bajas temperaturas (< 50°C), este mineral muestra una solubilidad retrógrada, es decir, mayor solubilidad a menor temperatura (Guidry y Mackenzie 2003). A altas temperaturas, la relación entre la temperatura y la solubilidad es menos sistemática. Ayers y Watson (1991) observaron que la solubilidad aumentaba entre 800 y 1100°C, pero que disminuía a los 1200°C, mientras que Antignano y Manning (2008) encontraron una relación directa entre solubilidad y temperatura, entre 700 y 900°C. No se han encontrado estudios experimentales específicos de solubilidad de apatita para el rango de temperatura y presión de interés (~200-700°C; 0.5-3 Kb) en el que ocurren la mayoría de los procesos hidrotermales que dan lugar a los depósitos de tipo pórfido de cobre.

4.3. Apatitas hidrotermales en sistemas porfíricos

Evidencias de disolución, transporte y depositación de apatitas han sido observadas en condiciones geológicas de metamorfismo de alta presión y temperatura, por ejemplo en eclogitas en zonas de subducción, en las que las apatitas se encuentran tanto en vetillas como en forma de cristales hijos en inclusiones fluidas (Barnicoat 1988; Selverstone et al. 1992; Philippot y Selverstone 1991; entre otros).

En los ambientes de pórfidos de cobre, también existen evidencias de disolución de las apatitas. Por ejemplo, Williams y Cesbron (1977) observaron en los depósitos de Cananea (Sonora, USA) y Dos Pobres (Arizona, USA), un patrón de alternancia de zonas empobrecidas y enriquecidas en apatita que se extiende desde las cercanías del núcleo

del pórfido hasta la zona clorita-epidoto, a distancias de 600-900 m de éste. Las zonas enriquecidas se distinguen por presentar apatitas redepositadas que se caracterizan por presentar formas ameboidales y abundantes inclusiones sólidas y fluidas. Estos autores observaron también la presencia de apatitas en vetillas, que pueden ser encontradas a distancias de más de 1,5 km del pórfido, en chimeneas de brechas, donde las apatitas pueden presentarse como cristales grandes, e incluso en el ambiente supérgeno, en el que las apatitas son invariablemente monoclinicas, y son carbonato-apatitas ricas en OH⁻.

Por lo tanto, y considerando que de acuerdo a lo expuesto en el punto 4.2., la solubilidad de las apatitas es en general baja y fuertemente dependiente del pH del medio, existirían al menos tres escenarios favorables para solubilizar significativamente este mineral en ambientes vinculados a los depósitos de tipo pórfido de cobre. Una posibilidad es en los ambientes de lixiviación vinculados con depósitos de enriquecimiento supérgeno, con sus eventuales depósitos exóticos asociados. En este ambiente, las condiciones de acidez generadas por la oxidación de la pirita disuelve las apatitas, aportando fósforo a las soluciones en forma de HPO₄⁻, para luego precipitar en forma de fosfatos como por ejemplo los de cobre (libetenita, pseudomalaquita, sampleita, turquesa, cornetita), generalmente en las cercanías de las zonas lixiviadas (Münchmeyer 1996; Chavez Jr. 2000; Crane et al. 2001); esto implica una movilidad relativa baja del fósforo. Una segunda opción, sería en las zonas de alteración argílica y/o argílica avanzada de depósitos epitermales que se superponen a depósitos de pórfidos (*telescoping*; Muntean y Einaudi 2001) en las que prevalecen condiciones de bajo pH (Fig. 14). Un tercer escenario, directamente vinculado al ambiente de pórfidos (hipógeno), sería el de las zonas de alteración fílica, en particular la cuarzo-sericita-pirita, que ocurren en rangos de pH similares a los de la alteración argílica pero a temperaturas superiores (>200-250°C; Corbett y Leach 1998) y se caracteriza, en casos avanzados, por la completa destrucción de la textura original de la roca afectada. Las condiciones de acidez moderada a neutra que dominan las otras zonas hipógenas (alteración potásica, calcosódica y propilítica) no permiten la solubilización completa de las apatitas en los fluidos hidrotermales.

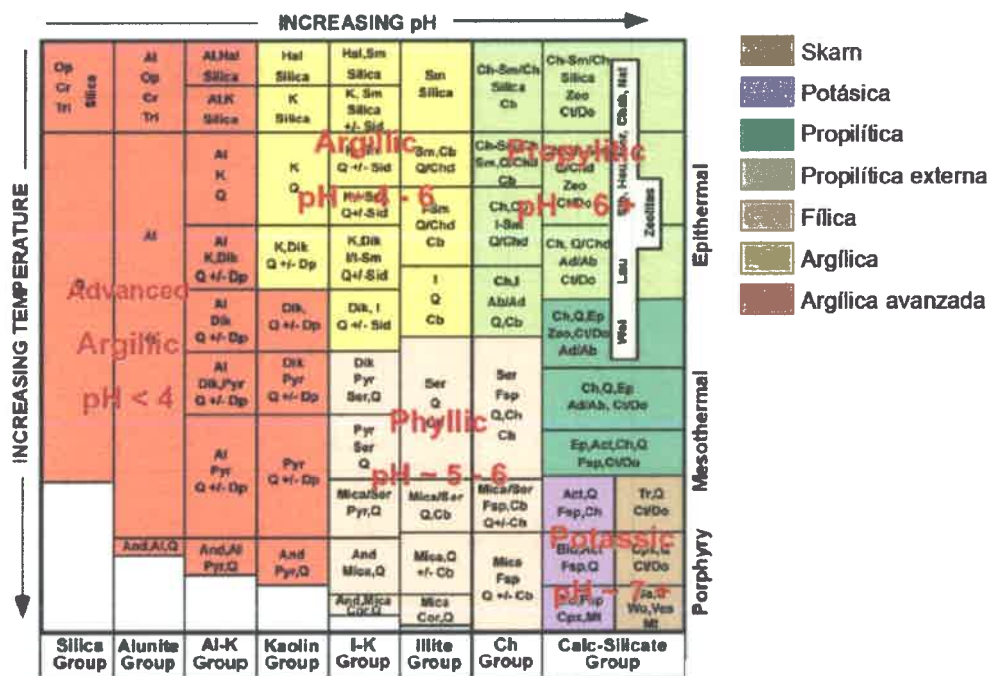


Fig. 14. Diagrama de asociación de minerales de alteración en función de la T°C y el pH en los sistemas de pórfidos de Cu, en función cualitativa de la temperatura y el pH (modificado de Leach 1995).

En este estudio se han identificado apatitas ameboidales, con abundantes cavidades e inclusiones sólidas y fluidas (Fig. 15a y b), como las descritas por Williams y Cesbron (1977), al igual que apatitas euhedrales (Fig. 15 c y d), co-cristalizadas con minerales hidrotermales como cuarzo, turmalina, rutilo, sulfuros. Ambas indican cristalización directamente a partir de los fluidos hidrotermales por lo que son consideradas en este trabajo como de origen hidrotermal *sensu stricto* y por lo tanto, fueron excluidas del análisis e interpretación de la química de las apatitas magmáticas.

En esta investigación se ha reconocido, además, otro tipo de apatitas no-magmáticas que se forman bajo condiciones hidrotermales que no son lo suficientemente ácidas como para producir la completa disolución de las apatitas magmáticas y su posterior transporte, pero que sí afectan sus composiciones primarias preservando la forma cristalina y la posición de cristalización original. Esto ocurre mediante un proceso

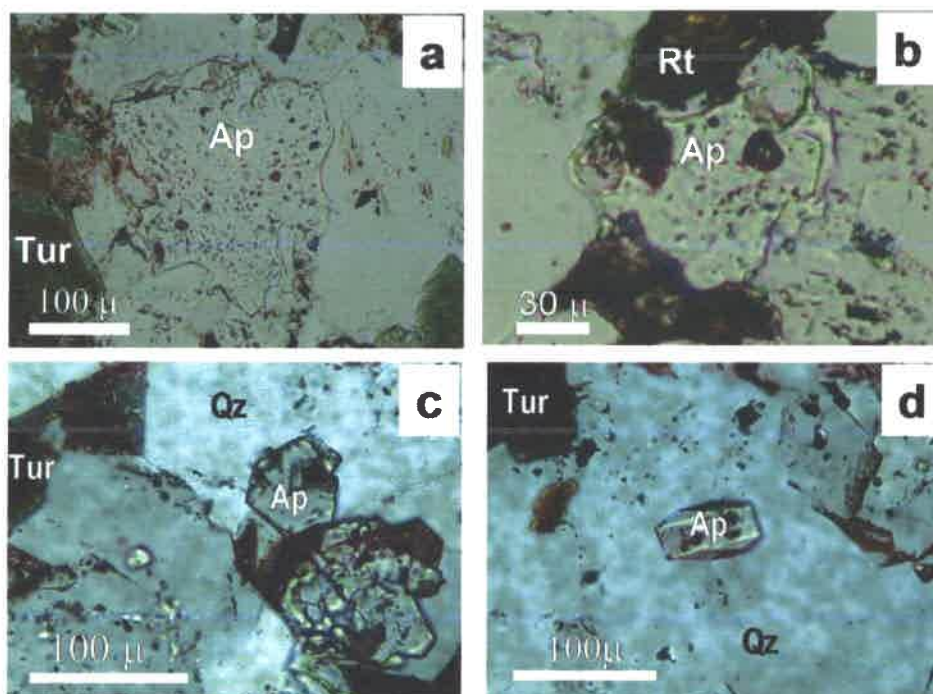


Fig. 15. Aspecto general de apatitas hidrotermales *sensu stricto* (cristalizadas directamente a partir de fluidos hidrotermales). a y b: Es característica la forma ameboidal, la presencia de inclusiones sólidas y fluidas y su asociación con minerales de origen hidrotermal. c y d: las apatitas hidrotermales s.s. pueden también cristalizar con forma euhedral en estrecha asociación con minerales hidrotermales como cuarzo y turmalina. También presentan inclusiones. Ap: apatita; Rt: rutilo; Tur: turmalina (a y b: muestra ES-1 314m; c y d: muestra LHES23-234,6, ambas del Prospecto La Huifa-La Negra).

metasomático³ de disolución-reprecipitación acoplada *in situ*, diferente al proceso en el que la disolución y la reprecipitación están desconectadas espacial y temporalmente, debido a la movilidad experimentada por el ión fosfato (como ocurre en el caso de las apatitas hidrotermales *sensu stricto*). Hasta la fecha, este proceso de transformación metasomática de disolución-reprecipitación *in situ* ha sido descrito en rocas metamórficas de grado medio a alto (Pan et al. 1993; Harlov y Förster 2002), en intrusiones básicas estratificadas con mineralización de platinoides (Boudreau y McCallum 1990), en depósitos de Fe de tipo Kiruna (Harlov et al. 2002; Torab y Lehmann 2007), en depósitos de apatita relacionados a metagabros (Engvik et al. 2012) y en carbonatitas (Broom-Fendley et al. 2016). El trabajo realizado en esta tesis

³ El término metasomatismo normalmente se aplica a procesos metamórficos (Harlov 2015); aquí es empleado para describir un proceso hidrotermal s.l. en donde la relación fluido/roca es alta y donde la fase mineral es modificada *in situ*, sin involucrar disolución total, transporte y deposición posterior a partir de fluidos hidrotermales.

es la primera mención de la ocurrencia de este proceso en sistemas de asociados a mineralización de tipo pórfidos de cobre.

La identificación del proceso metasomático mencionado, permitió establecer criterios sólidos para reconocer y descartar aquellas apatitas cuyas composiciones ígneas primarias fueron modificadas por procesos hidrotermales, de manera de analizar la evolución de los volátiles en el ambiente ígneo, solo a partir de apatitas magmáticas preservadas.

En el presente capítulo, se discuten aspectos de la ocurrencia, textura y composición de aquellas apatitas metasomáticas que se forman como resultado de la inestabilidad de las apatitas magmáticas *sensu stricto* bajo condiciones de alteración hidrotermal. Si bien estas apatitas son también de origen hidrotermal, se utiliza la denominación de *apatitas metasomáticas*, con la finalidad de distinguirlas de aquellas cristalizadas directamente a partir de soluciones hidrotermales (apatitas hidrotermales *sensu stricto*), cuya textura y paragénesis las hacen fácilmente reconocibles (Fig. 15). Las muestras estudiadas para ejemplificar este proceso provienen del Prospecto La Huifa-La Negra.

4.4. Metodología

Las apatitas fueron estudiadas texturalmente en secciones delgadas mediante microscopio óptico, y textural y composicionalmente, mediante microsonda electrónica (EPMA, *Electron Probe Micro Analyzer*). La determinación de elementos traza se realizó mediante LA-ICP MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Se estudiaron muestras con distinto grado de alteración hidrotermal, para establecer si era factible estudiar apatitas ígneas en sistemas altamente alterados como los asociados a los depósitos hidrotermales de tipo pórfido.

Para los estudios texturales realizados mediante microsonda electrónica se utilizaron imágenes de electrones retrodispersados (BSEI: *Backscattered Electron Images*). Este

tipo de imágenes muestra en distintos tonos de grises, contrastes composicionales entre las distintas fases presentes en una muestra, o variaciones composicionales dentro de una misma fase mineral. Esta dependencia del tono de gris con la composición es conocida como número atómico promedio (\bar{Z}), y está definido como $\bar{Z} = \sum c_i \times z_i$; donde c_i es la fracción en peso del elemento i y z_i , el número atómico del elemento. Es decir, mientras más claro es el tono de gris de una fase en este tipo de imágenes, mayor es su contenido promedio de elementos más pesados, y viceversa.

Los elementos analizados con microsonda fueron: Si, Fe, Mn, Na, Ca, P, S, Cl y F; en algunos análisis se midió además La y Ce; con LA-ICP-MS se analizaron 30 elementos: Mg, V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb, Th y U. Los contenidos de Cr, Ni, Rb y Mo, se encontraron por debajo del límite de detección de la técnica en ambos tipos de apatita (2.7, 2.3, 0.3 y 0.6 ppm, respectivamente), y por lo tanto no fueron considerados. Ver ANEXO B para la descripción detallada de la metodología analítica de ambas técnicas.

4.5. Resultados

Dos poblaciones de apatitas con apariencia magmática en términos de la forma de sus cristales, pero que óptica y composicionalmente son diferentes entre sí, fueron identificadas en una misma roca (a escala de un corte transparente) y en todas las muestras de las rocas magmáticas félsicas estudiadas provenientes del área del Prospecto La Huifa-La Negra. Una de las poblaciones se caracteriza por presentar un aspecto límpido bajo el microscopio óptico (Fig. 16a), típico de las apatitas magmáticas, mientras que la otra población, presenta un aspecto turbio al microscopio (Fig. 16c). Composicionalmente, la primera población presenta un alto contenido de elementos minoritarios (Si, Fe, Mn, Na, S; Tabla 1 y Fig. 17), y en imágenes BSE se ve con un tono gris claro (Fig. 16d); la segunda, presenta contenidos menores de elementos minoritarios (Tabla 1 y Fig. 17), y se ven más oscuras en estas imágenes (Fig. 16 f).

Para caracterizar este fenómeno, se estudió en mayor detalle la muestra LHN10A, por

ser la muestra con menor grado de alteración disponible. En esta muestra, se obtuvo un total de 68 análisis composicionales mediante microsonda electrónica (40 de apatitas límpidas y 28 de turbias), y 12 análisis de elementos traza mediante LA-ICP-MS (8 en apatitas límpidas, y 4 en apatitas turbias).

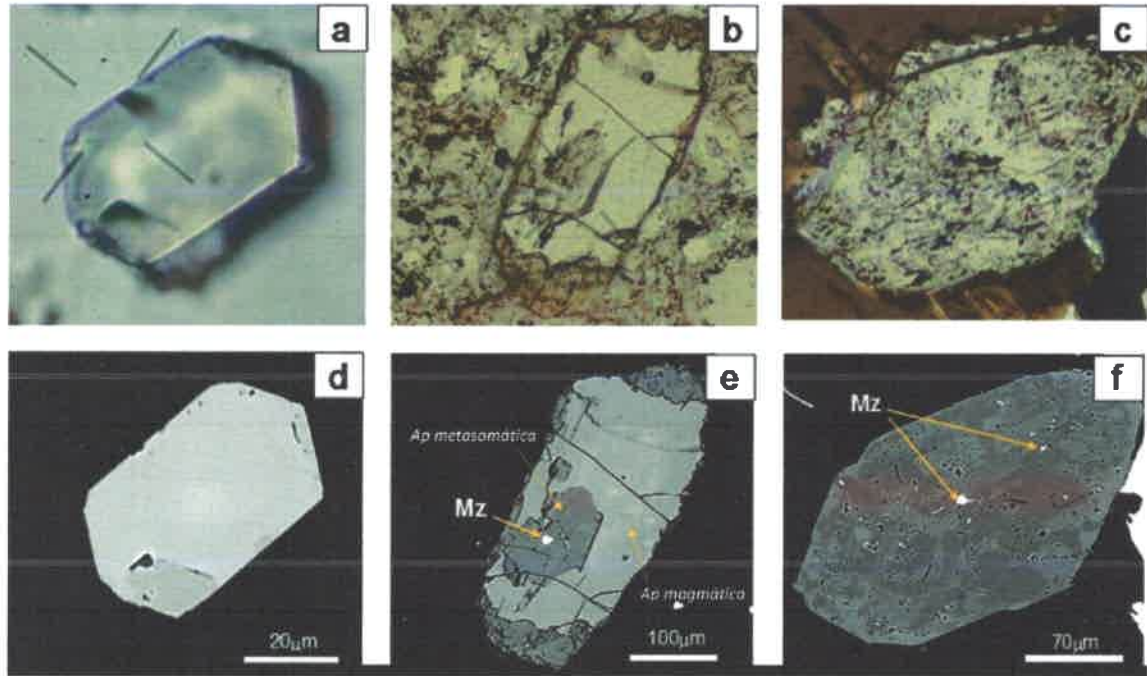


Fig. 16. Imágenes de apatitas magmáticas y metasomáticas con microscopio óptico y con electrones retrodispersados. (a) Apatita magmática rica en cloro, incluida en plagioclasa. (b) Microfenocristal presente en la pasta, de apatita magmática parcialmente metasomatizada (grano mixto; ver texto). (c) Grano de apatita completamente metasomatizado. a, b y c: Fotografías tomadas con microscopio óptico, nicoles paralelos. (d) Imagen composicional de electrones retrodispersados (BSE) correspondiente al grano a. (e) Imagen BSE correspondiente al grano b. Nótese la tonalidad más clara correspondiente a la composición magmática; la zona oscura corresponde a las áreas metasomatizadas. La inclusión blanca presente en esta área, corresponde a una inclusión de monacita (Mz). (f) Imagen BSE correspondiente al grano c. Los granos blancos son inclusiones de monacita

La Tabla resume los rangos y valores promedio de los óxidos de los elementos mayoritarios y minoritarios, medidos con microsonda electrónica, tanto de las apatitas límpidas como de las turbias de la muestra LHN10A; la Tabla 1, resume los rangos y promedios de los análisis de elementos traza realizados con LA-ICP-MS, también en apatitas límpidas y turbias.

El aspecto turbio que presenta bajo el microscopio óptico la segunda población de apatitas (Fig. 16 c) es debido a la porosidad generada por la presencia de pequeños canales (espacios tubulares) paralelos al eje cristalográfico c, como así también a la

BRUCE
KING

APATITAS MAGMÁTICAS			APATITAS METASOMÁTICAS		Δ MET-MAG
	rango (% en peso)	promedio	rango (% en peso)	promedio	%
		n= 40		n= 28	
SiO ₂	0,13-0,39	0.21	0,03-0,25	0.14	-32.0
FeO	0,06-0,69	0.18	0-0,59	0.11	-39.8
MnO	0,09-0,26	0.18	0-0,13	0.05	-74.3
Na ₂ O	0,12-0,34	0.20	0,02-0,09	0.04	-79.2
CaO	50,93-55,32	53.78	54,04-56,21	55.20	2.6
P ₂ O ₅	39,98-42,21	41.44	41,41-43,01	42.12	1.6
SO ₃	0,09-0,37	0.23	0,01-0,07	0.04	-84.4
Cl	1,59-2,77	2.31	0,22-1,74	0.55	-76.1
F	1,04-2,26	1.41	1,15-3,28	2.33	65.3
O=(F+Cl)		1.11		1.10	
Total		98.83		99.47	

Tabla 1. Rangos y promedios composicionales de elementos mayoritarios y minoritarios determinados por microsonda electrónica, de apatitas límpidas (magmáticas) y turbias (metasomáticas) de la muestra LHN10A. Los valores están expresados en porcentaje en peso. FeO: corresponde a Fe total como Fe²⁺; ΔMET-MAG: indica el porcentaje de variación composicional entre las apatitas magmáticas y las metasomáticas. Los valores negativos indican la magnitud de la pérdida de un elemento dado en las metasomáticas con respecto a las magmáticas, en tanto que los valores positivos, indican la magnitud del enriquecimiento de ese elemento en las metasomáticas con respecto a las magmáticas.

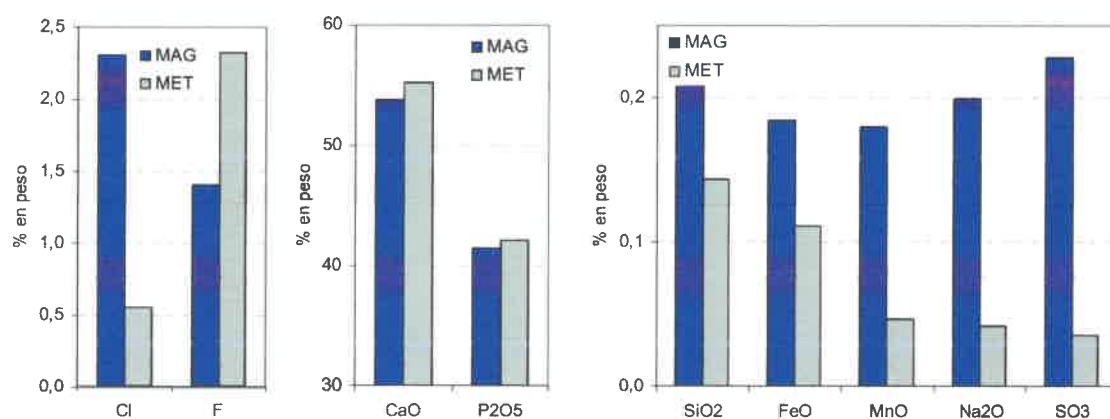


Fig. 27. Gráfico de barra de las composiciones promedio de los elementos mayoritarios y minoritarios determinadas mediante microsonda electrónica en las apatitas magmáticas (n=40) y metasomáticas (n=28), de la muestra LHN10A. Las barras azules corresponden a las apatitas magmáticas y las grises a las metasomáticas.

presencia de diminutas inclusiones minerales (Fig. 16f). Comparada con la composición de las apatitas límpidas, las turbias se caracterizan por presentar un contenido menor de elementos minoritarios y traza en general, por estar claramente

enriquecidas en F, As, Pb y Cu, ligeramente enriquecidas en Ca y P, y empobrecidas en el resto de los elementos (Tabla y Tabla 1; Fig. 18c), en comparación con las límpidas. Texturalmente, esta población se encuentra de preferencia en la pasta, aunque también se han identificado algunos granos parcial o totalmente incluidos en fenocristales, en especial anfíboles y biotitas alterados, y ocasionalmente en sectores alterados de las plagioclasas.

Tipo		APATITAS MAGMÁTICAS		APATITAS METASOMÁTICAS		Δ MET-MAG %
Elemento	L.D.	rango (ppm)	promedio n=8	rango (ppm)	promedio n=4	
Mg	0.6	191-276	239	10-36	22	-90.6
V	0.6	14-24	19	3-23	11	-41.8
Cu*	1.4	0-3,3	0.8	6-23	12	1495.8
Zn	1	1,1-3,6	2.4	1,1-3	1.8	-26.0
As	14.5	16,6-60	37.2	125-305	154	313.9
Sr	0.03	302-499	329	218-303	257	-22.0
Y	0.01	304-710	508	231-689	441	-13.1
Zr	0.02	0,2-1,2	0.64	0,02-0,2	0.13	-79.7
Sb	0.12	0,07-0,28	0.18	0-0,2	0.10	-45.5
LREE		6251-12731	9717	1485-9704	4609	-52.6
HREE		229-560	400	176-609	343	-14.3
Pb	0.05	3,5-5,4	4.9	6-59	24	380.4
Th	0.00	46-81	58	16-84	32	-44.3
U	0.00	10-31,3	23	1-23	11	-52.5
La	0.02	1566-2503	2053	203-1780	761	-62.9
Ce	0.00	3115-6782	5036	662-4870	2217	-56.0
Pr	0.01	323-661	512	93-560	276	-46.1
Nd	0.00	1074-2413	1838	434-2134	1146	-37.7
Pm*						
Sm	0.00	159-372	278	92-359	210	-24.6
Eu	0.00	14-19	16	7-19	13	-20.0
Gd	0.00	99-246	178	76-239	150	-16.0
Tb	0.00	47453	20	10-27	18	-13.4
Dy	0.00	56-144	99	47-134	88	-10.2
Ho	0.00	10-25	17	7-24	16	-10.3
Er	0.00	26-62	43	16-58	37	-12.6
Tm	0.00	3-8	5	2-7	4	-15.6
Yb	0.00	18-47	33	8-42	26	-20.5
Lu	0.00	2-6	4	1-6	3	-25.4

Tabla 1. Rangos y promedios de elementos traza de las apatitas magmáticas (límpidas) y metasomáticas (turbias), determinados mediante LA-ICP-MS en la muestra LHN10A. Los valores están expresados en parte por millón (ppm). L.D.: Límite de detección. Cu*: en las apatitas magmáticas solo un análisis tiene concentraciones por encima del límite de detección (1.4 ppm). ΔMET-MAG: indica el porcentaje de variación composicional entre las apatitas magmáticas y las metasomática. Los valores negativos indican la magnitud de la pérdida de ese elemento en las metasomáticas con respecto a las magmáticas, en tanto que los valores positivos, indican la magnitud del enriquecimiento del elemento en las metasomáticas con respecto a las magmáticas.

La Fig. 16d muestra la imagen BSE de un grano de apatita fresca, la Fig. 16e la de uno parcialmente alterado y la Fig. 16 f, la de uno casi completamente alterado. Las apatitas límpidas, ricas en cloro y en elementos traza en general, tienen un \bar{Z} más elevado, y por lo tanto se ven claras (Fig. 16d y e); las turbias, empobrecidas en cloro y en elementos traza en general, se ven más oscuras (Fig. 16e y f). En las apatitas parcialmente metasomatizadas, el contacto entre las zonas es neto.

Las diferencias en el \bar{Z} dentro de los granos alterados, están controladas esencialmente por los contenidos de REE. Una característica distintiva de los sectores alterados, además del contacto neto con los sectores magmáticos preservados, es la presencia de pequeñas inclusiones de monacita (Mz; $(\text{Ce,LREE})\text{PO}_4$) generalmente de 1-5 μ de diámetro, aunque, ocasionalmente, pueden llegar hasta ~8 μ . Estas inclusiones son fácilmente reconocibles en imágenes de electrones retrodispersados, debido a que tienen un alto \bar{Z} por estar mayoritariamente constituidas por elementos pesados como las tierras raras y por lo tanto se ven blancas en esta imágenes (Fig. 16e y f). Estas inclusiones de monacita se encuentran espacialmente asociadas a las partes de bajo \bar{Z} es decir, a los sectores oscuros, alterados y deprimidos en elementos trazas. El tamaño reducido de los granos de monacita, no permitió analizarlas cuantitativamente con microsonda electrónica, pero los análisis cualitativos realizados con EDS (sistema detector de rayos-x por dispersión de energía), indican la presencia mayoritaria de P, Ce, La, Nd y contenidos menores de Th, característicos de esta fase mineral. Texturalmente, los granos de monacita se encuentran en el interior de las áreas alteradas, oscuras y pobres en trazas de las apatitas, y no en sus bordes como se ha observado en algunos trabajos experimentales (Harlov et al. 2002).

La presencia de granos mixtos de apatita en donde se reconocen las características tanto texturales como composicionales de las dos poblaciones (Figs. 16e, 18 y 19), permite deducir que las apatitas turbias son el producto de alteración de las apatitas

límpidas, y que éstas últimas, de acuerdo a sus características texturales y composicionales, sugieren un origen magmático (ver Capítulo 5).

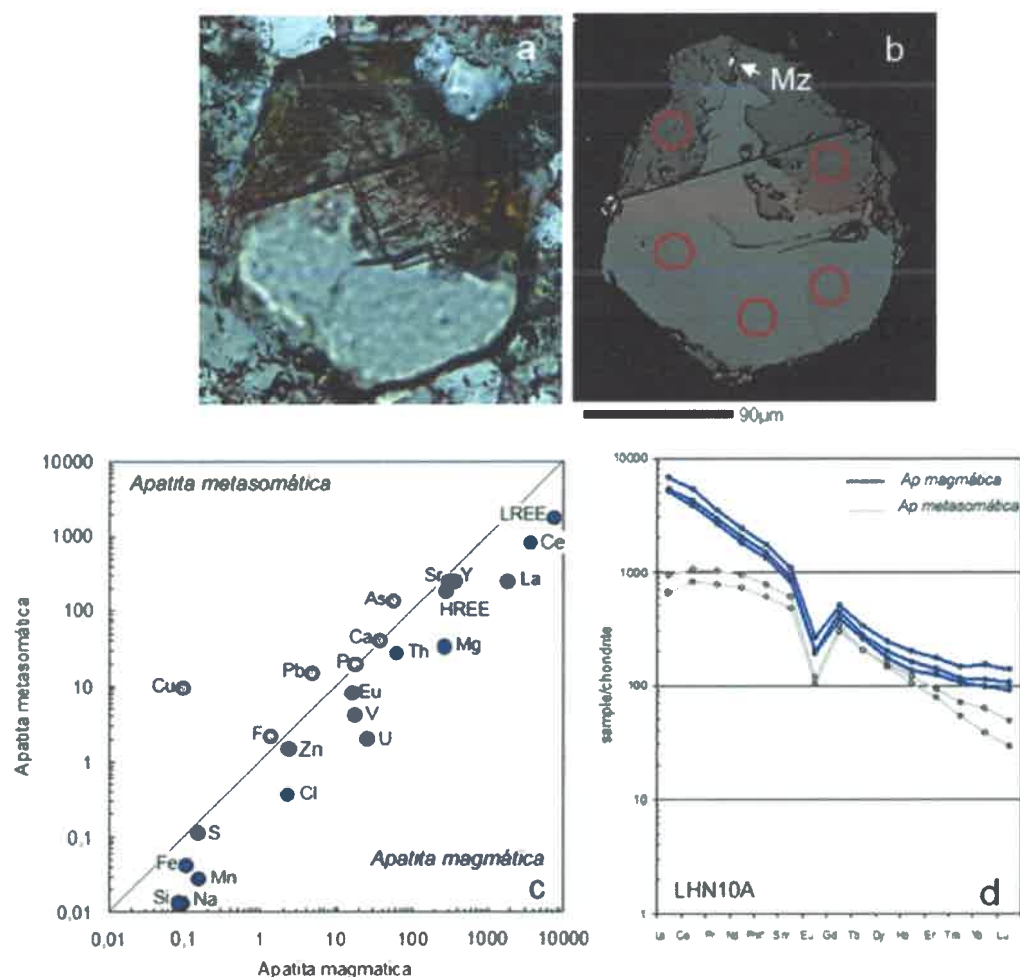


Fig. 18. Composición de elementos traza de grano mixto de apatita (magmático-metasomático) en pasta, de muestra LHN10A. (a). Fotografía tomada con microscopio óptico, nicoles paralelos. (b). Imagen de electrones retrodispersados. La fase gris más clara corresponde a la apatita magmática y la gris oscura, a la metasomática. El grano blanco de la parte superior, corresponde a un grano de monacita (Mz). Nótese el contacto neto entre los dos tipos de apatita. Los círculos rojos indican los lugares donde se realizaron los análisis de ablación LASER (LA-ICP-MS). (c). Comparación de las concentraciones de elementos en ambos tipos de apatitas en b. La línea diagonal corresponde a la línea de igual concentración. Los elementos por debajo de la línea indican mayor concentración en las apatitas magmáticas, y los que están por encima, en las metasomáticas. Los puntos representan la composición promedio de los elementos medidos en este grano en particular. Si, Fe, Mn, Na, S, Cl, F, Ca y P están expresados en porcentaje en peso del elemento (medidos con microsonda electrónica); el resto de los elementos, son elementos traza medidos por LA-ICP-MS y sus concentraciones están expresadas en ppm. Las tierras raras se agruparon en tierras raras livianas (LREE: La-Sm) y pesadas (HREE: Gd-Lu); el Eu se graficó por separado. Nótese que las LREE son más abundantes y se pierden en mayor proporción que las HREE en el proceso metasomático (están más alejadas de la línea de igual concentración). Las apatitas metasomáticas están enriquecidas principalmente en Cu, As, y Pb indicando la presencia de estos elementos en los fluidos que produjeron el metasomatismo. d. Patrón de REE normalizadas a condrito (Boynton 1984) de la apatita magmática (azul) y metasomática (gris) del grano en a y b. Nótese la mayor variación de las LREE con respecto a las HREE entre la apatita magmática y la metasomática. Pm*: calculado por extrapolación entre los valores normalizados de Nd y Sm.



La Fig. 18a y b muestra un grano mixto de apatita en el que, además de la caracterización composicional con microsonda, se realizaron 3 análisis de elementos traza con LA-ICP-MS en el sector de apatita magmática y 2 en el sector metasomatizado. El gráfico de la Fig. 18c, muestra las composiciones promedio de los elementos mayoritarios, minoritarios y trazas de los dos tipos de apatita. La línea diagonal indica igualdad de concentraciones en ambos tipos. El área por debajo de la línea (área inferior derecha) muestra los elementos que se concentran en las apatitas magmáticas y el área por encima de la línea (área superior izquierda), aquellos que se concentran en las metasomáticas. La Fig. 18d, muestra gráficamente, los patrones de REE normalizados a condrito (Boynnton 1984) de las apatitas magmáticas (en azul) y metasomáticas (en gris). Nótese la mayor disminución de las tierras raras livianas (LREE) con respecto a las pesadas, en las apatitas metasomáticas.

Un mapeo de elementos traza realizado con PIXE⁴ permitió visualizar la asociación espacial de algunos elementos con ambos tipos de apatitas. El Mn, por ejemplo, se asocia con las apatitas límpidas, magmáticas, en tanto que su concentración se reduce notoriamente en las apatitas turbias (Fig. 319b). La Fig. 19c, muestra la distribución de Ce en el grano mixto de apatita; es uniforme en el sector correspondiente a la apatita magmática, mientras que en el de la metasomática, se encuentra deprimido, reflejando la disminución de las LREE en este tipo de apatitas. Las altas concentraciones de Ce que puntualmente se observan en esta imagen, corresponden a la presencia de inclusiones de monacita, asociadas a la apatita metasomatizada. Nótese que el mapeo realizado con PIXE, permite visualizar dos granos de monacita, a diferencia de lo observado en la imagen BSE (Fig. 19a), en la que sólo se ve uno. Esto es debido al mayor poder de penetración que tiene el haz de protones en la muestra (~30 μ), en comparación con la profundidad alcanzada por el haz de electrones en una microsonda electrónica (~1-

⁴ Proton Induced X-ray Emission, o microsonda protónica. Análisis realizado en iThemba Labs, Sudáfrica. Energía del haz de protones, 3MeV, diámetro del haz, ~1 μ . Los datos fueron procesados mediante el software GeoPIXE II (Ryan et al. 1990).

2 μ), lo que permite detectar inclusiones presentes en profundidad.

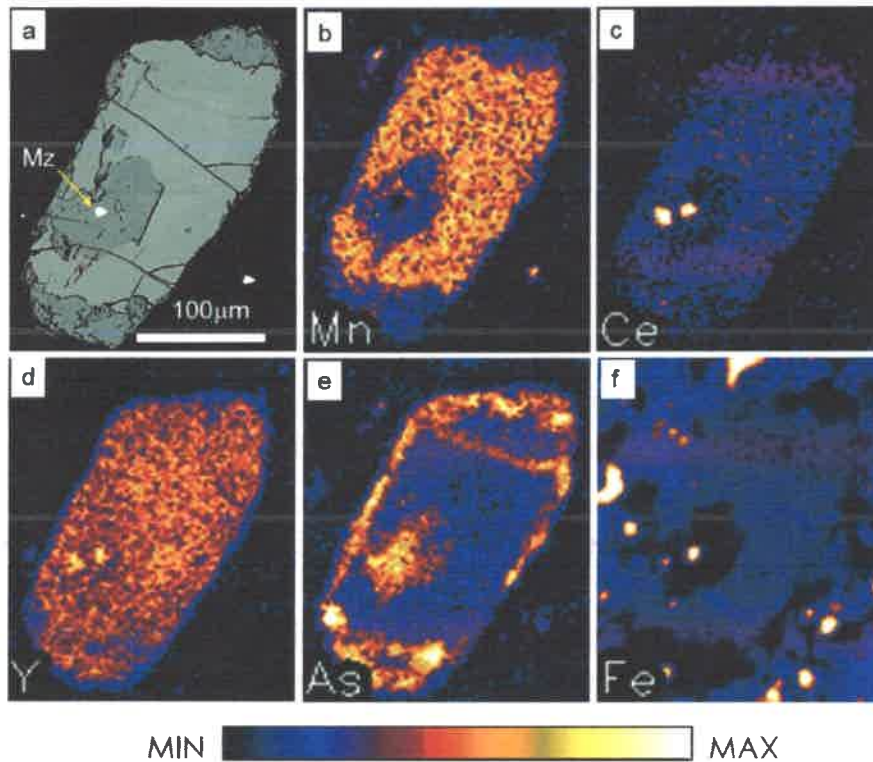


Fig. 19. Mapeo de elementos traza realizado con PIXE (todas las imágenes excepto la primera). a. Imagen de electrones retrodispersados tomada con microsonda electrónica en grano de apatita mixto. Las zonas grises claras corresponden a apatita magmática, las grises oscuras, a la metasomatizada. La inclusión de Z alto asociada a la zona metasomatizada, corresponde a una inclusión de monacita (Mz). b. Imagen de distribución areal de rayos-x de Mn. Nótese la pérdida marcada de Mn al pasar de la apatita magmática a la metasomatizada. c. Imagen de distribución areal de rayos-x de Ce. Los puntos blancos, con altas concentraciones de Ce, indican la presencia de monacita asociada a las zonas alteradas. d. Imagen de distribución areal de rayos-x de Y, cuya disminución en la apatita metasomatizada es menor a la observada en la imagen del Ce. Esto es consistente con la incorporación parcial de este elemento a las monacitas formadas (nótese la mayor intensidad en los puntos asociados a las monacitas), y con el hecho de que no se hayan observado inclusiones de minerales propios del Y, como la xenotima. e. Imagen de la distribución areal de rayos-x de As, claramente asociado a la apatita metasomática. f. Imagen de la distribución areal de rayos-x de Fe, en la que se muestra claramente la afinidad de este elemento por la apatita magmática en relación con la apatita metasomatizada.

El Y y el As son elementos que no fueron cuantificados en este grano de apatita, ni con microsonda ni con LA-ICP-MS, pero su comportamiento coincide con los análisis de LA-ICP-MS de la Fig. 18. El Y se asocia de preferencia al sector preservado de apatita magmática, aunque su disminución en el metasomatizado es menos marcada que la de las LREE, lo que refleja que este elemento se incorpora solo parcialmente a las monacitas (Fig. 19d), sin llegar a formar fases propias de este elemento, como por

ejemplo, la xenotima (YPO_4). Con respecto al As, este elemento se ve perfectamente asociado a los sectores metasomatizados de las apatitas (Fig. 19e). El cristal de apatita de la Fig. 19a, presenta dos tipos de fracturas, unas netas y claras que atraviesan el grano a lo ancho en su parte media e inferior, producidas probablemente, durante la preparación del corte transparente, y un segundo tipo menos conspicuo, en parte difuso, que corresponde a un evento de fracturamiento pre- o sin-metasomatismo, que claramente aparece demarcado por la presencia de As (Fig. 19e).

Finalmente el Fe muestra una clara preferencia por la apatita magmática con respecto a la metasomatizada (zona azul claro y azul oscuro, respectivamente; Fig. 9f). Las bajas intensidades observadas en el grano de apatita, reflejan un problema de escala, debido a que en el área mapeada existen minerales en los que el Fe es mayoritario (magnetitas; sectores más claros).

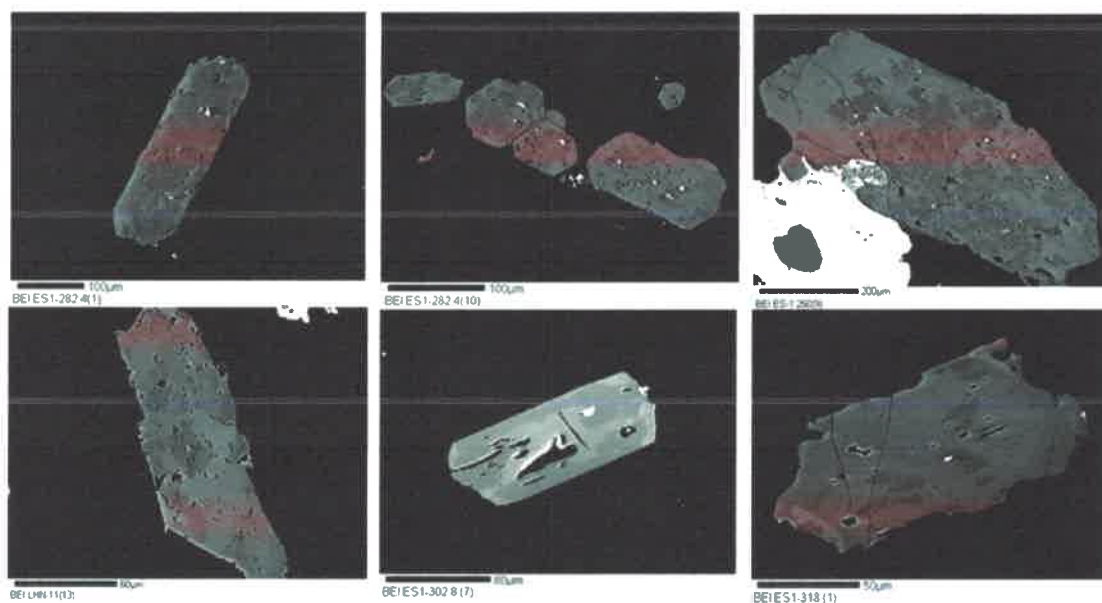


Fig. 20. Imágenes de electrones retrodispersados de apatitas metasomatizadas en otras muestras del prospecto La Huifa-La Negra. Muestras: ES1-282.4m, ES1-250m, ES1-314m, LHN11, ES1-302.8. Los puntos blancos asociados a las zonas oscuras en las distintas imágenes corresponden a inclusiones de monacitas.

Todas las observaciones texturales y composicionales mencionadas para la muestra analizada han sido detectadas en el resto de las muestras estudiadas en el prospecto La Huifa-La Negra; la Fig. 20 muestra granos mixtos de apatitas de otras muestras del

prospecto La Huifa-La Negra. En aquellas muestras en las que la relación fluido/roca ha sido mayor, el grado de transformación de las apatitas magmáticas en apatitas metasomáticas es mucho más alto que en las muestras más frescas. La evidencia muestra que en sistemas donde la alteración hidrotermal es intensa, la manera más eficiente para que las apatitas preserven sus composiciones magmáticas, es como inclusiones en minerales anhidros, principalmente plagioclasa, óxidos de Fe(Ti) y cuando están presentes, clino u ortopiroxeno. Aun cuando las plagioclasas pudieran estar en gran parte alteradas, es suficiente que se preserve fresco el entorno que rodea a un grano de apatita, para que ésta conserve su composición original. Cuando las apatitas magmáticas se encuentran incluidas en ferromagnesianos hidratados (anfíboles y biotitas), que son muy susceptibles a la alteración hidrotermal, muestran en general, las mismas texturas descritas para las apatitas turbias.

Cabe destacar que en rocas con alteración fílica de tipo cuarzo-sericita la cantidad de apatitas presentes es muy baja y en muchas muestras revisadas, completamente ausentes.

4.6 Discusión

4.6.1. Proceso metasomático

Los resultados expuestos indican que las apatitas magmáticas (límpidas), pueden verse afectadas por procesos que modifican su composición primaria (ígneas). De acuerdo a lo descrito, los sectores alterados presentes en apatitas magmáticas se distinguen por presentar: a) una porosidad característica, que le da un aspecto turbio bajo el microscopio óptico; b) bajos contenidos de elementos minoritarios y traza; c) inclusiones de monacita y d) contacto neto con los sectores preservados de la apatita magmática.

El contacto neto entre los sectores turbios y límpidos de los granos mixtos de apatita indica un contraste químico preservado, y es una evidencia de que el cambio

composicional asociado a la alteración no se debió a procesos de difusión intracristalina, ya que estos tienden a generar contactos de tipo gradual en respuesta a un gradiente de difusión. Este límite neto, por el contrario, se observa característicamente en situaciones donde un mineral en contacto con un fluido (interacción mineral-fluido), es reemplazado por otra fase, reteniéndose los detalles estructurales del mineral original, proceso conocido como pseudomorfismo (Putnis et al. 2005). Esta característica de los contactos entre sectores turbios y límpidos, sumado al desarrollo de porosidad y a la presencia de inclusiones de monacita en las áreas turbias, favorece la postulación de un proceso de disolución-reprecipitación acoplada *in situ*, descrito por ejemplo, en ambientes metamórficos de alto grado, no sólo para apatitas (Harlov et al. 2002; Harlov y Förster 2003), sino también para otros minerales como el circón (Tomaschek et al. 2003). En este último caso, las inclusiones en las zonas metasomatizadas no son de monacita, sino de xenotima (Y,HREE)PO₄, torita (ThSiO₄) u otros minerales que reflejan la composición de elementos traza del mineral parental.

El proceso de disolución-reprecipitación opera esencialmente como una reacción química en la cual el reemplazo favorece un estado de menor energía y por lo tanto el nuevo mineral es más estable bajo las nuevas condiciones de P-T-X que la fase mineral original. Como este proceso generalmente se asocia a cambios en la composición química, son precisamente los cambios en la energía libre de Gibbs (ΔG) de las reacciones involucradas, los que impulsan este mecanismo de reemplazo (Harlov et al. 2005). En el caso de La Huifa-La Negra, la reacción describe la conversión de una apatita magmática ternaria (hidroxi-cloro-fluorapatita), rica en elementos traza como REE, S, Si, Na, Cl, Mg, V, As, Sr, Y, Zr, Th y U, y de mayor energía de red cristalina, en una fluorapatita pobre en estos elementos, y con una energía de red cristalina menor.

Además de caracterizarse por presentar un límite composicional neto entre el mineral original y el metasomatizado, el proceso de disolución-reprecipitación *in situ*, se caracteriza por generar una porosidad penetrativa en la región metasomatizada, que favorece la circulación de fluidos a través de esta zona (ver Fig. 8). Esto permite una transferencia de masa más rápida hacia y desde el frente de reacción, a una tasa 10 órdenes de magnitud mayor que la simple difusión de volumen a través de la estructura

cristalina, como así también, la comunicación con el fluido externo circundante (Harlov 2006). Esta porosidad, que controla la cinética de las reacciones de reemplazo (Pollok et al. 2004), se puede explicar tanto por diferencias de solubilidad, como por diferencias en el volumen molar entre la fase que se disuelve y la que reprecipita (Putnis 2002). En el caso de las apatitas magmáticas de La Huifa-La Negra, característicamente ricas en Cl (ver Capítulo 5), la variación en el volumen molar entre las apatitas magmáticas y las turbias, es mucho mayor que el que se observaría si la composición de las apatitas magmáticas fuera la de una FAp. La diferencia máxima de volumen molar entre los miembros extremos ClAp y FAp es de aproximadamente un 4%. Por lo tanto, a igualdad de porosidad resultante por diferencias de solubilidad, las apatitas ricas en cloro presentarán una generación mayor de porosidad adicional que aquellas ricas en F debido al efecto de cambio de volumen molar, propio de su composición rica en Cl.

Como esta mayor porosidad es la causa de la turbidez observada en las apatitas metasomatizadas de La Huifa-La Negra, su reconocimiento bajo el microscopio óptico podría indicar la presencia de apatitas magmáticas ricas en cloro (ver Capítulo 5, donde se describe la relevancia de este tipo de apatitas en relación a los procesos de formación de pórfidos). Estudiando otras muestras del prospecto La Huifa-La Negra como así también de intrusivos porfíricos félsicos asociados a mineralización de Cu-Mo, de otras áreas, como el prospecto Lagunillas -West Wall- (del *cluster* San Felipe ubicado entre los depósitos Río Blanco-Los Bronces y Los Pelambres; ver Fig. 3, Capítulo 2) y del megadepósito de Los Pelambres, ambas en la parte norte del Cinturón Metalogénico del Mioceno tardío-Plioceno temprano de Chile Central, y el prospecto Pachuy, de edad miocena, ubicado al sur de la región de Atacama en el norte de Chile, se pudo comprobar que efectivamente las apatitas turbias coexisten a nivel del corte transparente, con apatitas límpidas, ricas en cloro (max Cl % en peso: 3.34 para Lagunillas-West-Wall; 3.47 % en peso, para Pachuy y 2.34 % en peso, para Los Pelambres). Por lo tanto, queda clara la potencialidad que tiene el reconocimiento con microscopio óptico de apatitas turbias, como una herramienta para la identificación de apatitas ricas en Cl.

Con respecto a la presencia de inclusiones de monacita en las apatitas metasomatizadas, se ha demostrado que el proceso de disolución-reprecipitación es también un proceso por el cual un mineral puede nuclearse y crecer dentro de otro (Harlov 2007; Harlov et al. 2007), como sucede con las monacitas dentro de las apatitas metasomáticas.

En términos generales, las monacitas son minerales accesorios frecuentes en granitoides peraluminosos de tipo S. Son fases minerales importantes desde el punto de vista geoquímico porque controlan el comportamiento de las tierras raras livianas (LREE) en estos sistemas. En este tipo de granitoides, cristalizan antes que las apatitas y concentran las LREE, por lo que las apatitas cristalizadas a partir de ese tipo de magmas son característicamente pobres en LREE (Sha y Chappell 1999). Las rocas de La Huifa-La Negra, sin embargo, son rocas metaluminosas correspondientes a granitoides de tipo I en los que la monacita no ocurre como fase magmática. Además, en las rocas estudiadas, la presencia de monacita se encuentra estrechamente asociada a los sectores metasomatizados de las apatitas primarias por lo que estas inclusiones no serían ni minerales primarios (cristalizados a partir de un magma) sobrecrecidos posteriormente por la apatita, ni exsoluciones ocurridas durante el enfriamiento posterior a la cristalización de la apatita, sino que se habrían formado a partir de los contenidos de REE de la apatita magmática original, liberados durante el proceso de alteración hidrotermal que la metasomatizó. Las inclusiones se nuclean y crecen a partir de la liberación de los contenidos de (REE±Y) de la apatita original, controladas por sustituciones acopladas del tipo:



Que se nucleen o no las monacitas dependerá del nivel de reactividad entre la apatita magmática y el fluido, y de la cantidad de REE disponible en las apatitas magmáticas (Harlov 2015). En el proceso de alteración metasomática de las apatitas primarias, los fluidos hidrotermales deben, por lo tanto, favorecer las reacciones acopladas de

remoción de las REE y el Na y/o el Si o bien compensar el desbalance de cargas que significa extraer selectivamente las REE. Las evidencias en las muestras estudiadas indican que el contenido de Na, y en menor medida el del Si (Fig. 18), disminuyen en los sectores metasomatizados, de manera tal que en el proceso de disolución, las REE son liberadas conjuntamente con el Na (\pm Si). Sin embargo, debido a la mayor solubilidad relativa del Na en fluidos acuosos, parte de las REE liberadas quedan sin cationes disponibles para balancear su reingreso a la apatita durante el proceso acoplado de reprecipitación, lo que favorece la nucleación y crecimiento de la monacita en los sectores metasomatizados (Harlov et al. 2002).

La ausencia de inclusiones de otros minerales de REE, como la xenotima (YPO_4), en las apatitas metasomatizadas estudiadas debe reflejar en parte, una baja concentración de Y+HREE en la apatita original lo cual es consistente con los contenidos característicamente bajos de Y y HREE de las rocas estudiadas (Rabbia et al. 2000; Reich 2001). Por otra parte, la distribución del Y observada en las imágenes de PIXE (Fig. 19d), indica que este elemento no se moviliza tanto como las LREE (La y Ce), durante el proceso hidrotermal. Ziemann et al. (2005) observaron una remoción menos eficiente de Y+HREE comparada con la de las LREE (90% para el caso del La y 40% para el caso del Y) en apatitas metasomatizadas en condiciones de metamorfismo en facies granulitas. Estos porcentajes son similares a lo observado en las apatitas de La Huifa-La Negra, en las que la disminución del La es del $\sim 86\%$ en tanto que la del Y es del 32% (Tabla 1). Por lo tanto, una combinación de bajos contenidos originales de Y y HREE y una baja eficiencia en su remoción durante los procesos acoplados de disolución y reprecipitación, podría explicar la ausencia de xenotima acompañando a monacita en las apatitas metasomáticas de las muestras estudiadas.

La Fig. 21 describe en forma esquemática el proceso de disolución-reprecipitación que permite explicar los rasgos observados en las apatitas de La Huifa-La Negra: generación de porosidad (turbidez), cambio composicional (disminución de trazas), formación de monacitas a partir de los contenidos de REE de la apatita original y contacto neto entre la apatita magmática y la metasomática. Este proceso es independiente de la solubilidad absoluta de la apatita en fluidos acuosos, que en

general es muy baja en fluidos naturales (Ayers y Watson 1993) y puede producir el reemplazo completo de una apatita por otra sin perder la forma externa o la morfología del cristal original, como sucede durante el seudomorfismo (ver Fig. 16 c y f). El intercambio de los elementos entre el frente de disolución-reprecipitación y los fluidos externos, se mantiene por la generación de la porosidad.

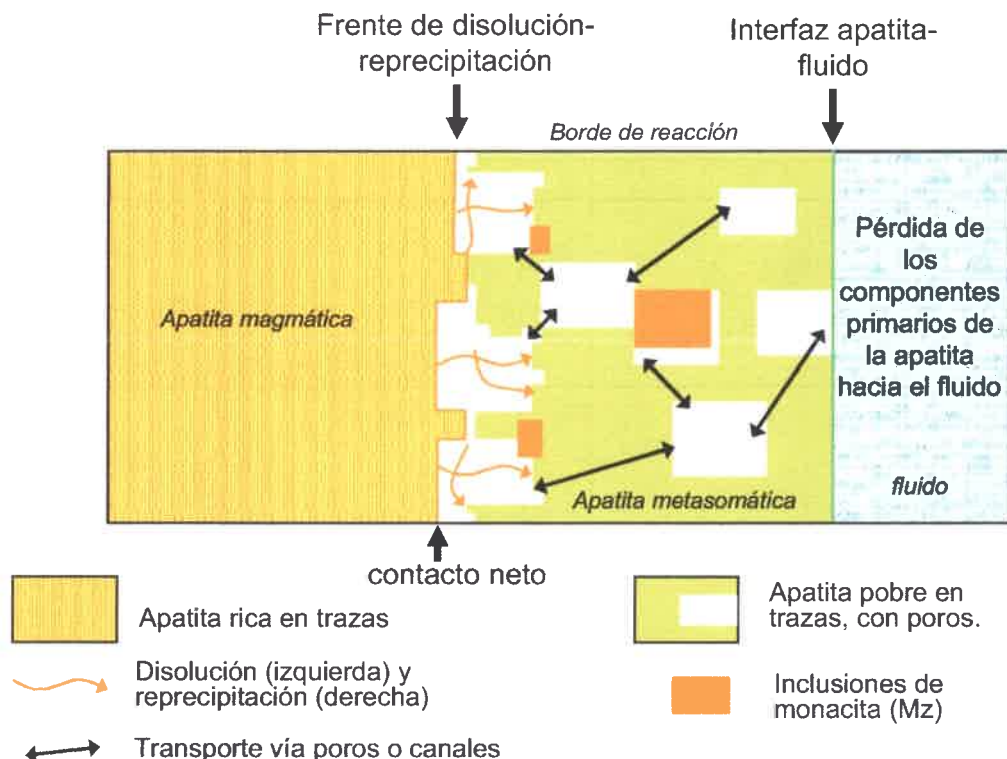


Fig. 21. Diagrama esquemático del proceso de disolución-reprecipitación acoplada. Modificado de (Geisler et al. 2007).

4.6.2. Composición de los fluidos hidrotermales

Harlov y Förster (2003), Harlov et al. (2002), Pollok et al. (2004), Harlov et al. (2004, 2005), realizaron estudios experimentales bajo condiciones controladas de P, T y composición de fluidos en cloro y fluorapatitas naturales, con el fin de reproducir la formación de inclusiones de minerales de REE (monacita/xenotima) observadas en apatitas naturales y poder definir las condiciones fisicoquímicas bajo las cuales se pueden formar. Según estos autores, las inclusiones de monacita (\pm xenotima) se forman en un amplio rango de temperaturas y presiones (300-900°C y 5-10 Kb), pero sólo en presencia de un fluido con un rango restringido en composición; es decir, que

se formen o no monacitas dependerá fundamentalmente tanto de la composición de la apatita primaria (que aporta las REE) como de la composición de los fluidos involucrados, y en un grado mucho menor, de la temperatura y la presión. Por lo tanto, la presencia o ausencia de monacita (\pm xenotima) en los dominios alterados de la apatita ayudaría a definir la química de los fluidos hidrotermales responsables tanto de su metasomatismo como de la alteración de la roca en general.

En este sentido, y de acuerdo a los resultados experimentales, los fluidos que inducen la formación de inclusiones de monacita (\pm xenotima) en apatita incluyen fluidos ricos en H₂O, mezclas de CO₂-H₂O y/o soluciones acuosas con KCl, H₂SO₄ y HCl. Las salmueras de NaCl, por su parte, han demostrado *no* ser efectivas en este proceso debido a que al no favorecer la pérdida de Na de la apatita magmática inhiben la liberación de las REE vinculadas a este elemento (Harlov 2015). Debido a la temprana saturación del magma con una fase fluida hidrosalina (ver Capítulo 5), las apatitas magmáticas de La Huifa-La Negra crecieron en equilibrio con fluidos ricos en cloro, por lo que la interacción con este tipo de fluidos no podría ser el responsable del metasomatismo observado en estas apatitas. En un medio rico en Cl, además, tanto el Si como las REE presentan alta movilidad (Barnes 1979; Haas et al. 1995; Newton y Manning 2000), algo que contrasta con la relativa poca movilidad de estos elementos observada en las apatitas de La Huifa-La Negra, que se manifiesta por la presencia de monacita en los sectores metasomatizados y la baja pérdida de Si durante este proceso. Por otra parte, el comportamiento del Cl y del Na que se destaca tanto por sus altas concentraciones en las apatitas primarias, como por la magnitud de sus pérdidas hacia el fluido durante el proceso metasomático, sería más consistente con una fase acuosa de baja salinidad durante la alteración.

Finalmente, el mapeo de distribución de elementos (imágenes de PIXE) muestra una clara asociación entre el arsénico y los sectores metasomatizados de las apatitas (Fig. e). Esta observación también apunta hacia la presencia de fluidos acuosos de baja salinidad como los responsables directos de la alteración debido a que el As en condiciones de ebullición se particiona fuertemente hacia la fase vapor (Williams-Jones y Heinrich 2005). Además, la presencia de As en las zonas metasomatizadas indica la

acción de fluidos oxidados, ya que para que este elemento sea incorporado a las apatitas y pueda reemplazar al P^{+5} en la posición tetraédrica, debe encontrarse como As^{+5} . Los resultados de LA-ICP-MS (Fig. c) indican además, que las apatitas metasomáticas están enriquecidas no solo en As sino también en Cu y Pb, indicando con ello que los fluidos causantes del metasomatismo transportaban metales en solución.

La identificación de monacitas en apatitas metasomatizadas indica por lo tanto, que la apatita magmática ha sufrido un proceso de alteración hidrotermal, *in situ*, y que por lo tanto no puede ser considerada para evaluar procesos magmáticos ni ser usada como un geocronómetro. Debido a que el metasomatismo involucra la disolución-reprecipitación de las apatitas magmáticas, este proceso podría ser particularmente limitante para la obtención de edades mediante el uso de las trazas de fisión. Esto podría explicar las dificultades reportadas por Makshev et al. (2004) en obtener edades en apatitas del depósito El Teniente mediante el uso de trazas de fisión, en muestras con alteración hidrotermal.

4.7. Conclusiones

Las apatitas magmáticas son susceptibles a la alteración hidrotermal *s.l.* en el ambiente fisicoquímico que prevalece en la formación de depósitos minerales de tipo pórfidos de cobre.

En casos extremos, bajo condiciones hidrotermales ácidas (alteración fílica - principalmente cuarzo-sericítica-, argílica y argílica avanzada), las apatitas primarias pueden disolverse parcial o completamente. Sin embargo, en presencia de soluciones hidrotermales menos agresivas (levemente ácidas a neutras) las apatitas magmáticas se equilibran bajo las nuevas condiciones a través de un proceso metasomático de disolución-reprecipitación *in situ* (apatitas metasomáticas).

Este proceso se caracteriza por el desarrollo de porosidad, cambios composicionales, la generación de inclusiones de monacita y por mostrar un contacto neto entre los sectores magmáticos y metasomatizados.

El reconocimiento de este proceso metasomático es importante cuando se planea estudiar procesos magmáticos, porque permite descartar de forma fácil y segura, aquellos granos de apatitas que no preservan las composiciones magmáticas originales.

En este trabajo se denominan *apatitas hidrotermales sensu stricto*, a aquellas apatitas que cristalizan directamente a partir de soluciones hidrotermales producto de un proceso en el que la disolución y la reprecipitación están desfasadas en el tiempo; y *apatitas metasomáticas* a aquellas apatitas hidrotermales producto de un proceso metasomático de disolución-reprecipitación acoplada *in situ*, en el que la cristalización de la nueva apatita se produce en conjunto con la disolución.

La fácil identificación, en las imágenes de electrones retrodispersados, de granos de monacita asociados a apatitas metasomáticas, es una herramienta valiosa para identificar eventos de alteración hidrotermal *s.l.* Esta Tesis constituye la primera mención a nivel mundial, de monacita metasomática en apatitas de sistemas de pórfidos.

El análisis de las diferencias composicionales entre las apatitas magmáticas y las metasomatizadas junto a la presencia de monacitas, permiten postular fluidos acuosos oxidados y de baja salinidad, con As, Cu, Pb y Si en solución, y descartar una composición rica en Cl (salmueras) para los fluidos que metasomatizaron estas apatitas.

Capítulo 5: Apatitas Magmáticas

5.1 Introducción

Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, las apatitas son potenciales indicadores de la evolución de los volátiles en un magma debido a que bajo condiciones físicoquímicas apropiadas, pueden incorporar en su estructura tanto halógenos (Cl y F) como azufre en su estado oxidado (S^{+6}). Los esfuerzos por poder utilizar las apatitas como guías del potencial mineralizante de un sistema magmático, parten con los trabajos pioneros de Roegge et al. (1974) y Williams y Cesbron (1977) quienes sobre una base empírica sugirieron una relación entre apatitas ricas en cloro y las rocas magmáticas vinculadas a mineralización de Cu. Posteriormente, algunos trabajos se centraron en el uso de las apatitas para monitorear el rol del Cl como agente de transporte de metales en rocas básicas (Boudreau et al. 1986; Boudreau 1993); otros, en el rol del azufre como indicador de los contenidos de S en los magmas (Imai et al. 1996; Streck y Dilles 1998), y otros, en identificar características como el grado de fraccionamiento o el estado de oxidación de un amplio espectro de magmas vinculados con distintos tipos de depósitos y también sin relación con mineralización (Belousova et al. 2001; Belousova et al. 2002; Chu et al. 2009; Cao et al. 2012).

Una de las principales limitaciones de la base de datos existente en la literatura sobre composiciones de apatitas vinculadas a depósitos minerales, es la escasa referencia a las posiciones texturales (inclusiones, microfenocristales, microlitos) de los granos estudiados, lo que ha dificultado la comprensión de los datos en términos de procesos (Piccoli y Candela 2002). En gran parte, esto se debe al procedimiento de trabajo utilizado en muchos estudios mineralógicos sobre apatitas, en los que se trabaja con concentrados de granos minerales y no con cortes transparentes donde se preservan las relaciones texturales de los distintos granos. Asimismo, cuando se trabaja con concentrados, se reduce fuertemente la probabilidad de incorporar a la población de estudio los granos de apatitas presentes como inclusiones en los fenocristales, que son

los que reflejan las condiciones más tempranas de la evolución de los volátiles en el sistema magmático.

En las últimas décadas se ha avanzado mucho, a través de trabajos experimentales y modelados numéricos, en la comprensión de las condiciones en las que se produce la exsolución de volátiles a partir de un magma y la transferencia de metales hacia la fase fluida como así también sobre el rol que elementos volátiles como el Cl y el S tienen en estos procesos (Shinohara et al. 1989; Shinohara 1994; Webster 1992; Webster 1997; Bai y Koster van Groos 1999; Webster y De Vivo 2002; Heinrich 2005, 2007; Simon et al. 2006; Webster et al. 2009; Bell y Simon 2011; Webster et al. 2015, entre otros). En paralelo, se ha avanzado también en la comprensión del comportamiento de la apatita en fundidos félsicos (Candela 1986; Piccoli y Candela 1994; Piccoli et al. 1999; Streck y Dilles 1998; Webster et al. 2009; Van Hoose et al. 2013; Doherty et al. 2014) y en la obtención de datos experimentales de coeficientes de partición apatita/fundido para Cl (Mathez y Webster 2005; Webster et al. 2009a; Doherty et al. 2014), y S (Peng et al. 1997; Parat y Holtz 2004).

En el presente capítulo, se discuten aspectos de la ocurrencia, textura y composición de las apatitas cristalizadas a partir de magmas félsicos relacionados temporal y espacialmente a mineralización de Cu-(Mo). El objetivo es utilizar la química de las apatitas, en términos de sus contenidos de halógenos y de azufre, en relación a su posición textural, como monitor de la evolución de dichos volátiles en el sistema magmático para evaluar el rol que éstos componentes tienen tanto en la exsolución de una fase fluida (el momento en que ésta ocurre en relación a la cristalización del magma y cuál es su composición), como así también en la partición de metales desde el fundido silicático hacia dicha fase volátil. Finalmente, se discuten las implicancias que los resultados obtenidos en este estudio tienen en la formación de los depósitos de tipo pórfidos de cobre.

Especial énfasis fue puesto en el análisis del Prospecto La Huifa-La Negra (LH-LN) porque aquí se detectó un tipo particular de apatitas muy ricas en Cl (hasta 4.52%), inusual para magmas félsicos (Piccoli y Candela 2002; Webster y Piccoli 2015). La primera parte de este capítulo se centra, por lo tanto, en la caracterización textural y

composicional de estas apatitas y su entorno petrológico, para dilucidar su origen y el potencial impacto que pueda tener su génesis con los procesos formadores de PCD. Una vez comprendido esto, se analizaron apatitas del depósito El Teniente, en los pórfidos relacionados espacial y temporalmente con la mineralización, para corroborar si los resultados obtenidos en LH-LN, eran la regla en estos sistemas. Los resultados obtenidos hicieron necesario ampliar el alcance de esta tesis, estudiando las apatitas del depósito Río Blanco-Los Bronces. En este depósito, a diferencia de los del área de Teniente (La Huifa-La Negra y El Teniente), la mineralización y los pórfidos asociados espacial y temporalmente a ésta, no se hospedan principalmente en las rocas de caja andesítica de la Formación Farellones), sino que se alojan mayormente en unidades equigranulares del batolito San Francisco (Deckart et al. 2005), conocidos como plutones pre-mineralización o plutones precursores. Estas rocas son más antiguas que los pórfidos vinculados a la mineralización (~8 a 12 Ma para las rocas equigranulares; ~5-6 Ma, para los pórfidos; Deckart et al. 2005) y reflejan los eventos de alzamiento ocurridos en este segmento de los Andes durante el Neógeno (Skewes y Holmgren 1993; Encinas et al. 2008; Makshev et al. 2009). Estudiar las apatitas tanto de los pórfidos asociados a la mineralización como de los plutones precursores formados a mayor profundidad, permite evaluar su composición en función de la presión.

5.2 Muestras analizadas

5.2.1. Prospecto La Huifa-La Negra

Se analizó un total de 20 muestras en este prospecto (ver ANEXO C). La mayor parte, corresponde al pórfido grueso descrito por Cuadra (1986), ubicado en la parte NE del prospecto, en la cercanía de la laguna La Negra (Fig. 2222), aunque también se analizaron muestras provenientes del pórfido fino, en los alrededores de la laguna La Huifa, y en las áreas de El Enchufe y Acceso a Puquios (ver Fig. 6, Capítulo 2). La razón para estudiar el pórfido grueso en mayor detalle, es que se dispone de dataciones, y por lo tanto se pueden vincular los procesos que aquí se identificaron, a una edad determinada. En efecto, este cuerpo fue datado en $7,35 \pm 0,12$ Ma por el método U-Pb en circones (Peter Friksen, comunicación personal, 2008); en $7,0 \pm 0,4$ Ma, por K-Ar en

biotita hidrotermal (Cuadra 1986) y en $6,97 \pm 0,10$ Ma, por $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ edad de plateau (Maksaev et al. 2004; edad realizada en la misma muestra de Cuadra 1986). En las cercanías de la laguna La Huifa, Morel (1992) determinó, además, una edad de $6,8 \pm 0,2$ Ma por el método K-Ar en roca total, en una roca sericitizada y turmalinizada (sondaje ES-23 237m en brecha de turmalina). Estos resultados indican que la actividad magmática-hidrotermal en el prospecto comenzó alrededor de los 7 Ma, es decir, ~ 2 Ma más antiguo que el Pórfido Teniente ($5,28 \pm 0,1$ Ma), el cuerpo dacítico principal del depósito El Teniente, por lo que la actividad de La Huifa-La Negra es la más antigua reconocida hasta la fecha en sector de El Teniente y sus alrededores.

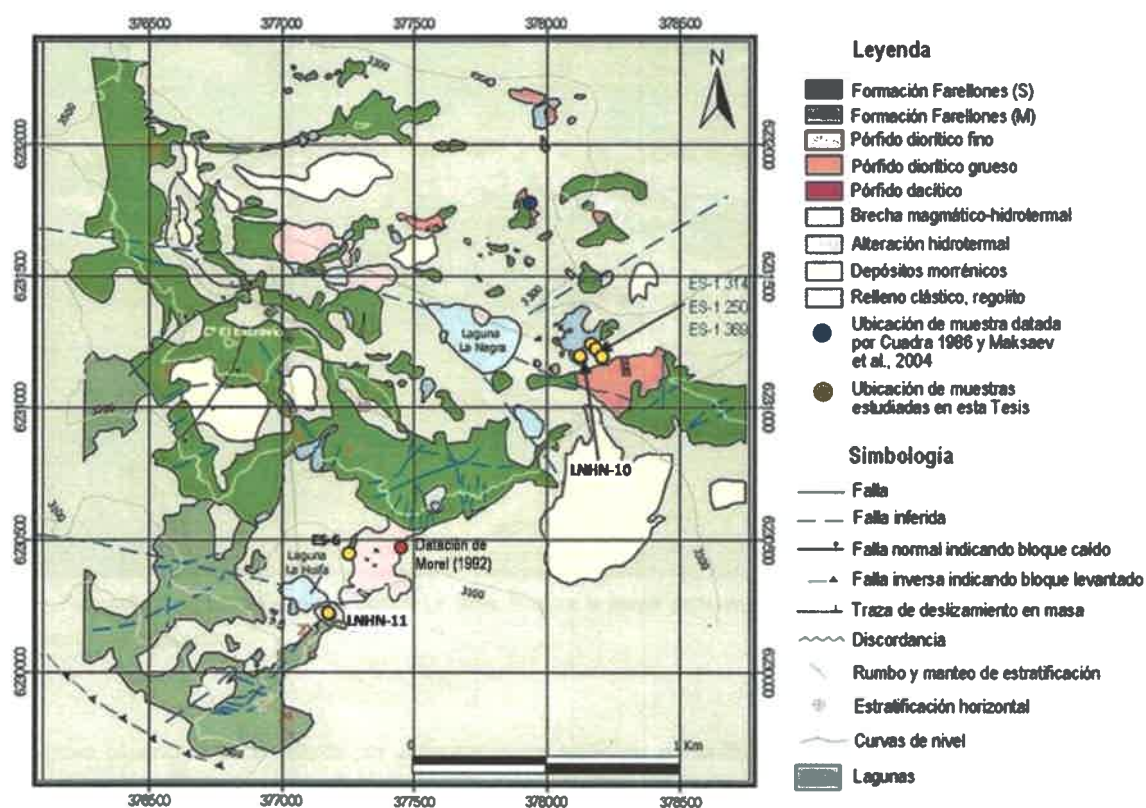


Fig. 22. Mapa geológico del prospecto La Huifa-La Negra (basado en Cuadra 1985; tomado y modificado de Cares 2004). Incluye la ubicación de aquellas muestras estudiadas en esta Tesis de las que se dispone de datos geoquímicos.

Las rocas más frescas obtenidas en el prospecto, y de las que se cuenta con datos geoquímicos, son ES-1 369; ES-1 250 y LHN-10; presentan pérdida por calcinación $<0,5\%$ (Tabla 3). Las dos primeras corresponden a muestras de sondaje, y la tercera a muestra de superficie en el área de la laguna La Negra (fig. 22). El sondaje ES-1,

realizado al SE de la laguna La Negra, atraviesa el Pórfido Dacítico Grueso, que presenta alteración potásica predominante, y leyes de cobre variables entre 0,03 y 0,45% CuT, y de molibdeno entre 0,001 y 0,005% MoT (Cuadra 1982). Estas rocas, tienen una apariencia leucocrática (índice de color ≤ 10) y corresponden a rocas holocristalinas, de textura hipidiomórfica inequigranular, porfídica a seriada, de grano medio a grueso (1-8 mm) y masa fundamental fina (0,1- 0,8 mm). Los fenocristales varían en las muestras entre 35-50%vol, y están esencialmente compuestos por plagioclasa con cantidades subordinadas de anfíbol euhedral cristalizado tempranamente (1-13 %vol), biotita (4-6 %vol.), cuarzo (~5 %vol) y opacos. La masa fundamental está mayoritariamente compuesta por plagioclasa, cuarzo y feldespato potásico, con menores proporciones de biotita, anfíbol y opacos. Los minerales accesorios son magnetita \pm ilmenita, circón, esfena y apatita. Modalmente, estos pórfidos, corresponden a granodioritas/dacitas.

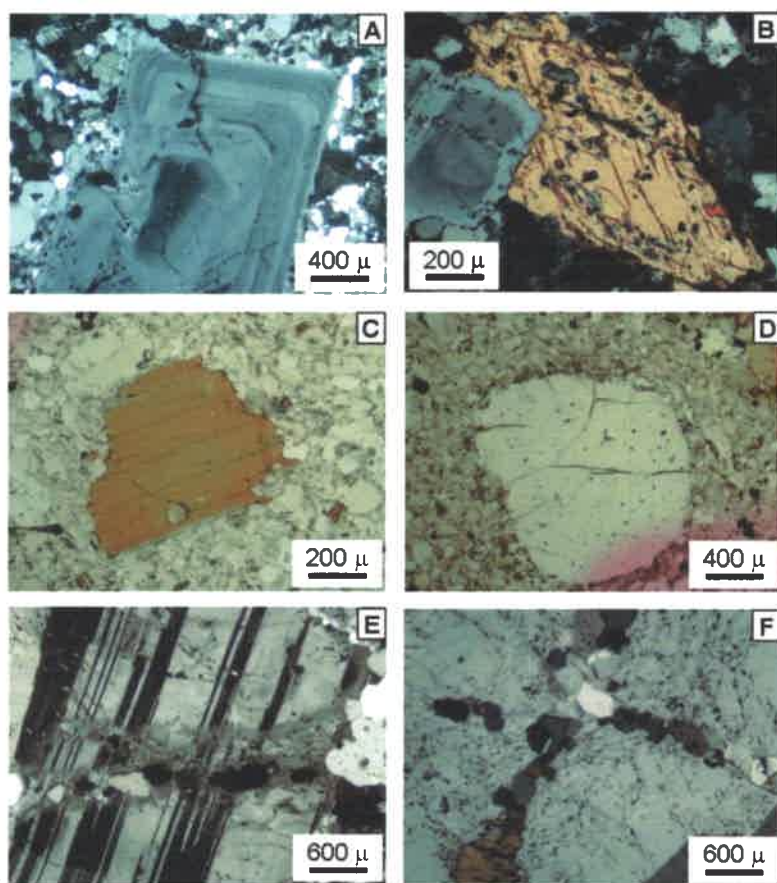


Fig. 23. Fotografías de secciones delgadas de muestras frescas de La Huifa-La Negra, tomadas con microscopio óptico. A. Cristal de plagioclasa fresco con zonación magmática (muestra ES-1 250). Nótese la pasta félsica de grano fino. Fotografía tomada con luz transmitida, nicoles cruzados. B. Fenocristal de hornblenda y plagioclasa en muestra ES-1 369 (nicoles cruzados). C. Fenocristal fresco de biotita en muestra LHN-10 (nicoles paralelos). D. Fenocristal redondeado de cuarzo en muestra ES-1 369 (nicoles paralelos). E. Vetilla de Qz-FK atravesando fenocristal de plagioclasa en muestra LHN-10 (nicoles cruzados). Estas vetillas son delgadas (<0,5 mm) sinuosas y discontinuas a escala del corte transparente. F. Crucero de vetillas de Qz-FK y Qz-Bt, en fenocristal de plagioclasa en muestra LHN-10.

El grado de alteración hidrotermal de las rocas seleccionadas es relativamente bajo, por lo que los minerales primarios (plagioclasas, anfíboles, biotita) se encuentran preservados (Fig. 23 A-D). De todas maneras, aún en estas rocas frescas, es posible observar bajo el microscopio vetillas de feldespato potásico y cuarzo (Fig. 23E) o cruceros de vetillas de cuarzo y cuarzo-biotita (Fig. 23F), atravesando fenocristales frescos de plagioclasa, en los que se preservan las composiciones y el maclado original. Este tipo de vetillas corresponde a la etapa temprana de alteración potásica.

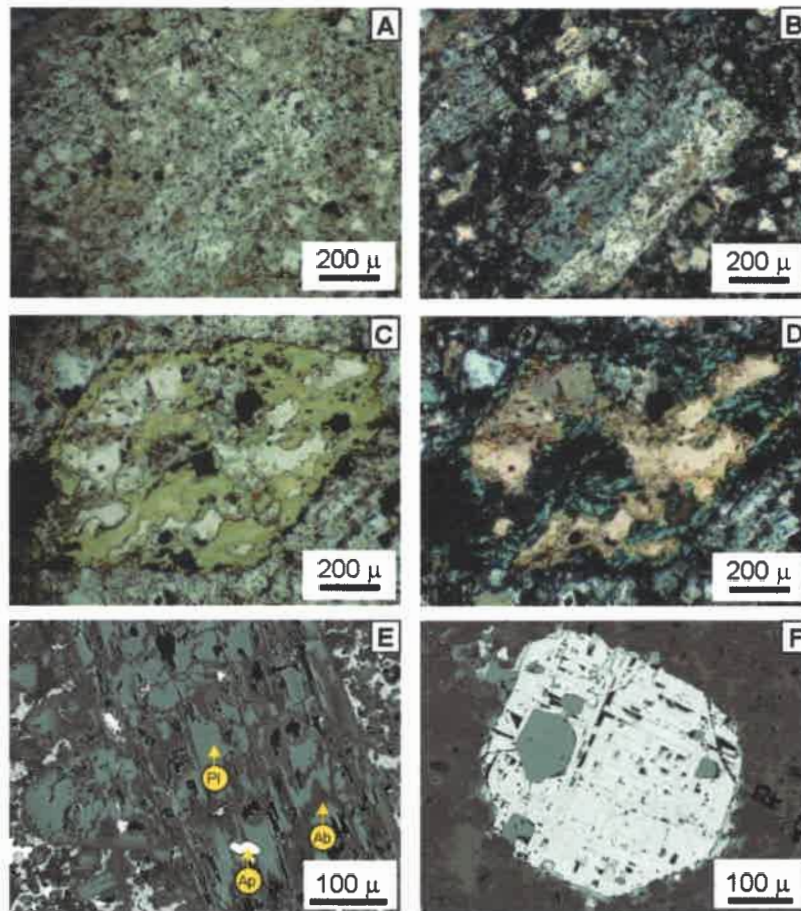


Fig. 24. Fotografías de la muestra LHN-11, con alteración propilítica. Esta roca fue clasificada por Cares (2004) como dacita-riodacita utilizando el diagrama de elementos inmóviles $\text{SiO}_2\text{-Zr/TiO}_2$ de Winchester y Floyd (1977). A y B. Fotografía tomada con microscopio óptico. Aspecto de la muestra con nicols paralelos y cruzados respectivamente. Las plagioclasas se encuentran alteradas a albita, sericita y carbonato, con una proporción menor de epidoto, pero es posible encontrar relictos de plagioclasa primaria. C y D. Sección basal de anfíbol completamente alterado a clorita, carbonato y rutilo. E. Imagen de electrones retrodispersados tomada mediante microsonda electrónica, donde se muestra fenocristal de plagioclasa parcialmente alterada a albita (Ab). Pl: plagioclasa primaria preservada; Ap: inclusión de apatita. F. Imagen de electrones retrodispersados de grano de magnetita exsuelta parcialmente reemplazada por hematita en los bordes. Los granos grises en el interior del grano corresponden a inclusiones de apatita magmática.

Con la finalidad de evaluar si las apatitas magmáticas pueden preservar sus composiciones primarias en muestras con alteración hidrotermal, se seleccionaron muestras con distinto tipo de alteración, como por ejemplo, la LHN-11 y la ES-1 314. La muestra LHN-11 corresponde a una muestra de superficie del Pórfido Dacítico Fino en el sector de La Huifa (Fig. 22) que se encuentra afectada por alteración propilítica. De acuerdo a la clasificación química de elementos inmóviles (SiO_2 vs. Zr/TiO_2) para rocas volcánicas de Winchester y Floyd (1977), esta roca corresponde a una dacita-riodacita. Las plagioclasas se encuentran alteradas a albita \pm sericita \pm carbonato \pm epidoto (Fig. 24A y B), aunque es posible encontrar relictos de composiciones primarias preservadas en los que pueden encontrarse inclusiones de apatitas (Fig. 24E). Los ferromagnesianos están completamente transformados a clorita, carbonato y rutilo (Fig. 24 C y D), y las magnetitas presentan un borde de reemplazo de hematita (Fig. 24F). No se han reconocido sulfuros en esta muestra.

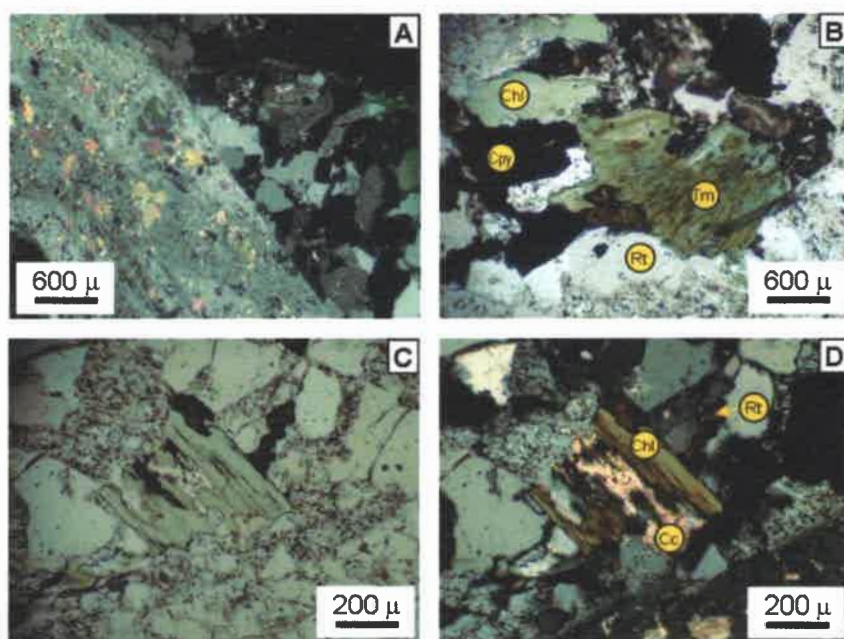


Fig. 25. Fotografías tomadas con microscopio óptico de una sección delgada de la muestra ES-1 314, con alteración fílica. Esta roca fue clasificada por Cares (2004) como dacita-riodacita utilizando el diagrama de elementos inmóviles SiO_2 - Zr/TiO_2 de Winchester y Floyd (1977). **A.** Fotografía correspondiente a fenocristal de plagioclasa alterado a sericita-carbonato (tomada con nicoles cruzados). **B.** Fotografía de turmalina en roseta asociada a calcopirita y a ferromagnesianos alterados a clorita, carbonato y rutilo (tomada con nicoles cruzados). **C.** Fotografía de biotita completamente alterada a clorita, carbonato y rutilo (nicoles paralelos). **D.** Idem anterior (con nicoles cruzados).

La muestra ES-1 314, es una roca correspondiente al Pórfido Dacítico Grueso del área de la laguna La Negra, que presenta alteración fílica (cuarzo-sericítica). De acuerdo a la clasificación química de elementos inmóviles (SiO_2 vs. Zr/TiO_2) de Winchester y Floyd (1977) esta roca corresponde a una dacita-riodacita (Cares 2004). Los fenocristales de plagioclasa están alterados a sericita y carbonato (Fig. 2 Fig. 5A). Los ferromagnesianos se encuentran completamente transformados en clorita, carbonato y rutilo (Fig. 25 C y D). La muestra presenta además turmalina en forma de rosetas y diseminada en la roca, en parte asociada con calcopirita (Fig. 25B). Hay también pirita presente, y su proporción es mayor que la de la calcopirita.

	LHN11 ¹	LHN-10 ¹	ES-1 250 ²	ES-1 369 ²	ES-1 314 ¹
SiO ₂	66,31	67,96	68,15	69,65	69,66
TiO ₂	0,43	0,39	0,38	0,33	0,34
Al ₂ O ₃	17,43	16,22	15,85	16,01	15,23
Fe ₂ O ₃	2,90	2,79	3,24	2,54	2,24
MnO	0,06	0,05	0,04	0,04	0,02
MgO	0,96	1,16	1,16	1,01	1,03
CaO	2,28	3,41	2,89	3,15	1,91
Na ₂ O	5,62	4,99	4,72	4,88	4,09
K ₂ O	2,47	2,37	2,96	2,36	3,42
P ₂ O ₅	0,17	0,13	0,13	0,11	0,11
PPC	1,78	0,49	0,48	0,33	1,84
TOTAL	100,41	99,96	100,00	100,42	99,89
ASI (A/CNK) ³	1,08	0,96	0,98	0,98	1,10
N/NK ⁴	0,78	0,76	0,71	0,76	0,65

¹ Tomadas de Cares (2004)

² Tomadas de Reich (2001).

³ Relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$.

⁴ Relación molar $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$

Tabla 3. Análisis químicos de roca total (elementos mayoritarios) de las rocas de La Huifa-La Negra. PPC: Pérdida por calcinación.

La Tabla 3 muestra la composición química de las rocas de LH-LN en términos de sus elementos mayoritarios. Como se mencionó anteriormente, estos pórfidos corresponden a rocas dacíticas a riódacíticas (66,3-69,7 % en peso de SiO_2) y sus características geoquímicas reflejan una naturaleza *adakítica*: presentan contenidos

altos de sodio (~4,1-5,6 % en peso de Na₂O), aluminio (15-17 % en peso de Al₂O₃) y Sr (543-706 ppm), y bajos de Y (~ 6 ppm). Presentan altas relaciones Sr/Y: 80-140 y patrones característicamente empinados de REE (relación La/Yb: 27-33), y ausencia de anomalía de Eu. Las rocas más frescas (con pérdidas por calcinación <1%) tienen un carácter claramente metaluminoso (ASI~1) (Rabbia et al. 2000; Reich 2001, Cares 2004) y pueden ser clasificadas como granitoides tipo "I" modificados (ricos-Na, Rabbia et al. 2001).

5.2.2. Depósito El Teniente

El depósito El Teniente es un depósito de clase mundial (Singer 1995), con ~94MTn de cobre. Se cree que su tamaño podría ser el resultado de la superposición de una serie de eventos de mineralización, en un período prolongado de tiempo, combinado con un rol eficiente de las rocas de caja máficas (trampa redox; Rabbia et al. 2009) y una óptima focalización de los pulsos de mineralización (Vry et al. 2010). Makshev et al. (2004) han reconocido cinco eventos de mineralización, comprendidos entre los 6,30 y los 4,42 Ma (Re-Os en molibdenita), y cinco eventos intrusivos félsicos, entre 6,46 y 4,82 Ma (U-Pb en circones); es decir, que la actividad magmática-hidrotermal en el área del yacimiento se ha mantenido activa, aunque no necesariamente de manera continua, por un período de ~2 Ma. Las unidades félsicas intruyen a las rocas máficas de la Formación Farellones, conocidas como la "andesitas de la mina" o como CMET (Complejo Máfico El Teniente; Skewes y Arévalo 2000). Las unidades félsicas reciben distintos nombres en el depósito, entre las que se distinguen la tonalita Sewell, el intrusivo de mayor tamaño en el área; pequeños stocks de pórfidos dacíticos (al E de la brecha Braden; Fig. 26), el Pórfido A y el Pórfido Teniente; el último evento registrado de magmatismo félsico, corresponde a diques latíticos menores en el área SO (Fig. 26).

Numerosas unidades de brechas (*breccia pipes*) mineralizadas de origen magmático-hidrotermal, se emplazaron durante el mismo período en que lo hicieron los cuerpos félsicos. La Fig. 27 sintetiza la geología aquí descrita.

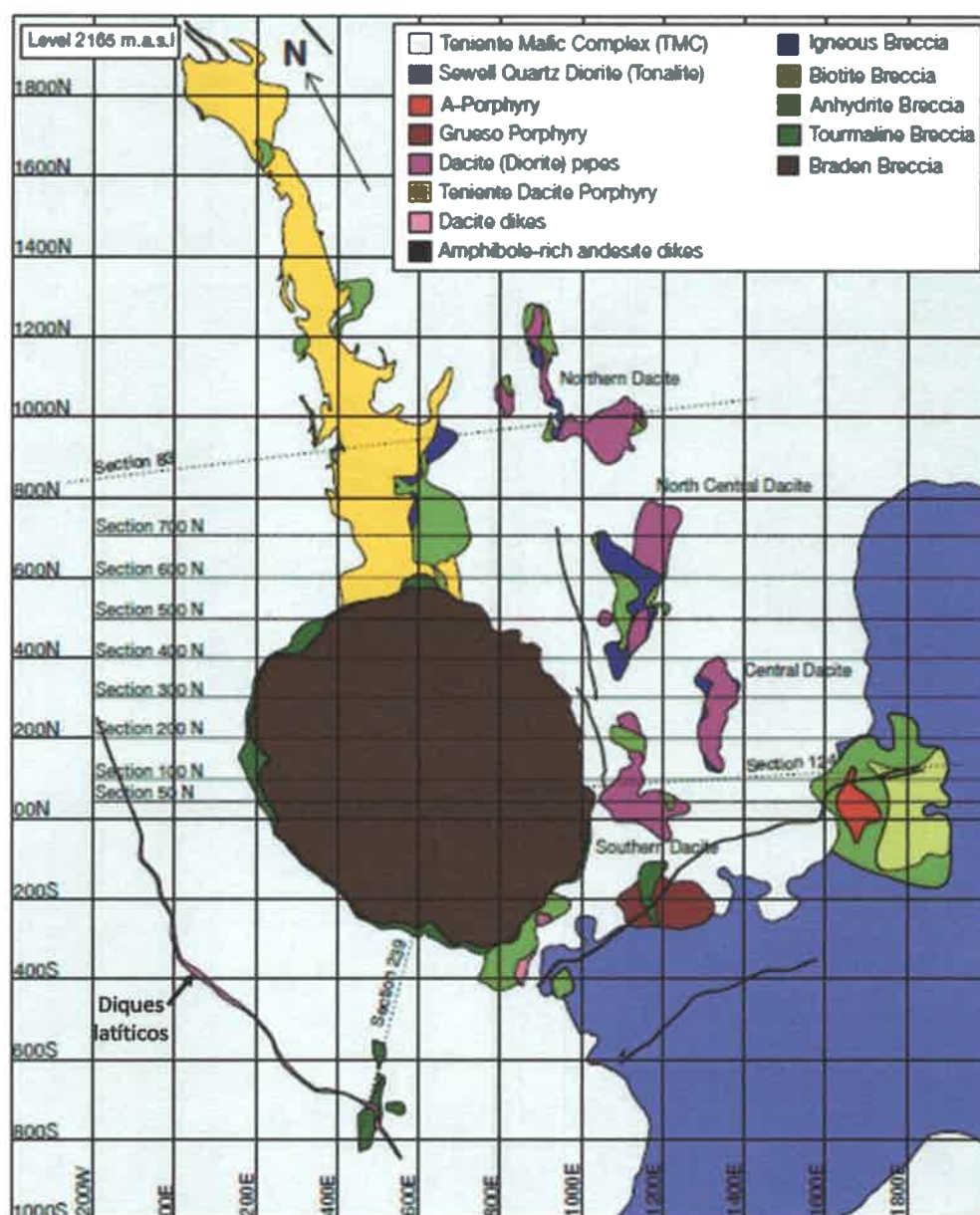


Fig. 26. Geología simplificada del depósito El Teniente (Nivel 2). Tomado y modificado de Vry et al (2010).

El Pórfido Dacítico Teniente, la unidad félsica de mayores dimensiones en el depósito, ha sido históricamente considerada la causante de la mineralización en el depósito (Howell y Molloy 1960; Camus 1975; Cuadra 1986). Por esa razón fue la unidad seleccionada para estudiar las apatitas de este depósito. Se analizó un total de 13 muestras de esta unidad (ver ANEXO D). Las muestras en general están más alteradas que en el prospecto La Huifa-La Negra, lo que se refleja en una mayor pérdida por calcinación (Tabla 4).

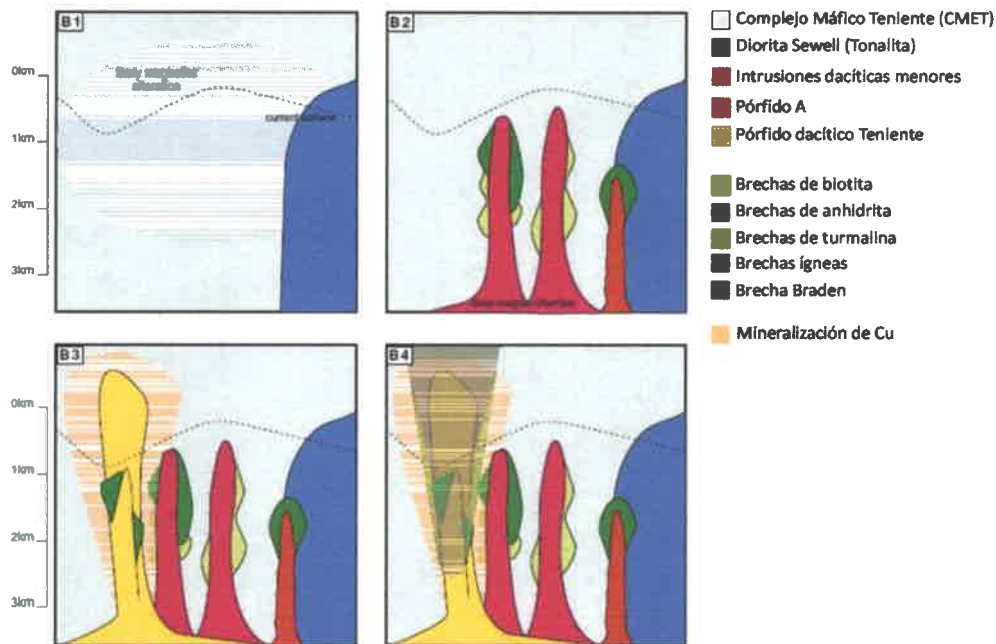


Fig. 27. Síntesis de la geología de El Teniente según Vry et al. (2010). B1. Intrusión de la diorita Sewell en el Complejo Máfico Teniente (CMET). B2. Intrusiones del Pórfido A y de intrusivos félsicos menores alimentados por una cámara magmática profunda. Están asociadas a brechas magmáticas-hidrotermales cementadas con biotita, anhidrita o turmalina. B3. Intrusión multifásica del pórfido dacítico Teniente, acompañada por brechas magmático-hidrotermales y vetillas de mineralización. B4. Formación de la brecha Braden en el centro del depósito, formada en un evento sinmineralización, probablemente relacionado en el tiempo al emplazamiento de los dique latíticos anulares (Maksaev et al. 2004).

Las rocas estudiadas son leucocráticas (con bajo índice de color (M (biotita+anfíbol+opaco): 5-7%; Rojas 2002). Modalmente, corresponden a rocas dacíticas. Presentan textura porfírica, con fenocristales de plagioclasa, biotita y cuarzo; el anfíbol, cuando está presente, es escaso y está completamente alterado a clorita. Los minerales accesorios son apatita, circón y esfena. La Tabla 4 muestra la composición química de elementos mayoritarios del Pórfido Teniente. Los contenidos de SiO₂ varían entre 62,6-65,4 % en peso de SiO₂, y al igual que las rocas de LH-LN presentan características adakíticas representadas por contenidos altos de sodio (5,4-6,4 % en peso de Na₂O), aluminio (16,7-17,2 % en peso de Al₂O₃) y Sr (720-970 ppm), y bajos de Y (~ 7 ppm). Presentan altas relaciones Sr/Y: 65-240, alta relación La/Yb (35-45), y ausencia de anomalía de Eu (no mostrados en la Tabla 4). Las rocas tienen un carácter claramente metaluminoso (ASI<1).

SAMPLE	PÓRFIDO TENIENTE					
	ET-1561 136.5 m	ET-1716 563 m	ET-1326 267 m	ET-1561 177.5 m	ET-1943 273 m	ET-1943 637 m
SiO ₂	62,87	65,40	63,05	62,56	65,39	65,09
Al ₂ O ₃	17,01	16,73	17,21	16,93	16,77	16,91
Fe ₂ O ₃	2,47	2,26	3,42	2,66	0,84	1,82
MnO	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
MgO	1,42	0,79	1,48	1,40	0,90	0,89
CaO	3,95	2,99	3,88	3,96	3,27	3,08
Na ₂ O	5,90	5,42	5,81	5,74	6,35	5,95
K ₂ O	2,28	2,77	2,09	2,24	2,53	2,57
TiO ₂	0,47	0,34	0,49	0,47	0,40	0,39
P ₂ O ₅	0,21	0,14	0,23	0,19	0,16	0,14
PPC	3,20	1,90	2,22	3,43	3,71	2,82
TOTAL	99,79	98,76	99,88	99,60	100,31	99,67
ASI (A/CNK)	0,88	0,96	0,91	0,89	0,88	0,93
N/NK	0,80	0,75	0,81	0,80	0,79	0,78

Tabla 4. Análisis químicos de roca total (elementos mayoritarios) del Pórfido Teniente. PPC: Pérdida por calcinación.

5.2.3. Depósito Río Blanco-Los Bronces

El depósito Río Blanco se hospeda, en parte, en rocas volcánicas andesíticas de la Formación Farellones, de $16,77 \pm 0,25$ a $17,20 \pm 0,05$ Ma, aunque mayormente se aloja en las unidades del batolito de San Francisco, que incluye, en la terminología de la mina, la granodiorita Río Blanco de $11,96 \pm 0,40$ Ma, la Granodiorita Cascada, de $8,40 \pm 0,23$ Ma, y la Diorita, de $8,16 \pm 0,45$ Ma, consideradas como roca de caja; se las conoce también como intrusivos pre-mineralización, o intrusivos precursores. En el yacimiento ocurren intrusiones dacíticas hipabisales (conocidas genéricamente como los pórfidos tardíos) que se emplazan en las unidades mencionadas del batolito. Corresponden al Pórfido Cuarzo-monzonítico (PQM; $6,32 \pm 0,09$ Ma), el Pórfido Feldespático (PF; $5,84 \pm 0,03$ Ma) y el Pórfido Don Luis (PDL; $5,23 \pm 0,07$ Ma). Las edades fueron determinadas Deckart et al. (2005), mediante el método $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ID-TIMS (isotope dilution –thermal ionisation mass spectrometry).

El depósito se caracteriza por la presencia de brechas de turmalina con mineralización primaria de cobre (como la Brecha Donoso) en las que se han identificado diferentes

tipos de inclusiones fluidas indicando la participación de varios tipos de fluidos magmáticos en su formación. Skewes et al. (2003) han reconocido fluidos magmáticos supercríticos, altamente salinos, de alta temperatura, probablemente exsueitos a presiones relativamente altas (> 1 Kb), como así también, fluidos de alta temperatura pero que sugieren separación de fases (*boiling*) o exsolución de brine y vapor directamente del magma, bajo condiciones de menor presión.

Las rocas de caja, o precursores, son rocas leucocráticas que se clasifican petrográficamente como granodioritas, leuco-cuarzo monzodioritas, cuarzo dioritas y leuco tonalita o trondhjemitas. Algunas características petrográficas de estas rocas, como la presencia de texturas granofídica y micrográfica, sugieren un emplazamiento y cristalización de los intrusivos en niveles relativamente someros de la corteza (< 8 Km), aunque mayores en comparación a los pórfidos (Möller 2005). Los pórfidos, por su parte, se clasifican petrográficamente como leuco-dacitas, leuco-cuarzo monzodioritas y leuco-granodioritas; presentan textura porfídica, con pasta de tamaño, en general, fino.

Mineralógicamente, ambos grupos de rocas son parecidos en cuanto a que están constituidos principalmente por plagioclasa mayoritaria, feldespato potásico, cuarzo y biotita, con fases accesorias como magnetita, apatita, circón y esfena. Solo las rocas plutónicas, sin embargo, presentan anfíbol euhedral, cristalizado tempranamente; las porfíricas no presentan anfíbol (Möller 2005).

La Tabla 5, muestra la química de elementos mayoritarios de las distintas unidades. Los contenidos de SiO_2 de las rocas equigranulares, excepto la diorita ($\sim 58\%$), es de $\sim 67\%$ en peso; al igual que las demás rocas estudiadas, presentan características *adakíticas*, con altos contenidos de Na_2O (entre ~ 4 y 5% en peso de Na_2O), aluminio (entre ~ 16 y 18% en peso de Al_2O_3) y Sr (505-585 ppm), y bajos de Y (~ 7 ppm). Las relaciones Sr/Y (63-106), y La/Yb (35-45), son altas; no presentan anomalía de Eu en los patrones normalizados de REE (no mostrados en la Tabla 5). Las rocas tienen un carácter claramente metaluminoso ($\text{ASI} < 1$).

Los pórfidos jóvenes son en general más ricos en SiO₂ que las rocas equigranulares, ~69-72% SiO₂ en peso; con altos contenidos de sodio (entre ~ 5-7 % en peso de Na₂O), aluminio (entre ~15 y 16 % en peso de Al₂O₃) y Sr (220-591 ppm), y bajos de Y (~ 3 ppm). Las relaciones Sr/Y (91-232), y La/Yb (33-91), son altas; no presentan anomalía de Eu en los patrones normalizados de REE (no mostrados en la Tabla 5). Las rocas tienen un carácter claramente metaluminoso (ASI<1).

Unidad	GDRB			GDCC		DIOR	PQM
Muestra	AN170-63,53	AN173-12,5	AN174-203,05	AN-D-143-252	AN702-271	AN176-48	AN522-523
SiO ₂	66,73	66,41	66,73	66,47	66,50	58,38	69,96
Al ₂ O ₃	15,64	15,47	15,71	16,09	15,91	17,91	15,46
Fe ₂ O ₃	3,46	2,90	3,05	3,49	3,26	5,98	0,85
MnO	0,05	0,04	0,04	0,06	0,03	0,04	0,01
MgO	1,76	1,60	1,79	1,53	1,27	2,77	0,52
CaO	3,77	3,95	4,08	3,75	2,66	4,85	1,63
Na ₂ O	4,40	4,51	4,38	4,67	4,83	4,56	5,21
K ₂ O	3,09	3,00	3,17	2,91	3,04	1,89	4,01
TiO ₂	0,49	0,47	0,51	0,53	0,49	1,02	0,22
P ₂ O ₅	0,15	0,14	0,15	0,17	0,15	0,24	0,10
PPC	0,49	0,71	0,65	0,45	1,67	2,38	2,02
TOTAL	100,04	99,19	100,26	100,11	99,81	100,01	100,00
ASI (A/CNK)	0,90	0,87	0,87	0,91	0,99	0,98	0,97
N/NK	0,68	0,70	0,68	0,71	0,71	0,79	0,66

Unidad	PF			PDL				
Muestra	AN-D-85-438	AN737-65	AN673-249	AN746-337	AN746-344	AN616-186	AN375-246	AN617-486
SiO ₂	69,24	68,93	68,90	71,84	70,99	70,77	68,98	69,63
Al ₂ O ₃	15,59	15,81	16,09	15,47	15,56	15,70	15,60	15,45
Fe ₂ O ₃	0,64	1,24	1,26	0,38	0,40	0,59	0,75	0,50
MnO	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01
MgO	0,46	0,67	0,57	0,46	0,46	0,52	0,60	0,54
CaO	1,96	1,80	1,72	0,60	0,92	0,79	1,23	1,34
Na ₂ O	5,09	4,62	6,10	6,86	6,86	7,11	5,92	5,26
K ₂ O	3,78	4,61	3,03	3,08	2,96	2,74	4,43	4,69
TiO ₂	0,23	0,26	0,27	0,21	0,21	0,23	0,21	0,23
P ₂ O ₅	0,08	0,12	0,11	0,09	0,10	0,10	0,09	0,16
PPC	2,91	1,92	1,94	1,02	1,53	1,43	2,16	2,19
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
ASI (A/CNK)	0,97	1,00	0,98	0,99	0,96	0,98	0,93	0,96
N/NK	0,67	0,60	0,75	0,77	0,78	0,80	0,67	0,63

Tabla 5. Análisis químicos de roca total (elementos mayoritarios) de las distintas unidades de Río Blanco. GDRB: Granodiorita Río Blanco; GDCC: Granodiorita Cascada; DIOR: Diorita; PQM: Pórfido Cuarzo Monzonítico; PF: Pórfido Cuarzo-Feldespático; PDL: Pórfido Don Luis. Las tres primeras corresponden a las unidades premineralización o también llamadas, plutones precursores, del batolito de San Francisco. Las tres últimas, son conocidas, en el depósito, como los "pórfidos tardíos". PPC: Pérdida por calcinación.

5.3. Relaciones texturales

Todas las apatitas magmáticas analizadas en esta Tesis fueron seleccionadas siguiendo los criterios desarrollados en el Capítulo 4, para evitar los efectos de la alteración hidrotermal. Las rocas con mayor grado de alteración tienen menos apatitas magmáticas preservadas, en particular, aquellas de textura porfírica, debido a que, como se vio en el Capítulo 4, las apatitas de la pasta son más susceptibles de ser afectadas por la alteración hidrotermal que aquellas que están protegidas en los fenocristales.

Las rocas estudiadas presentan, en general, textura porfírica con fenocristales que constituyen entre un 35 y un ~50% de la roca. La excepción la constituyen las rocas equigranulares de Río Blanco-Los Bronces (Granodiorita Río Blanco, Granodiorita Cascada y la Diorita). Los granos de apatita, en general, se encuentran incluidos, total o parcialmente, en fenocristales de plagioclasa, anfíbol, óxidos de $Fe\pm Ti$ y biotita, indicando que las apatitas comenzaron a cristalizar tempranamente en estas rocas; se encuentran además como inclusiones en fenocristales de cuarzo y como microfenocristales en la pasta. En las rocas equigranulares, no es posible clasificar las apatitas como inclusiones y granos en la pasta, pero texturalmente las plagioclasas, los anfíboles, las biotitas y los óxidos, presentan formas euhedrales indicando que cristalizaron más tempranamente que el feldespato potásico y el cuarzo.

Las apatitas magmáticas, en general, son euhedrales. Los granos que se encuentran como inclusiones en los fenocristales son de pequeño tamaño (~10-50 μ), en tanto que los que se presentan como microfenocristales pueden alcanzar tamaños de hasta ~250-300 μ . Los granos de apatita magmática incluidos en otras fases ígneas portadoras de volátiles como los anfíboles y biotitas, son potencialmente susceptibles a reequilibrio subsólido de los contenidos de volátiles (Piccoli y Candela 1994). Por esta razón, y porque además las apatitas incluidas en estos minerales generalmente presentan evidencias de metasomatismo, para la evaluación del comportamiento de los volátiles durante la cristalización magmática, sólo se considerarán aquellos granos de apatita incluidos en fases anhidras (principalmente plagioclasas y óxidos de $Fe\pm Ti$; ocasionalmente ortopiroxeno).

5.4 Apatitas magmáticas del prospecto La Huifa-La Negra

5.4.1. Resultados

Se obtuvieron más de 300 análisis de apatitas magmáticas ubicadas en distintas posiciones texturales, en un total de 20 muestras del prospecto La Huifa-La Negra. Parte de los resultados, corresponden a análisis completos (elementos mayoritarios y minoritarios, y algunos traza determinados con LA-ICP-MS); el resto, corresponde a análisis solo de contenidos de volátiles: SO₃, Cl, F y OH (ver los resultados en Anexo D).

5.4.1.1. Composición

Los análisis composicionales más completos disponibles en este prospecto (muestra LHN10), indican que independientemente de su posición textural, las apatitas magmáticas estudiadas se caracterizan composicionalmente por tener cantidades significativas de un grupo variado de elementos minoritarios (Si, Na, REE, Mn, Fe, Mg, S, Sr) aunque el rasgo más distintivo de las apatitas de LH-LN, considerando los análisis de volátiles de todas las muestras, es su contenido inusualmente alto de cloro (hasta 4,52 % en peso de Cl), y su alto contenido de azufre (hasta 0,98% en peso de SO₃). La Tabla 6 muestra análisis representativos completos (elementos mayoritarios y minoritarios) de las apatitas magmáticas de LH-LN.

Previo a la evaluación de los elementos volátiles en las apatitas magmáticas de LH-LN, se comparará aquellas apatitas con análisis completos, con aquellas características de granitos de tipo I y de tipo S. Además, se las comparará con apatitas de rocas granitoides altamente fraccionadas y oxidadas, vinculadas a mineralización hidrotermal de Cu-Au (Mount Isa Inlier, Australia; Belousova et al. 2001).

Análisis #	226	215	228	227	134	201	219	231	208	220	216	233	213	211	224	MDLox%*
SiO ₂	0,21	0,23	0,25	0,21	0,18	0,23	0,24	0,22	0,21	0,19	0,26	0,24	0,14	0,20	0,16	0,039
La ₂ O ₃	0,14	0,17	0,14	0,18	0,22	0,13	0,20	0,10	0,13	0,11	0,23	0,46	0,22	0,20	0,31	0,127
Ce ₂ O ₃	0,28	0,37	0,31	0,28	0,34	0,36	0,37	0,39	0,35	0,42	0,34	0,71	0,35	0,48	0,53	0,109
FeO	0,09	0,18	0,07	0,08	0,16	0,15	0,06	0,19	0,12	0,07	0,18	0,30	0,16	0,12	0,14	0,041
MnO	0,15	0,16	0,18	0,14	0,14	0,18	0,08	0,22	0,10	0,09	0,16	0,26	0,19	0,20	0,22	0,045
MgO	0,18	0,49	0,13	0,11	0,33	0,36	0,19	0,46	0,17	0,17	0,42	0,15	0,26	0,22	0,15	0,099
CaO	53,63	55,27	54,25	53,71	54,65	55,01	54,33	55,07	55,32	54,65	55,12	53,54	53,80	53,67	54,40	0,031
SrO	0,06	0,02	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08	0,05	0,04	0,06	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,012
Na ₂ O	0,16	0,17	0,14	0,14	0,15	0,15	0,00	0,17	0,17	0,12	0,14	0,27	0,21	0,18	0,23	0,018
P ₂ O ₅	41,73	41,44	41,76	41,45	41,02	41,46	41,40	41,84	41,82	41,70	41,55	42,04	41,95	41,85	41,56	0,078
SO ₃	0,27	0,25	0,25	0,23	0,22	0,22	0,20	0,19	0,18	0,18	0,16	0,22	0,22	0,22	0,21	0,034
Cl	2,40	1,82	1,81	2,33	1,68	1,97	2,28	1,77	1,82	2,05	1,84	2,56	2,64	2,63	2,34	0,001
F	1,70	1,65	1,56	1,55	1,37	1,45	1,56	1,61	1,29	1,53	1,50	1,20	1,35	1,39	1,45	0,050
Total	101,00	102,21	100,91	100,46	100,53	101,74	100,99	102,29	101,72	101,33	101,94	102,00	101,50	101,37	101,72	
O.F.Cl	1,26	1,10	1,07	1,18	0,96	1,06	1,17	1,08	0,95	1,11	1,05	1,08	1,16	1,18	1,14	
Total	99,75	101,11	99,84	99,29	99,57	100,69	99,82	101,21	100,77	100,22	100,89	100,91	100,34	100,20	100,58	
Número de iones en base a 10 (La, Ce, Fe ²⁺ , Mn, Mg, Sr, Ca, Na)																
La	0,009	0,010	0,009	0,011	0,013	0,008	0,012	0,006	0,008	0,007	0,014	0,029	0,014	0,013	0,019	
Ce	0,017	0,022	0,019	0,018	0,021	0,022	0,023	0,024	0,021	0,026	0,021	0,044	0,022	0,030	0,033	
Fe ²⁺	0,012	0,025	0,010	0,011	0,022	0,021	0,009	0,027	0,017	0,010	0,025	0,043	0,022	0,017	0,020	
Mn	0,022	0,022	0,026	0,020	0,020	0,026	0,011	0,031	0,014	0,012	0,023	0,037	0,027	0,029	0,031	
Mg	0,047	0,121	0,032	0,027	0,083	0,090	0,049	0,114	0,042	0,042	0,104	0,038	0,066	0,057	0,039	
Sr	0,006	0,002	0,006	0,006	0,007	0,007	0,008	0,005	0,004	0,005	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	
Ca	9,834	9,744	9,851	9,861	9,786	9,778	9,888	9,739	9,840	9,859	9,766	9,719	9,780	9,793	9,783	
Na	0,052	0,055	0,047	0,046	0,048	0,049	0,000	0,055	0,054	0,040	0,046	0,087	0,067	0,059	0,074	
Total sitio	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	
Si	0,036	0,037	0,042	0,037	0,030	0,037	0,041	0,037	0,035	0,033	0,043	0,041	0,024	0,034	0,027	
P	6,046	5,773	5,993	6,014	5,804	5,823	5,954	5,848	5,878	5,944	5,816	6,030	6,027	6,034	5,906	
S	0,035	0,031	0,031	0,030	0,027	0,027	0,026	0,023	0,023	0,023	0,020	0,028	0,028	0,028	0,027	
Total sitio	6,117	5,841	6,066	6,081	5,862	5,887	6,020	5,908	5,936	5,999	5,879	6,100	6,079	6,096	5,960	
CF	0,920	0,856	0,836	0,841	0,724	0,762	0,838	0,838	0,676	0,815	0,784	0,642	0,722	0,747	0,768	
CCI	0,696	0,509	0,521	0,676	0,477	0,554	0,656	0,496	0,513	0,585	0,517	0,737	0,760	0,759	0,667	
OH	0,385	0,635	0,643	0,483	0,799	0,685	0,506	0,666	0,811	0,600	0,699	0,621	0,517	0,495	0,565	
Total sitio	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	

Tabla 6. Composición determinada mediante microsonda electrónica de apatitas magmáticas en muestra LHN-10. En la parte superior los resultados se expresan en % en peso de los distintos óxidos; en la inferior, en proporciones atómicas de los distintos elementos. OH* calculado según $OH=2-(CF+CCI)$; FeO como FeO_T. opx: incluida en ortopiroxeno; Hb: incluida en anfíbol; Bt: incluida en biotita. MDLox%*: Límite de detección de los elementos como óxidos, excepto el Cl y el F que están como elementos.

Analisis #	225	209	214	221	237	212	223	234	200	238	243	242	244	245	246	MDL ox%*
	en pasta	en pasta	en pasta	en pasta	en pasta	en pasta	en pasta	opx	Hb	Hb	Hb	Hb	Hb	Bt	Bt	3σ
SiO ₂	0,18	0,17	0,13	0,13	0,24	0,14	0,31	0,19	0,19	0,27	0,39	0,22	0,21	0,26	0,19	0,039
La ₂ O ₃	0,23	0,15	0,20	0,16	0,27	0,22	0,37	0,14	0,27	0,24	0,17	0,25	0,25	0,36	0,31	0,127
Ce ₂ O ₃	0,50	0,47	0,42	0,50	0,63	0,41	0,61	0,24	0,61	0,63	0,44	0,27	0,33	0,59	0,61	0,109
FeO	0,13	0,06	0,12	0,09	0,11	0,14	0,11	0,51	0,18	0,20	0,24	0,15	0,27	0,29	0,24	0,041
MnO	0,20	0,19	0,20	0,20	0,15	0,18	0,23	0,22	0,21	0,14	0,09	0,16	0,15	0,21	0,24	0,045
MgO	0,19	0,21	0,19	0,18	0,13	0,24	0,16	0,33	0,18	0,11	0,09	0,16	0,16	0,13	0,09	0,099
CaO	54,27	53,79	53,90	54,36	53,53	53,73	52,95	53,79	53,77	54,03	54,34	55,24	53,82	52,97	54,51	0,031
SrO	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,06	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,012
Na ₂ O	0,23	0,16	0,18	0,23	0,23	0,17	0,18	0,19	0,32	0,27	0,18	0,18	0,17	0,23	0,21	0,018
P ₂ O ₅	41,33	41,40	41,97	41,33	41,34	41,90	41,14	41,14	41,48	40,99	40,51	41,55	41,20	40,81	41,68	0,078
SO ₃	0,20	0,20	0,19	0,17	0,16	0,16	0,09	0,31	0,37	0,35	0,34	0,27	0,24	0,22	0,17	0,034
Cl	2,10	2,53	2,66	2,53	2,77	2,65	2,49	2,75	2,50	2,52	2,11	1,93	2,56	2,60	1,59	0,001
F	1,44	1,25	1,32	1,18	1,27	1,29	1,17	1,04	1,23	1,31	1,62	1,61	1,46	1,38	2,26	0,050
Total	101,01	100,58	101,49	101,07	100,83	101,23	99,82	100,89	101,32	101,06	100,53	102,01	100,81	100,05	102,12	
O F Cl	1,08	1,09	1,16	1,07	1,16	1,14	1,05	1,06	1,08	1,12	1,16	1,11	1,19	1,17	1,31	
Total	99,93	99,49	100,33	100,01	99,67	100,09	98,77	99,83	100,24	99,94	99,37	100,90	99,61	98,88	100,81	

Número de iones en base a 10 (La, Ce, Fe ²⁺ , Mn, Mg, Sr, Ca, Na)																
La	0,014	0,009	0,012	0,010	0,017	0,014	0,024	0,008	0,017	0,015	0,011	0,015	0,016	0,023	0,019	
Ce	0,031	0,029	0,026	0,031	0,040	0,026	0,038	0,015	0,038	0,039	0,027	0,017	0,021	0,037	0,037	
Fe ²⁺	0,019	0,009	0,017	0,013	0,015	0,020	0,016	0,072	0,026	0,029	0,034	0,021	0,038	0,041	0,034	
Mn	0,029	0,027	0,029	0,028	0,021	0,026	0,034	0,031	0,030	0,020	0,013	0,022	0,021	0,030	0,035	
Mg	0,047	0,054	0,047	0,046	0,032	0,060	0,041	0,084	0,045	0,029	0,021	0,039	0,040	0,032	0,023	
Sr	0,002	0,001	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,006	0,003	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	
Ca	9,784	9,819	9,808	9,797	9,798	9,797	9,787	9,723	9,740	9,781	9,833	9,827	9,808	9,759	9,781	
Na	0,075	0,052	0,059	0,073	0,075	0,057	0,059	0,061	0,106	0,087	0,060	0,056	0,056	0,077	0,069	
Total sitio	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,004	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	
Si	0,030	0,030	0,022	0,021	0,041	0,024	0,053	0,033	0,031	0,045	0,065	0,036	0,035	0,045	0,032	
P	5,888	5,972	6,034	5,886	5,980	6,037	6,008	5,876	5,938	5,864	5,793	5,841	5,932	5,941	5,910	
S	0,026	0,026	0,024	0,021	0,020	0,020	0,012	0,039	0,047	0,044	0,043	0,034	0,031	0,028	0,022	
Total sitio	5,943	6,027	6,081	5,928	6,041	6,081	6,073	5,948	6,016	5,953	5,901	5,911	5,998	6,014	5,963	
CF	0,765	0,671	0,710	0,629	0,685	0,693	0,636	0,552	0,657	0,702	0,866	0,844	0,785	0,752	1,196	
CCl	0,600	0,730	0,765	0,720	0,802	0,764	0,728	0,785	0,715	0,721	0,603	0,544	0,738	0,758	0,450	
OH	0,635	0,599	0,525	0,651	0,514	0,543	0,637	0,663	0,628	0,577	0,531	0,613	0,477	0,490	0,354	
Total sitio	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	

Tabla 6, cont. Composición determinada mediante microsonda electrónica de apatitas magmáticas en muestra LHN-10. En la parte superior los resultados se expresan en % en peso de los distintos óxidos; en la inferior, en proporciones atómicas de los distintos elementos. OH* calculado según OH=2-(CF+CCl); FeO como FeO_r. Pl: incluida en plagioclasas; opx: incluida en ortopiroxeno; Hb: incluida en anfíbol; Bt: incluida en biotita. MDLox%*: Límite de detección de los elementos como óxidos, excepto el Cl y el F que están como elementos.

En términos generales, el contenido de Sr en las apatitas refleja el contenido de Sr en la roca hospedante; mientras menos diferenciada es la roca, mayor es su contenido de Sr y, por lo tanto, mayor es el contenido de Sr en sus apatitas (Sha y Chappel 1999; Belousova et al. 2001). El rango normal de Sr para apatitas cristalizadas a partir de granitoides metaluminosos, con contenidos de SiO₂ entre 57-70% en peso (granitos máficos de tipo I según Sha y Chappel 1999), es de 110-400 ppm, siendo los valores más bajos los correspondientes a las rocas más diferenciadas. Los contenidos de Sr de las apatitas de las rocas de LH-LN (con contenidos de SiO₂ entre 66,3 y 69,7 % en peso) tienen una media de 270 ppm de Sr (0,032% en peso de SrO), con valores que llegan hasta 650 ppm Sr (0,077% en peso de SrO) en aquellas apatitas incluidas en fenocristales de plagioclasa y de ortopiroxeno. Los valores comparativamente altos de Sr observados en las apatitas de las rocas de LH-LN coinciden con el carácter adakítico *s.l.* de estas rocas, caracterizadas por presentar altos contenidos de Sr en roca total (entre 560 y 700 ppm para rocas frescas en el rango de SiO₂ antes mencionado).

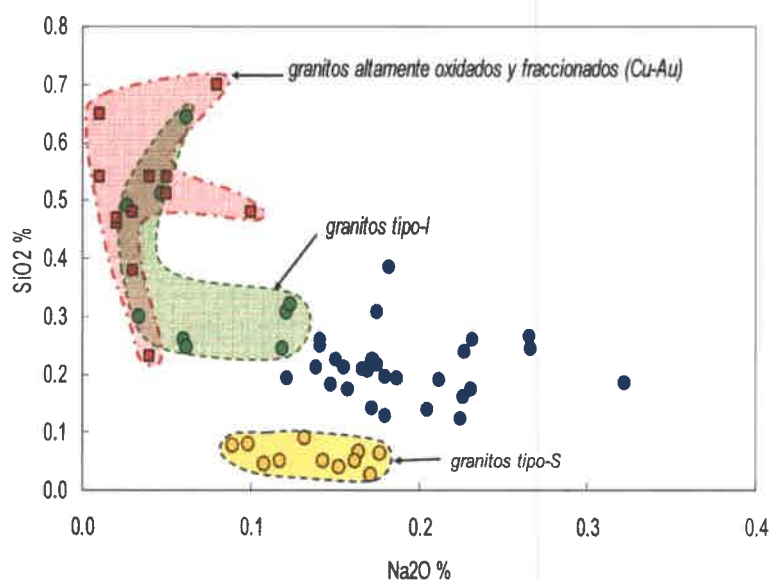


Fig. 28. Contenidos comparativos de Na₂O y SiO₂ en las apatitas magmáticas de La Hui-La Negra (círculos azules) con respecto a los contenidos en apatitas en granitos de tipo-I (círculos verdes) y -S (círculos amarillos) (Sha y Chappel 1999), y con los de apatitas de rocas altamente oxidadas y fraccionadas vinculadas a mineralización de Cu-Au (cuadrados rojos; Mt. Isa, Australia; Belousova et al. 2001).

Las apatitas de LH-LN se caracterizan, además, por sus altos contenidos de Na₂O y de REE. Con respecto al Na₂O, estas apatitas presentan un rango de ~0,12-0,32 % en peso, mientras que el rango normal de las apatitas formadas en granitos metaluminosos de

tipo I (Sha y Chappel 1999), comparables con los de LH-LN, es de 0,03-0,12 % en peso de Na₂O (Fig. 28). Si bien sobre una base de datos más general en la que comparan composiciones de apatitas en distintos tipos de rocas, Sha y Chappel (1999) consideran que los contenidos de Na en las apatitas reflejan más los mecanismos de sustitución que operan en la incorporación de este elemento a las apatitas que la química de los magmas a partir de los cuales se forman, los altos contenidos de Na observados en las apatitas de LH-LN podrían reflejar, también, las característicamente altas concentraciones de Na (4,7-5,6% en peso de Na₂O) de las rocas estudiadas.

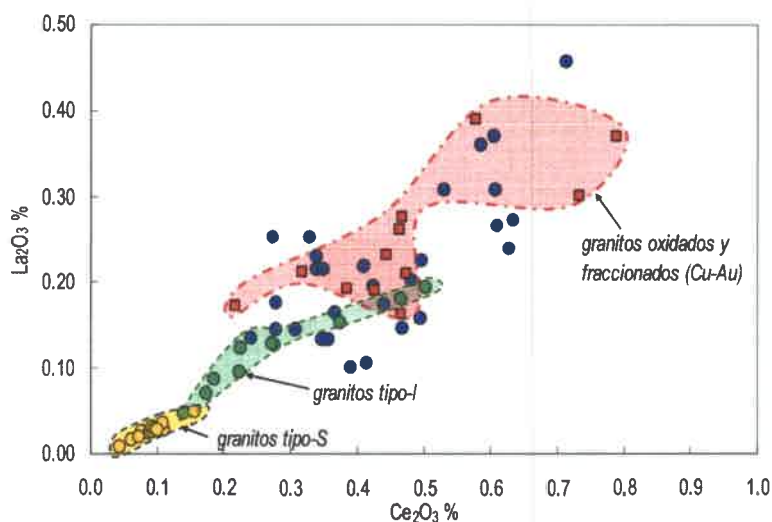
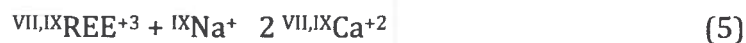


Fig. 29. Contenidos comparativos de Ce₂O₃ y La₂O₃ en las apatitas de La Huifa-La Negra (círculos azules) con respecto a los contenidos en apatitas en granitos de tipo-I (círculos verdes) y -S (círculos amarillos) (Sha y Chappel 1999), y con los de apatitas de rocas altamente oxidadas y fraccionadas vinculadas a mineralización de Cu-Au (cuadrados rojos, Mt. Isa, Australia; Belousova et al. 2001).

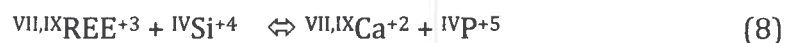
La Fig. 29 muestra los valores de La₂O₃ y Ce₂O₃ correspondientes a las apatitas de LH-LN, en relación a aquellas de apatitas de granitos metaluminosos de tipo-I y peraluminosos de tipo-S (Sha y Chappel, 1999), y las de granitos altamente oxidados vinculados a mineralización de Cu-Au (Belousova et al. 2001). Los altos contenidos de La y Ce de las apatitas de LH-LN son consistentes con la química de roca total y el carácter metaluminoso y altamente oxidado del magma a partir del cual cristalizaron (ver más adelante).

El Na ingresa en las apatitas mediante mecanismos de sustitución acoplada

principalmente con el S⁺⁶ y las REE⁺³, según las siguientes reacciones (ver Fig. 30 a y c):



A su vez, tanto el S⁺⁶ como las REE⁺³, pueden ingresar a las apatitas mediante sustituciones acopladas con Si⁺⁴, según las siguientes ecuaciones (Fig. 30 b, d):



La combinación de todas estas posibles ecuaciones, quedaría expresada en una ecuación general de sustitución como la siguiente:



en la que existe una relación 1:1 entre (Si⁺⁴ + Na⁺) y (S⁺⁶ + (La⁺³+Ce⁺³)). Sin embargo, la correlación observada entre estos elementos en las apatitas de La Huifa-La Negra (Fig. 30e), está alejada de la relación 1:1 esperable si su química estuviera controlada por las ecuaciones arriba mencionadas.

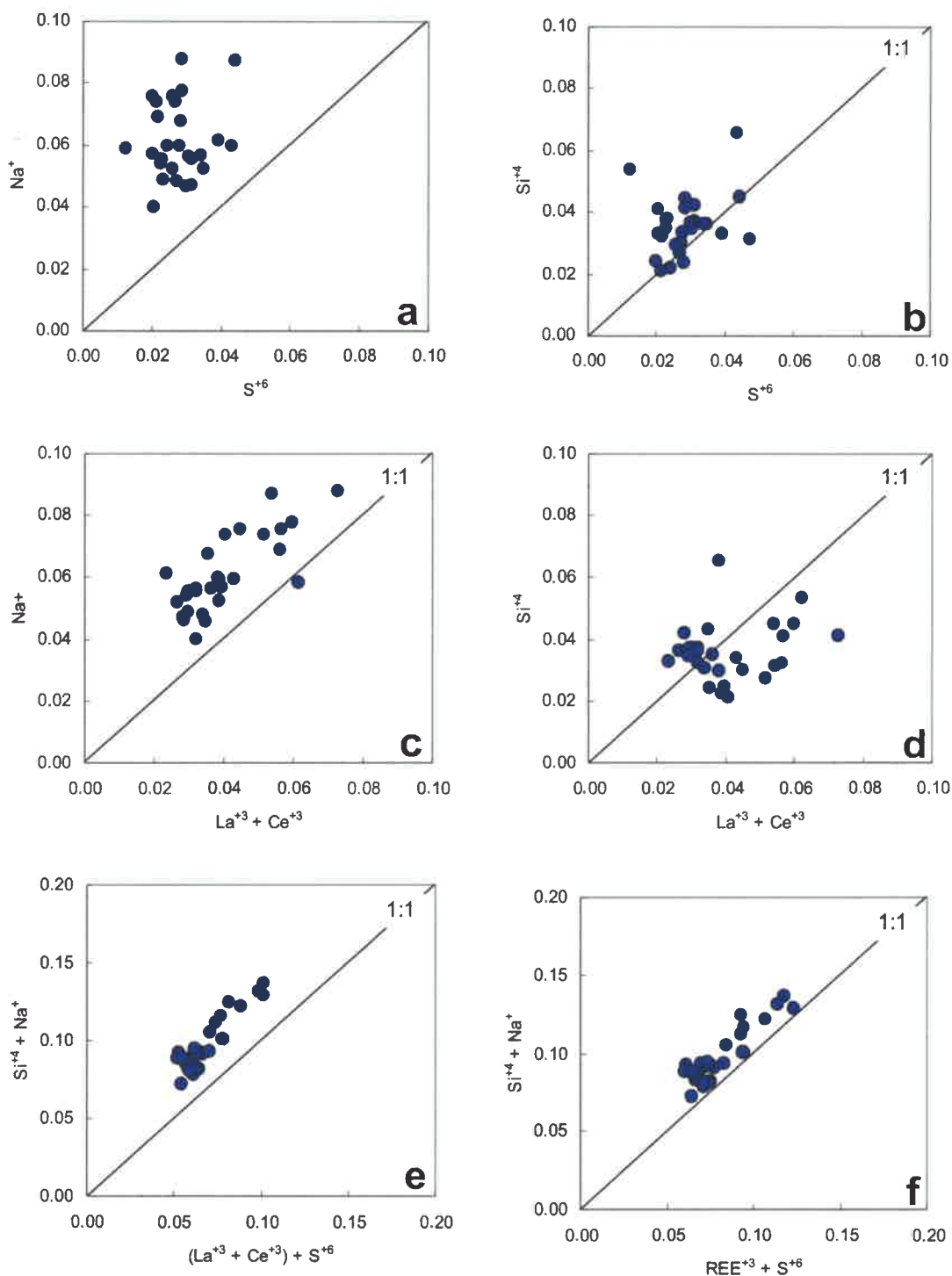


Fig. 30. Gráficos de correlación entre Na^+ y Si^{4+} con respecto al S^{6+} y $(\text{La}^{3+} + \text{Ce}^{3+})$, en átomos por fórmula unidad (a.p.f.u.). La línea 1:1 representa los tipos de sustitución en los que los elementos involucrados se encuentran en esa proporción: a) $\text{S}^{6+} + \text{Na}^+ \Leftrightarrow \text{P}^{5+} + \text{Ca}^{2+}$; b) $\text{S}^{6+} + \text{Si}^{4+} \Leftrightarrow 2\text{P}^{5+}$; c) $\text{REE}^{+3} + \text{Na}^+ \Leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$. d) $\text{REE}^{+3} + \text{Si}^{4+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+}$. En estos gráficos las REE están representadas sólo por $\text{La}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$, como una aproximación del contenidos de tierras raras totales. e) $\text{S}^{6+} + \text{Si}^{4+} + \text{Na}^+ + \text{REE}^{+3} \Leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{P}^{5+}$; en este gráfico las REE están representadas sólo por $\text{La}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$, como una aproximación del contenidos de tierras raras totales. f) Es el mismo gráfico que en e), pero con las tierras raras totales estimadas considerando que el La y el Ce constituyen el 70% de las REE totales presentes en las apatitas (ver texto).

Una de las razones de tal discrepancia radica en que del total de REE presentes en las apatitas analizadas, solo fueron medidos el La y el Ce debido a que por su mayor abundancia relativa pueden ser cuantificados mediante microsonda electrónica. La proporción que el La y Ce representan del contenido total de REE depende de la química y del estado de oxidación de los magmas a partir de los cuales se forman (Sha y Chappel 1999; Belousova et al. 2001). Para el caso de apatitas cristalizadas a partir de magmas félsicos oxidados, como es el caso de las apatitas de La Huifa-La Negra (ver más adelante), la suma del La y el Ce constituye aproximadamente el 70% de las REE totales (Belousova et al. 2001). Esto coincide con lo observado en los análisis de REE realizados con LA-ICP-MS en apatitas magmáticas de la muestras LHN10 (Tabla 7), en los que se aprecia que la suma de los contenidos promedio de La y Ce medidos (7089 ppm) corresponden al 69,96 % de las Σ REE promedio (10133 ppm).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ REE
LHN10A1_3	2377	6276	629	2321	351	14,8	233	24,1	118,6	20,9	49,6	6,1	37,4	5,0	12464
LHN10A1_4_1	1646	3388	354	1212	176	14,6	113	13,0	64,4	11,6	29,3	3,7	23,6	3,4	7051
LHN10A1_4_2	2079	4345	426	1430	207	19,3	129	15,5	77,5	14,3	36,6	4,7	31,3	4,4	8820
LHN10A1_4_3	1580	3115	323	1074	159	13,9	99	12,1	55,7	9,6	26,2	3,5	20,5	2,9	6495
LHN10A1_5	1566	3783	424	1572	229	19,4	132	14,3	64,8	11,4	26,4	3,2	18,5	2,5	7866
LHN10A1_6	2311	6167	634	2328	362	15,9	235	26,1	124,0	23,1	52,1	6,5	37,7	4,8	12326
LHN10A1_7_1	2359	6437	643	2354	371	14,3	242	28,0	144,5	24,4	60,1	7,6	46,6	6,2	12737
LHN10A1_7_2	2503	6782	661	2413	372	13,6	246	28,9	138,7	24,5	62,2	7,3	46,8	6,1	13305
Promedio	2052,6	5036,4	511,7	1838,0	278,3	15,7	178,5	20,3	98,5	17,5	42,8	5,3	32,8	4,4	10133
Max	2502,6	6782,1	661,5	2412,8	371,8	19,4	245,9	28,9	144,5	24,5	62,2	7,6	46,8	6,2	13305
Min	1566,1	3114,9	322,9	1074,4	158,8	13,6	98,9	12,1	55,7	9,6	26,2	3,2	18,5	2,5	6495

Tabla 7. Análisis de REE realizados mediante LA-ICP-MS, en apatitas magmáticas de la muestra LHN10. Valores expresados en parte por millón (ppm).

Es decir, si sólo se consideran el La y el Ce, el contenido de REE en las apatitas de La Huifa-La Negra estaría subestimado en aproximadamente un 30%. Corrigiendo el contenido de REE por este factor $((La+Ce)*1,3)$, se observa que aun cuando la nube de puntos de la Fig. 30f se desplaza hacia la derecha, acercándose hacia la línea 1:1, la correlación mostrada por la química de las apatitas está por encima de la relación 1:1 indicando un exceso de Si+Na en relación a S+REE. Para alcanzar la correlación 1:1 que se observa en la Fig. 31, es necesario invocar además la siguiente ecuación de sustitución que permite balancear el exceso de Na presente en estas apatitas:



La confirmación de que este tipo de sustitución haya ocurrido requeriría de análisis espectroscópicos Mössbauer de cada grano de apatita analizado con microsonda para determinar las cantidades relativas de Fe^{+2} y Fe^{+3} . Esto está fuera del alcance de este estudio, sin embargo, si se considera que el 50% del Fe presente en las apatitas estudiadas se encuentra como Fe^{+3} , el ingreso de los distintos elementos en las apatitas de La Huifa-La Negra se puede explicar por la siguiente ecuación general de sustitución (Fig. 31):

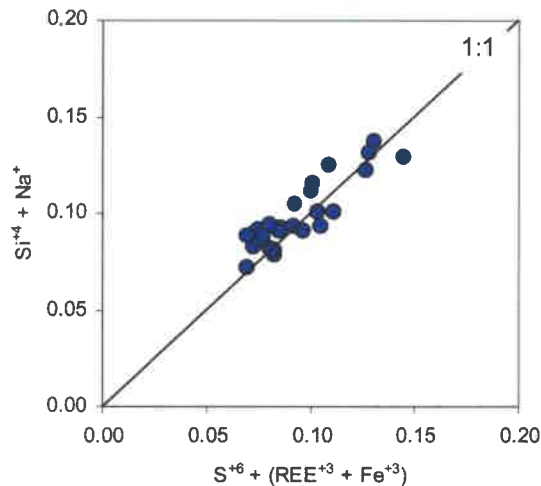
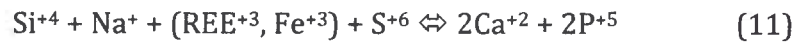


Fig. 31. Gráfico $(\text{Si}^{+4} + \text{Na}^+)$ vs. $((\text{REE}^{+3} + \text{Fe}^{+3}) + \text{S}^{+6})$ en a.p.f.u. que indica una correlación 1:1 entre ambos grupos de cationes, mostrando que opera la ecuación de sustitución: $\text{Si}^{+4} + \text{Na}^+ + (\text{REE}^{+3}, \text{Fe}^{+3}) + \text{S}^{+6} \Leftrightarrow 2\text{Ca}^{+2} + 2\text{P}^{+5}$. Las tierras raras totales están estimadas considerando que el La y el Ce constituyen el 70% del total de tierras raras. El Fe^{+3} es estimado como el 50% del Fe total presente en las apatitas de La Huifa-La Negra.

Una de las características químicas relevantes de las apatitas, es su capacidad de incorporar azufre a su estructura. En efecto, el S^{+6} sustituye al P^{+5} en posición tetraédrica, como se vio anteriormente, mediante sustitución acoplada con Si^{+4} y/o con Na^+ . Las apatitas hidrotermales pueden presentar contenidos muy altos de SO_3 (hasta 7,39% en peso, Shiga y Urashima 1987); sin embargo, en las rocas ígneas, las apatitas generalmente son pobres en S variando en granitos metaluminosos generalmente entre 0,05 a 0,15 % en peso de SO_3 (200-600 ppm de S; Sha y Chappel 1999). En este contexto, contenidos relativamente altos de SO_3 han sido descritos en apatitas de

sistemas ígneos ricos en azufre como los del Monte Pinatubo, en Filipinas (hasta 0,89% en peso de SO_3 ; Matthews et al. 1992), o en El Chichón en México (hasta 0,43% en peso de SO_3 ; Piccoli y Candela 1988). En sistemas relacionados a mineralización de Cu, Streck y Dilles (1998) describen rangos de SO_3 entre 0,04 a 1,39% en peso en apatitas del batolito de Yerington, Nevada; Hernández et al. (2002) mencionan contenidos de hasta 0,67% en peso SO_3 en apatitas del Pórfido Teniente, en Chile Central; Harris et al. (2003) mencionan apatitas con hasta 0,60% en peso de SO_3 en Bajo de la Alumbrera, Argentina; Imai (2004) cita contenidos de hasta 0,70% en peso de SO_3 en apatitas relacionadas con el depósito Santo Tomás II (en Filipinas).

Las apatitas de La Huifa-La Negra tienen un valor medio de 0,26% en peso pero alcanzan un máximo de hasta 0,98% en peso de SO_3 (Fig. 32). En general, los mayores valores se asocian a las apatitas incluidas en fenocristales de plagioclasa indicando que las apatitas más tempranas son más ricas en SO_3 que las de la pasta.

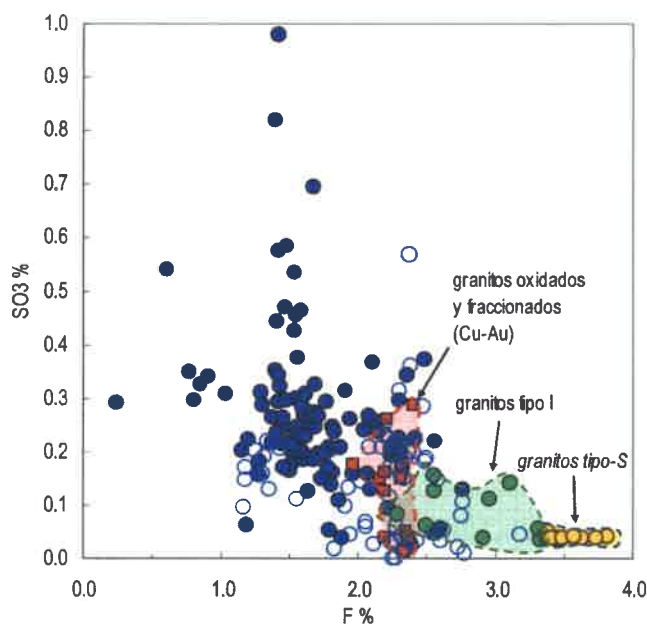


Fig. 32. Comparación de los contenidos (% en peso) de SO_3 y F en las apatitas de La Huifa-La Negra con respecto a los contenidos en apatitas en granitos de tipo-I (círculos verdes) y -S (círculos amarillos) (Sha y Chappell 1999), y con los de apatitas de rocas altamente oxidadas y fraccionadas vinculadas a mineralización de Cu-Au (cuadrados rojos; Mt. Isa, Australia; Belousova et al. 2001). Los círculos azules llenos corresponden a las apatitas de La Huifa-La Negra incluidas en plagioclasa y óxidos; los vacíos, a apatitas en la pasta y a los sectores preservados de los microfenocristales de apatitas.

Finalmente, la característica más distintiva de las apatitas magmáticas de La Huifa-La Negra es su alto contenido en cloro (Fig. 34). En términos generales, el miembro de la familia de las apatitas más frecuente en las rocas ígneas es la fluorapatita. Apatitas con composiciones cercanas al miembro extremo cloroapatita o con un componente significativo de Cl en la fluorapatita, son relativamente raras y han sido descritas en algunos complejos básicos estratificados como Bushveld y Stillwater (Willmore et al. 2000; Boudreau y McCallum 1990), en xenolitos del manto (O'Reilly y Griffin 1988, 2000) y en algunos meteoritos (Bunch y Reid 1975; Buchwald 1984).

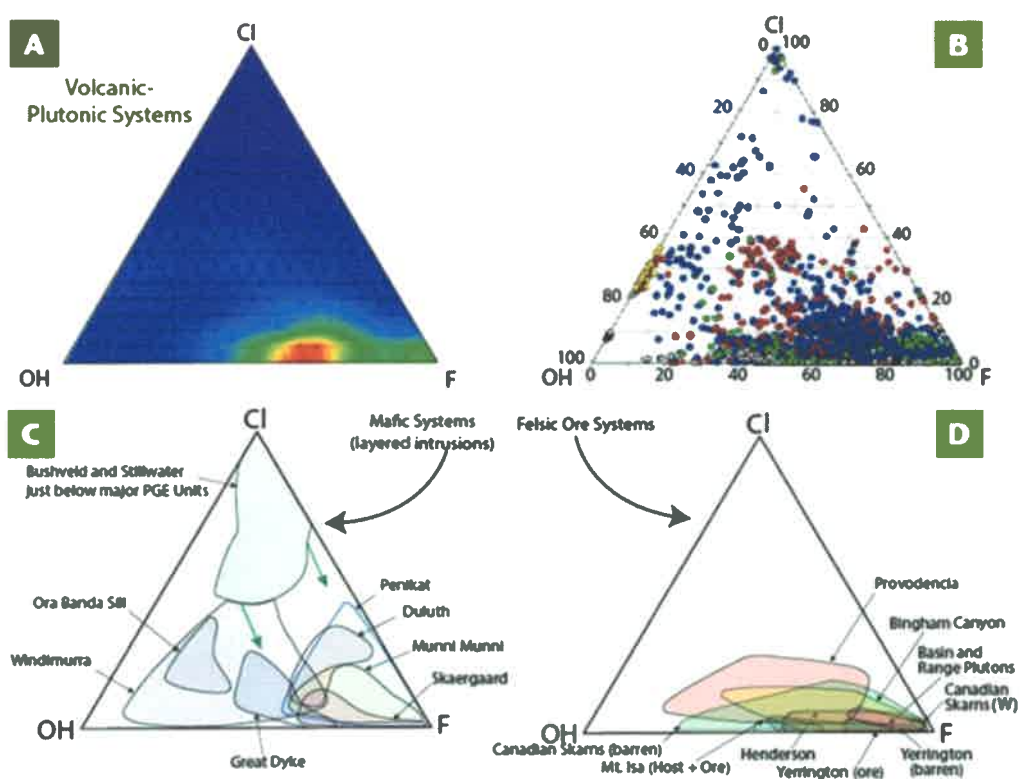


Fig. 33. Gráficos de contenidos de las proporciones molares de halógenos en apatitas, en función de diferentes parámetros: (A) El ambiente (volcánico/plutónico) de la roca hospedante (mientras más cálido es el color, mayor la cantidad de análisis). (B) Según la composición de la roca hospedante: rojo es félsica; azul, máfica; gris, carbonatítica; verdes, hidrotermales y amarillas, sedimentarias. (C) Intrusiones máficas estratificadas (modificada por los autores, de Boudreau 1995). (D) Sistemas mineralizados félsicos. Compilación realizada por Webster y Piccoli (2015) a partir de la base de datos de GEOROC, Belousova (2000), Piccoli and Candela (2002), y las referencias citadas. Tomado de Webster y Piccoli (2015).

En rocas félsicas intermedias, las apatitas presentan un rango bastante restringido con respecto a los contenidos de F, Cl y OH (Fig. 33). En general contienen entre 50 y 100% de F ($X_{F_{Ap}}$) en el sitio de los aniones (OH-Cl-F), entre 0 y 50% de OH ($X_{OH_{Ap}}$), en tanto

que el Cl (X_{ClAp}) pocas veces excede el 20% (Webster y Piccoli 2015). Según el review realizado recientemente por estos autores sobre una base de datos de más de 1000 análisis de apatitas ígneas, sólo los plutones vinculados a mineralización presentan contenidos de $X_{ClAp} > 5-7\%$. Según dicha base de datos, las mayores concentraciones observadas corresponden a los plutones relacionados a la mineralización del distrito de Bingham, USA (2-14% X_{ClAp}) y Concepción del Oro, México (4-24% X_{ClAp}). Sin embargo, apatitas más ricas en cloro han sido identificadas por Imai (2001) en rocas andesíticas asociadas al pórfido de Cu-Au Santo Tomas II (Philex), Filipinas, con valores máximos $> 60\%$ X_{ClAp} (correspondientes a $> 4\%$ Cl), y con composiciones promedio de $\sim 30\%$ X_{ClAp} (correspondiente a $\sim 2\%$ de Cl); Harris et al. (2003), por su parte, citan la presencia de apatitas con X_{ClAp} de hasta $\sim 50\%$ (correspondiente a contenidos de hasta $\sim 3,7\%$ de Cl) en las dacitas vinculadas al pórfido de Cu-Au de Bajo de la Alumbrera (Argentina). Ninguno de estos autores ha analizado el origen de estos altos contenidos de Cl.

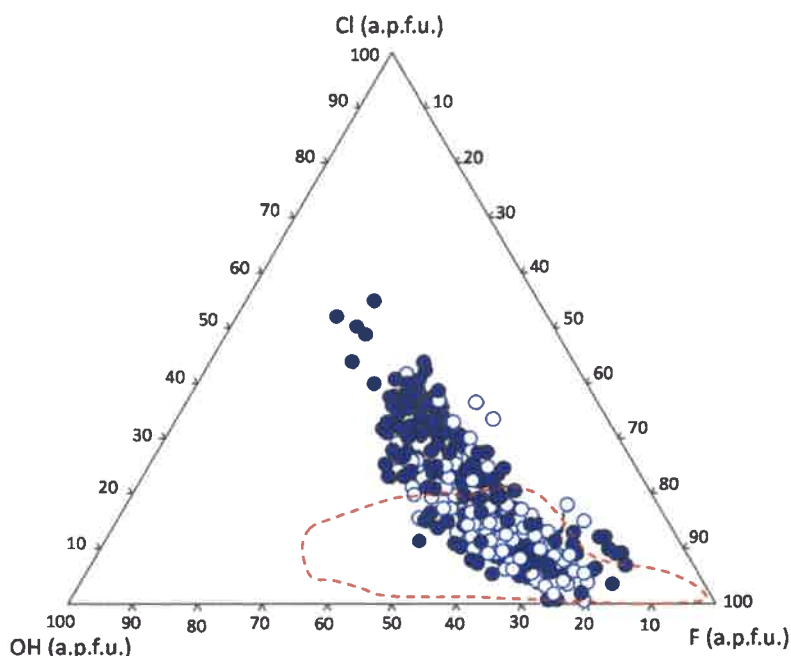


Fig. 34. Gráfico de los contenidos de Cl-F-OH en las apatitas de La Huifa-La Negra (todas las muestras analizadas), en comparación con aquellos de las apatitas de los sistemas intermedios a félsicos vinculados a mineralización (área delimitada por la línea roja discontinua) de Webster y Piccoli (2015). Círculos azules llenos: apatitas de La Huifa-La Negra incluidas en plagioclasa y óxidos; círculos vacíos: apatitas en la pasta y sectores magmáticos preservados de los microfenocristales de apatitas.

Las apatitas de La Huifa-La Negra tienen composiciones de X_{ClAp} de hasta 66 % (Fig. 34), correspondiente a concentraciones de hasta 4,52% en peso de Cl. Las apatitas más ricas en Cl se encuentran incluidas en fases minerales anhidras, fundamentalmente en óxidos de Fe(-Ti), y ocasionalmente, en plagioclasas.

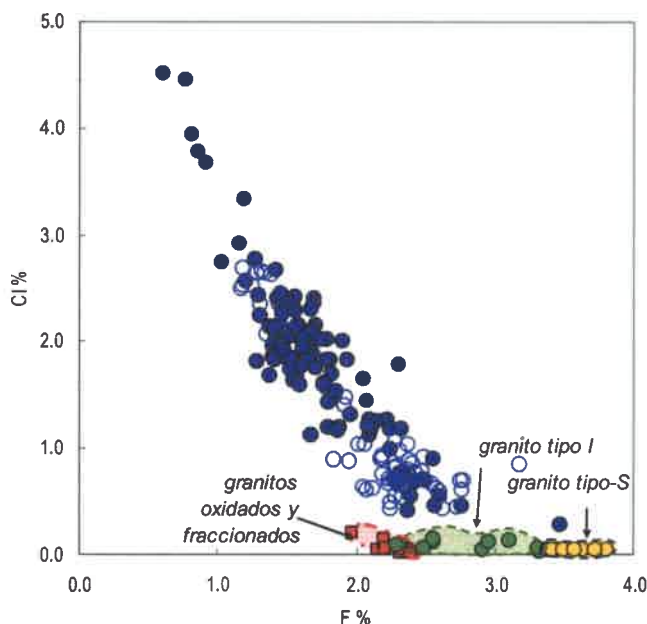


Fig. 35. Comparación de los contenidos de Cl y F en las apatitas de La Huifa-La Negra con respecto a los contenidos en apatitas en granitos de tipo-I y -S (Sha y Chappell 1999), y con los de apatitas de rocas altamente oxidadas y fraccionadas vinculadas a mineralización de Cu-Au (Mt. Isa, Australia; Belousova et al. 2001). Los círculos azules llenos corresponden a las apatitas de La Huifa-La Negra incluidas en plagioclasa y óxidos; los vacíos, a apatitas en la masa fundamental y a los sectores magmáticos de los microfenocristales de apatitas parcialmente alterados.

5.4.1.2 Variación de volátiles registrada en las apatitas de La Huifa-La Negra

Las figuras 36, 37 y 38 muestran las variaciones de las fracciones molares de los componentes volátiles (X_{Cl} , X_F , X_{OH} y S en a.p.f.u.) observados en apatitas de La Huifa-La Negra de muestras representativas, tanto individualmente como en su conjunto (todos los datos en negro). Los gráficos indican una clara correlación negativa entre el Cl y el F al igual que entre el Cl y el OH. En este último caso, la disminución de la relación Cl/OH está controlada esencialmente por la disminución de Cl mientras que el OH aumenta ligeramente o se mantiene constante. Por otra parte se puede apreciar, aunque de manera menos claramente definida especialmente para contenidos muy altos de Cl o de S, una correlación positiva entre el Cl y el S (Fig. 38).

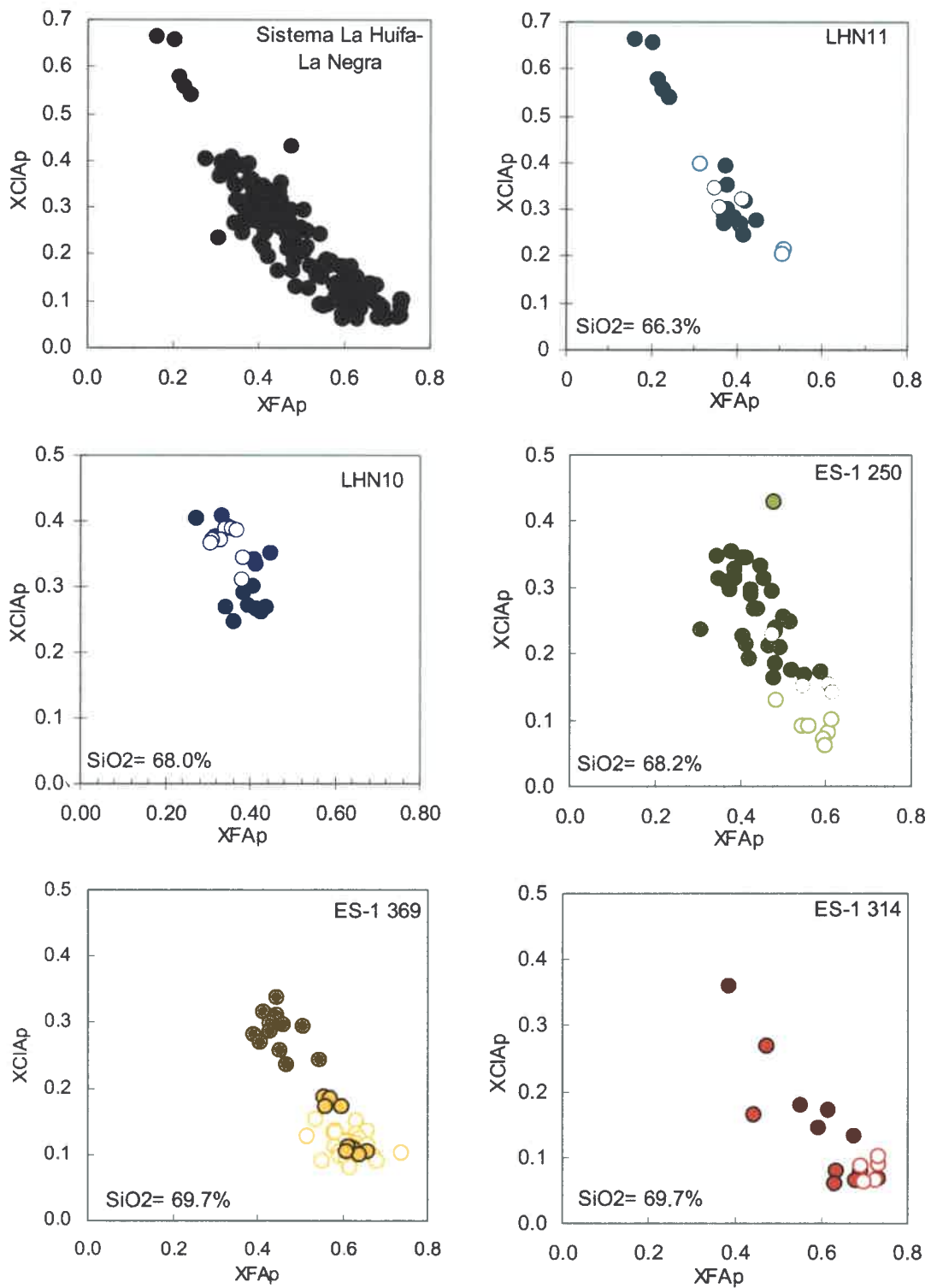


Fig. 36. Covariación de la fracción molar de Cl en la apatita (X_{ClAp}) versus la fracción molar de F (X_{Fap}) en las muestras de la Huifa-La Negra. Los círculos llenos corresponden a apatitas incluidas en fases anhidras (plagioclasas y opacos); los círculos vacíos, corresponden a microfenocristales de apatitas y/o microlitos de apatita presentes en la masa fundamental.

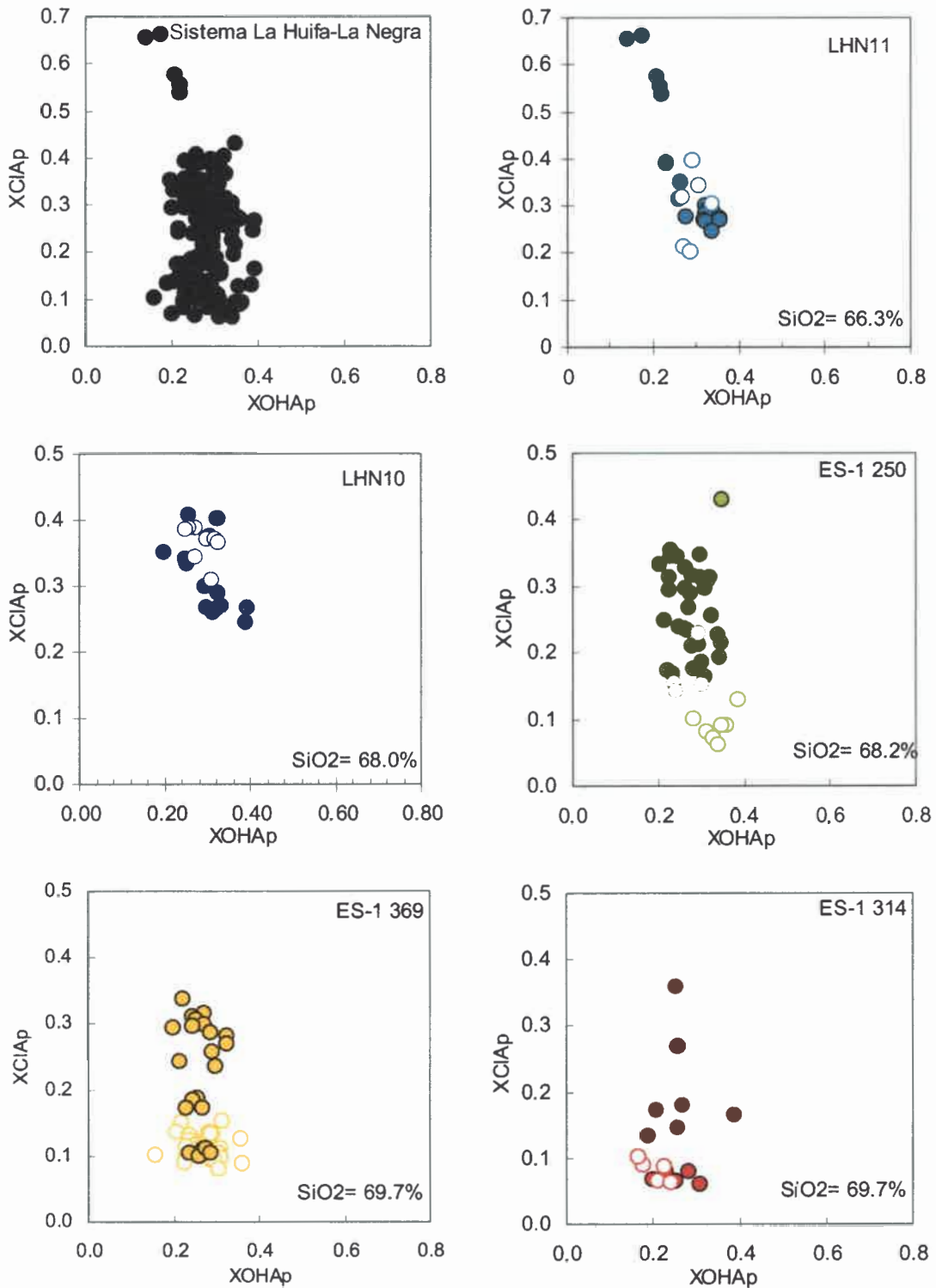


Fig. 37. Covariación de la fracción molar de Cl en la apatita (X_{ClAp}) versus la fracción molar de OH (X_{OHAp}) en la muestra representativas de la Huifa-La Negra. Los círculos llenos corresponden a apatitas incluidas en fases anhidras (plagioclasas y opacos); los círculos vacíos, corresponden a microfenocristales de apatitas y/o microlitos de apatita presentes en la masa fundamental.

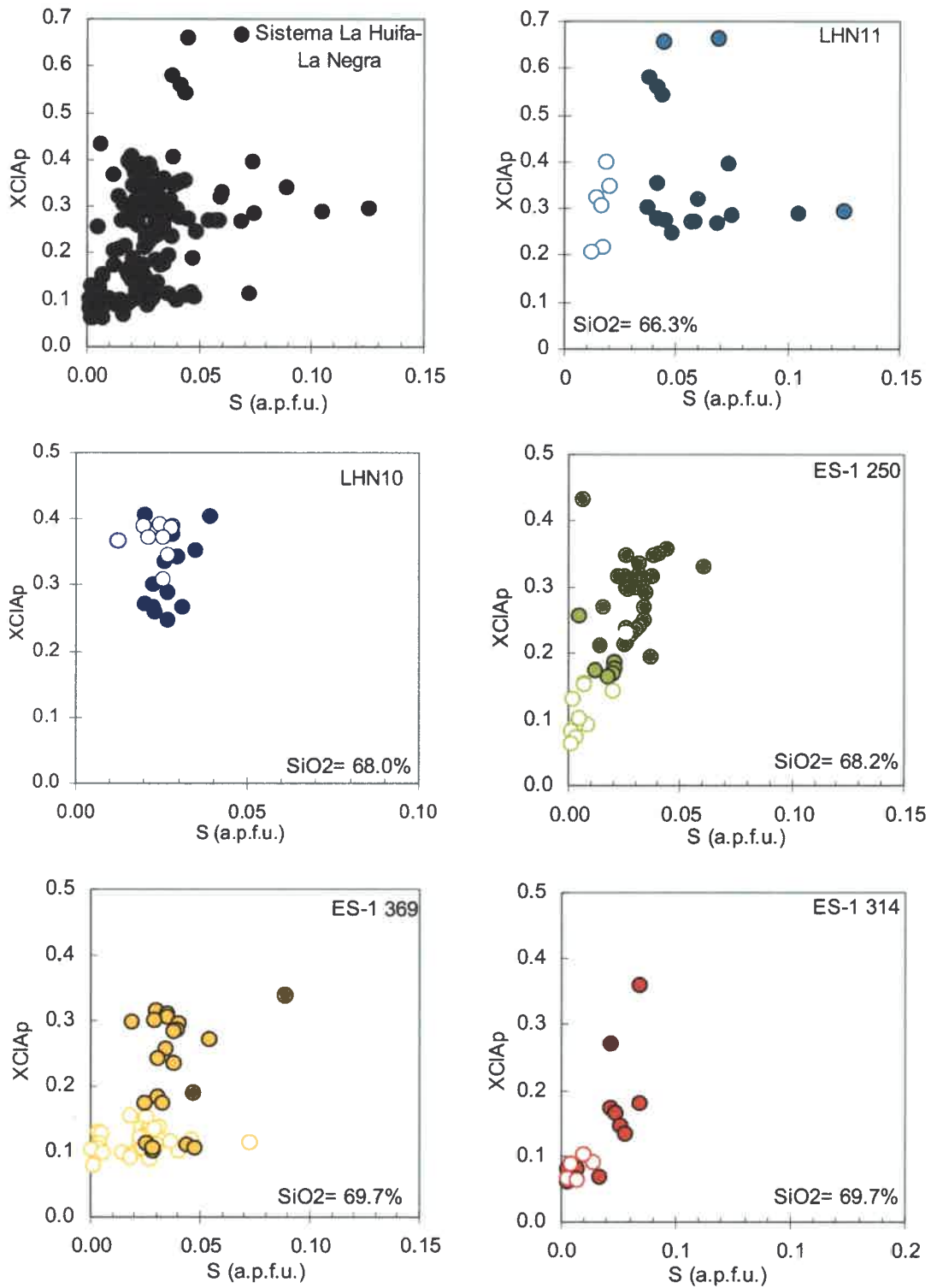


Fig. 38. Covariación de la fracción molar de Cl en la apatita (X_{ClAp}) versus S (en a.p.f.u., átomos por fórmula unidad) (ver Anexo D por detalle sobre los recálculos). Los círculos llenos corresponden a apatitas incluidas en fases anhidras (plagioclasas y opacos); los círculos vacíos, corresponden a microfenocristales de apatitas y/o microlitos de apatita presentes en la masa fundamental.

5.4.2 Condiciones de cristalización de los magmas de La Huifa-La Negra

En el ANEXO A se detallan los conceptos básicos necesarios para la interpretación de los resultados de las variaciones de volátiles en las apatitas magmáticas. Allí se ponen en evidencia la necesidad de conocer ciertos parámetros del sistema ígneo a partir del cual se formaron las apatitas. A continuación, se estimará la presión, fugacidad de oxígeno, temperatura, los contenidos de H₂O y Cl iniciales del fundido a partir del cual cristalizan las apatitas del sistema magmático LH-LN, y la relación Cl/H₂O inicial, debido a la dependencia que los distintos equilibrios considerados hasta ahora (apatita-fundido-fluido) tienen de estos parámetros. Para ello se hará uso de la información mineralógica y petrológica disponible.

5.4.2.1 Presión de cristalización (formación de fenocristales)

Las rocas de La Huifa-La Negra son rocas porfíricas, lo que indica al menos dos condiciones de cristalización diferentes, una correspondiente a la formación de los fenocristales, y otra, a aquella en la que se formó la pasta.

En las rocas plutónicas con anfíbol es posible establecer la presión de cristalización mediante la aplicación del geobarómetro de Al en hornblenda definido empíricamente por Hammarstrom y Zen (1986) y Hollister et al. (1987). Este método se basa esencialmente en el hecho que, en presencia de una asociación de fases de baja varianza (hornblenda, biotita, plagioclasa, ortoclasa, cuarzo, titanita, óxidos de Ti y Fe, fundido y una fase vapor), la concentración de Al en el anfíbol se incrementa con el incremento de la presión. Posteriormente, Johnson y Rutherford (1989) y Schmidt (1992), calibraron experimentalmente este geobarómetro empírico, bajo distintas condiciones de temperatura y composición de fluidos. Si bien en ambos casos se consiguió equilibrar la asociación mineral requerida para la aplicación del principio del geobarómetro, las presiones obtenidas mediante sendas calibraciones son significativamente diferentes entre sí. La calibración de Schmidt (1992), obtenida mediante experimentos realizados bajo condiciones de saturación en H₂O, permite determinar valores de presión similares a los obtenidos con las calibraciones empíricas originales (aunque con un error mucho menor). La calibración de Johnson y Rutherford

(1989), por el contrario, fue realizada a mayor temperatura y en presencia de una combinación de fluidos H₂O/CO₂ entre 50/50 y 25/75; las presiones estimadas con esta calibración, para una misma concentración de Al en la hornblenda, son significativamente menores a las obtenidas con las formulaciones empíricas originales de este geobarómetro. La razón de esta diferencia ha sido atribuida por Schmidt (1992) a la combinación de fluidos utilizados en la calibración de Johnson y Rutherford (1989) que produce un aumento en la temperatura del solidus saturado y de los campos de estabilidad de los distintos minerales involucrados en la formulación del geobarómetro. El equilibrio del sistema a una mayor temperatura, incrementa la sustitución edenítica (${}^{\text{IV}}\text{Si} + {}^{\text{A}}\square \Leftrightarrow {}^{\text{IV}}\text{Al} + {}^{\text{A}}(\text{Na}+\text{K})$) produciendo así un ingreso de Al en el anfíbol mayor al correspondiente por efecto de la presión. Una posible explicación para el aumento del solidus en los experimentos de Johnson y Rutherford (1989) podría ser baja fracción molar de H₂O ($X_{\text{H}_2\text{O}}$) a la que se realizaron sus experimentos (entre 0,45 y 0,71, estimadas a partir de las relaciones H₂O-CO₂ de 25:75 y 50:50, respectivamente).

Recientemente, Ridolfi y Renzulli (2012) han propuesto utilizar la química de los anfíboles para calcular la temperatura, la presión, la f_{O_2} , el contenido de H₂O del fundido y la composición de los elementos mayoritarios y minoritarios; sin embargo, mientras que esta propuesta ha sido considerada acertada para la estimación de la temperatura y el contenido de SiO₂ del fundido, su capacidad para estimar la presión de cristalización de cristalización ha sido cuestionada (Erdmann et al. 2014; Putirka 2016). Este último autor mencionó que las calibraciones antiguas (de los años 90) aún seguían siendo útiles, si se consideraban los controles mineralógicos requeridos.

Por esta razón, para calcular la presión a la cual se formaron los fenocristales de las rocas de La Huifa-La Negra, se decidió aplicar la calibración de Schmidt (1992) debido a que en los magmas de La Huifa-La Negra la $X_{\text{H}_2\text{O}}$ de los fluidos acuosos ricos en Cl y S que coexistieron con la paragénesis necesaria para la aplicación del geobarómetro habría sido ~ 0.8 (ver Discusión), y por lo tanto cercana a la $X_{\text{H}_2\text{O}}=1$ utilizada por Schmidt (1992); esta calibración permite estimar la presión de cristalización con un error ± 0.6 Kb.

Para la aplicación del geobarómetro a las rocas de La Huifa-La Negra, se seleccionaron fenocristales euhedrales de anfíbol en dos muestras que cuentan con la asociación mineralógica requerida, a excepción del feldespato potásico. Sin embargo, debido a que este mineral es abundante en la pasta (~30%), se asume (como lo sugiere Schmidt 1992) que el fundido residual en equilibrio con el anfíbol estaba prácticamente saturado en feldespato potásico al momento en que los bordes del anfíbol se formaron, por lo que su ausencia no afectaría el equilibrio del anfíbol de manera significativa (Anderson y Smith 1995).

La composición de los anfíboles de las muestras estudiadas corresponde a magnesio-hornblenda, con sectores de alteración actinolítica, fácilmente reconocibles por las texturas en parches observables en imágenes de electrones retrodispersados. El uso de estas imágenes junto a criterios químicos para la selección de anfíboles ígneos ($IVSi < 0.72$; Agemar et al. 1999) permitió seleccionar los análisis utilizados para estimar la presión. Además de los bordes de los cristales de anfíbol, se realizaron mediciones en los centros, con la finalidad de identificar núcleos eventualmente con composiciones diferentes a las de borde que pudieran indicar cristalización a mayores presiones.

Las presiones calculadas para las muestras de La Huifa-La Negra son de 1.9 Kb en el caso de la muestra ES-1 369, y 2,1Kb en la LHN-10 (ver Tabla 8). Las presiones obtenidas usando los núcleos de los cristales de anfíbol son levemente mayores (2,3 Kb para la muestra ES-1 369 y 2,4 Kb para la LHN-10) lo que, probablemente, refleje más la falta de equilibrio con las fases minerales requeridas para la aplicación del geobarómetro que una diferencia real de presión. Esto es esperable especialmente en los casos en que los anfíboles comienzan a cristalizar tempranamente como en las rocas de La Huifa-La Negra. La dependencia del equilibrio con el cuarzo es particularmente crítica, porque su ausencia produce presiones más altas que en condiciones de equilibrio (Hammarstrom y Zen 1986; Johnson y Rutherford 1989) y en el caso de las rocas de La Huifa-La Negra, el cuarzo cristaliza hacia el final de la etapa de formación de los fenocristales. Por lo tanto, se puede establecer que la cristalización de los magmas félsicos de La Huifa-La Negra tuvo lugar en condiciones esencialmente isobáricas, a una presión de $\sim 2.0 (\pm 0.6)$ Kb. Esta condición es válida al menos durante la formación de los fenocristales. Se infiere que un evento de descompresión posterior

tiene que haber ocurrido para poder explicar la formación de la pasta en estas rocas.

5.4.2.2 Fugacidad de oxígeno

El contenido de azufre en las apatitas depende tanto de la concentración de este elemento en el fundido como del estado de oxidación del mismo debido a que sólo el S^{+6} puede ingresar a la estructura de este mineral. Además, desde el punto de vista de los procesos formadores de depósitos minerales de tipo pórfido, la fugacidad de oxígeno juega un rol importante porque controla tanto la solubilidad del azufre (Carroll y Rutherford 1987, 1988; Luhr 1990; Jugo et al. 2005) como su especiación, previniendo o favoreciendo la captura temprana de metales a partir del magma y por lo tanto afectando la posibilidad de que los metales queden disponibles para la etapa hidrotermal (Burnham y Ohmoto 1980; Candela y Bouton 1990; Blevin y Chappell 1992).

La fO_2 tiene también un fuerte efecto en las relaciones de fases y en la química mineral debido a su correlación positiva con la relación Fe^{+3}/Fe^{+2} del fundido (Matthews et al. 1994; Anderson y Smith 1995). Esta relación, a su vez, depende en gran medida de la fuente a partir del cual se generan los magmas (Burnham y Ohmoto 1980; Carmichael 1991), pero también puede evolucionar durante la historia de cristalización del magma (Wones y Gilbert 1982). En las rocas graníticas *s.l.* el vínculo entre la fuente y el estado de oxidación queda reflejado en las clasificaciones existentes: granitos de tipo S (reducidos) y de tipo I (oxidados) (Chappell y White 1974), o Serie Ilmenita (reducidos) y Serie Magnetita (oxidados) (Ishihara 1981).

Durante la diferenciación de los fundidos silicáticos, la fO_2 está normalmente regulada por buffers (equilibrios minerales de óxido-reducción), como por ejemplo FMQ (fayalita=magnetita + cuarzo) o equivalentes como NNO (níquel-óxido de níquel) y se considera que los granitoides son reducidos (granitos de tipo-S o de la serie ilmenita), cuando las condiciones de fO_2 bajo las que se forman están comprendidas entre el buffer GM (grafito-metano) y FMQ en tanto que se consideran granitoides oxidados (de tipo-I, o de la serie magnetita) a aquellos formados bajo condiciones de $fO_2 > FMQ$ y $< MH$ (magnetita-hematita) (Blevin y Chappell 1992).

	ES-1 369 borde		ES-1 369 centro		LHN-10 borde		LHN-10 centro	
	n=4	σ	n=6	σ	n=9	σ	n=16	σ
SiO ₂	48.12	0.16	47.75	0.38	47.91	0.70	47.42	0.61
TiO ₂	1.61	0.05	1.54	0.25	1.49	0.13	1.58	0.16
Al ₂ O ₃	6.08	0.07	6.60	0.30	6.27	0.40	6.58	0.34
FeO	11.31	0.07	11.72	0.41	10.81	0.66	11.17	0.84
MnO	0.49	0.03	0.37	0.03	0.38	0.04	0.39	0.03
MgO	16.30	0.15	15.90	0.35	16.18	0.54	15.84	0.66
CaO	11.38	0.04	11.36	0.23	11.42	0.14	11.50	0.19
Na ₂ O	1.19	0.39	1.52	0.10	1.56	0.04	1.57	0.09
K ₂ O	0.62	0.01	0.58	0.16	0.60	0.09	0.64	0.06
Cl	0.14	0.00	0.14	0.02	0.13	0.02	0.15	0.02
Total	97.22		97.47		96.76		96.82	
Asignación de sitios en base al promedio entre máximo y mínimo Fe ⁺³ (Leake et al, 1997)								
Si	6.990	0.009	6.929	0.048	6.982	0.073	6.927	0.060
Al (4)	1.010	0.009	1.071	0.048	1.018	0.073	1.073	0.060
Ti(4)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total T	8.000	0.000	8.000	0.000	8.000	0.000	8.000	0.000
Al (6)	0.031	0.019	0.057	0.017	0.060	0.019	0.060	0.015
Ti	0.176	0.006	0.169	0.026	0.163	0.015	0.173	0.018
Fe+3	0.294	0.052	0.348	0.064	0.302	0.036	0.313	0.031
Mg	3.529	0.040	3.439	0.079	3.516	0.101	3.448	0.129
Fe+2	0.970	0.078	0.988	0.106	0.959	0.077	1.005	0.116
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Total C	5.000	0.000	5.000	0.000	5.000	0.000	5.000	0.000
Mg(B)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe+2(B)	0.110	0.021	0.086	0.032	0.057	0.020	0.047	0.013
Mn(B)	0.060	0.004	0.045	0.004	0.047	0.005	0.048	0.004
Ca(B)	1.771	0.010	1.766	0.030	1.784	0.021	1.800	0.030
Na(B)	0.058	0.035	0.103	0.027	0.112	0.027	0.105	0.020
Total B	2.000	0.000	2.000	0.000	2.000	0.000	2.000	0.000
Na(A)	0.276	0.073	0.324	0.045	0.329	0.030	0.339	0.027
K(A)	0.115	0.003	0.108	0.030	0.112	0.018	0.119	0.011
Total A	0.391	0.070	0.432	0.031	0.441	0.040	0.458	0.035
Clasificación ²	Mg-Hb		Mg-Hb		Mg-Hb		Mg-Hb	
Al _T	1.041		1.128		1.077		1.133	
#Mg	0.72		0.71		0.73		0.72	
Fe _T /(Fe _T +Mg)	0.28		0.29		0.27		0.28	
Fe ⁺³ /(Fe ⁺³ +Fe ⁺²) _{13-eCNK}	0.65		0.57		1.08		1.13	
P(Kb)¹	1.9		2.3		2.1		2.4	

¹ Presión calculada de acuerdo a Schmidt 1992

² Según Leake et al., 1997

Tabla 8. Composiciones promedio de anfíbol utilizadas en geobarometría.

Mineralógicamente, los primeros se caracterizan por la presencia de ilmenita, biotita rojiza ± muscovita ± cordierita ± granate ± monacita, feldespato potásico de color blanco mientras que los segundos se distinguen por la presencia de hornblenda, biotita marrón, magnetita ± titanita ± allanita, feldespato potásico rosado (Chappell y White

2001). Las rocas que se forman en ambiente de arco son consideradas oxidadas y pertenecientes en términos generales, a granitos de tipo-I, aunque dentro de este mismo grupo, se distinguen rocas formadas a su vez, bajo diferentes condiciones de fO_2 .

En las rocas volcánicas, es posible hacer estimaciones cuantitativas de la fO_2 y la temperatura, mediante el uso de la composición de óxidos de Fe-Ti coexistentes, (Buddington y Lindsley 1964). Sin embargo, en las rocas plutónicas, estos minerales se encuentran normalmente afectados por re-equilibrio subsólido y/o alteración, haciendo imposible la estimación de la fO_2 durante la etapa magmática (Buddington y Lindsley 1964; Haggerty 1976). En estos caso, una alternativa para estimar las condiciones redox del magma, es considerar ciertas asociaciones minerales críticas. Por ejemplo, la presencia de magnetita y cuarzo indica condiciones de oxidación reguladas por el buffer FMQ, en tanto que la asociación titanita, magnetita y cuarzo, indica condiciones más oxidantes que FMQ (superiores a NNO; Wones 1989).

Las rocas de La Huifa-La Negra muestran numerosas evidencias de cristalización bajo condiciones de alta fugacidad de oxígeno. Por un lado, la presencia de anfíbol y biotita, estaría indicando condiciones $\sim NNO+1$ (una unidad log por encima del buffer Niquel-óxido de níquel), de acuerdo al buffer empírico definido para rocas volcánicas por Carmichel (1967), consistente con la cristalización temprana de titanita y magnetita en estas rocas y con la presencia de cuarzo (Wones 1989). Una alta fO_2 implica una alta relación Fe^{+3}/Fe^{+2} en el fundido, lo que favorece la cristalización de magnetita en detrimento de la incorporación del Fe en los minerales silicáticos (ferromagnesianos) coexistentes (Czamanske y Wones 1973). El alto #Mg de los silicatos máficos de La Huifa-La Negra (#Mg_{opx} 0,70-0,73; #Mg_{Hb} 0,67-0,75; #Mg_{Bt} 0,66-0,72), junto con el bajo índice de color (<10) de las rocas estudiadas, evidencian una alta relación Fe^{+3}/Fe^{+2} en el fundido. La ausencia en estas rocas de ortoanfíboles (cumingtonita, gedrita o antofilita) limita la máxima fO_2 a $\sim NNO+2,5-NNO+3$ (Scaillet y Evans 1999; Costa et al. 2004). Finalmente, indicadores mineralógicos como los altos contenidos de SO_3 identificados en las apatitas incluidas en plagioclasa (hasta 0,98% en peso), que indican la presencia de S^{+6} en el fundido (Peng et al. 1997), son otra evidencia más de una alta fO_2 .

En resumen, las condiciones de fO_2 de los magmas de La Huifa-La Negra estimadas a partir de la composición de los minerales ferromagnesianos, estarían comprendidas entre $\sim NNO+1$ y $\sim NNO+3$ y habrían prevalecido desde el inicio de la cristalización del magma.

5.4.2.3 Temperatura

En términos generales, las apatitas cristalizan en los sistemas félsicos en un amplio rango de temperaturas que abarca casi todo el rango entre el liquidus y el solidus de la roca (Piccoli y Candela 1994). En los fundidos félsicos metaluminosos, la solubilidad de la apatita depende de la temperatura y de las concentraciones de SiO_2 y P_2O_5 en el fundido al momento en que ésta comienza a cristalizar (Harrison y Watson 1984). Se puede calcular la temperatura a la cual las apatitas comienzan a cristalizar en los fundidos félsicos metaluminosos (TSA, o temperatura de saturación de la apatita) utilizando la ecuación Piccoli y Candela (1994) derivada de los trabajos experimentales de Harrison y Watson (1984). La ecuación es la siguiente:

$$T = \frac{(26400x C'_{SiO_2} - 4800)}{(12.4x C'_{SiO_2} - \ln(C'_{P_2O_5}) - 3.97)} \quad (12)$$

donde T es la temperatura de saturación de la apatita (en °K), y $C_{SiO_2}^l$ y $C_{P_2O_5}^l$, representan la concentración de SiO_2 y P_2O_5 en el fundido, a la temperatura a la cual la apatita comienza a cristalizar. Estos valores pueden aproximarse, en ocasiones, a las concentraciones de SiO_2 y P_2O_5 en roca total, en particular cuando las apatitas cristalizan temprano, aunque en general son diferentes. Piccoli y Candela (1994) desarrollaron un procedimiento para estimar las concentraciones de SiO_2 y P_2O_5 en el fundido a medida que avanza la cristalización, y lo aplicaron a las rocas de la Serie Intrusiva de Tuolumne (SIT), Sierra Nevada, para estimar la TSA en esas rocas. Estos autores observaron que las mayores diferencias entre los valores de SiO_2 y P_2O_5 en roca total y aquellos estimados al momento de cristalizar la apatita se da en las rocas más máficas, donde la solubilidad de la apatita es mayor, y que esta diferencia es mucho menor en las rocas más silíceas, similares a las de La Huifa-La Negra. Por esta razón, y

debido a la similitud existente en términos de los contenidos de SiO₂ y P₂O₅ (los dos parámetros más importantes en la determinación de la TSA) entre las rocas de la SIT y las de las rocas de La Huifa-La Negra (Tabla 9), para el cálculo de las TSA en estas últimas se utilizaron las mismas proporciones de enriquecimiento de SiO₂ y P₂O₅ en el fundido, determinadas por Piccoli y Candela (1994) para la SIT. Las temperaturas de saturación de apatita obtenidas para las rocas de La Huifa-La Negra, según este procedimiento de cálculo, varían entre 878 y 898°C (ver Piccoli y Candela (1994) para los detalles del cálculo). Esto coincide con la máxima temperatura calculada a partir de la composición de los anfíboles, con la calibración de Ridolfi y Renzulli (2012) que indica 888°C.

	La Huifa-La Negra					Serie Intrusiva de Tuolumne		
	LHN11	LHN10	ES-1 250	ES-1 369	ES-1 314	HDE	HDP	CP
SiO ₂	66.31	67.96	68.15	69.65	69.66	66.8	67.8	69.7
P ₂ O ₅	0.17	0.13	0.13	0.11	0.11	0.16	0.17	0.14

Tabla 9. Concentraciones de SiO₂ y P₂O₅ en roca total, en muestras de LH-LN, y en las muestras de la Suite Intrusiva de Tuolumne (tomados de Piccoli y Candela 1994). HDE: Half Dome Equigranular; HDP: Half Dome Porphyry; CP: Cathedral Peak.

A estas temperaturas, fundidos dacíticos hidratados, composicionalmente similares a las rocas de La Huifa-La Negra, a 2Kb y bajo condiciones de fO_2 entre NNO y NNO+2,7 (dacita Pinatubo) muestran, experimentalmente, contenidos de fenocristales de ~10% (Scaillet y Evans 1999), por lo que se podría deducir que las apatitas de La Huifa-La Negra podrían haber comenzado a cristalizar a partir del ~10% de cristalización del fundido original.

Las temperaturas obtenidas, y los porcentajes de cristalización deducidos a partir de ellas, son consistentes con las evidencias texturales observadas (inclusiones de apatita en plagioclasa, magnetita, ortopiroxeno y anfíbol) en las rocas de La Huifa-La Negra, que indican una cristalización temprana de las apatitas.

5.4.2.4. Contenido de H₂O del magma

Si bien en el caso de La Huifa-La Negra no es posible calcular el contenido de H₂O

magmática debido a la ausencia de inclusiones fundidas preservadas, considerar la presencia y el orden de cristalización de la hornblenda es probablemente la mejor manera de estimar la concentración inicial de H₂O en el sistema tal como lo propone Candela (1997) para rocas graníticas. En el caso de las rocas de La Huifa-La Negra, la presencia de hornblenda euhedral, cristalizada tempranamente, antes que la biotita, indica contenidos mínimos de H₂O de ~4-5% en peso (Naney 1983; Johnson y Rutherford 1989a). Por otra parte, la identificación de ortopiroxeno (una de las primeras fases silicáticas en cristalizar en estos magmas) en núcleos de anfíbol, aunque escaso, indica concentraciones iniciales de H₂O en un fundido dacítico a 2 Kb y ~900°C, inferiores a ~6% en peso; esto implica condiciones iniciales de subsaturación, o de saturación en un fluido con una fracción molar de H₂O ≤ 0,8 (Scaillet y Evans 1999). Por lo tanto, se estima que los magmas de La Huifa-La Negra, habrían tenido concentraciones iniciales de H₂O de ~5 % en peso, cercanas a las condiciones de saturación en una fase acuosa, para una presión de 2Kb.

5.4.2.5. Contenido inicial de Cl en el fundido y Cl/OH_{inicial} del sistema

Para poder hacer una estimación del contenido inicial de Cl en el fundido y así estimar su relación Cl/H₂O inicial, es necesario en primer lugar, determinar los contenidos de Cl en el fundido en equilibrio con las apatitas a la temperatura a la cuál éstas comienzan a cristalizar (TSA). En un sistema como el de La Huifa-La Negra, en donde las apatitas registran un fuerte descenso del Cl a medida que avanza la cristalización (Fig. 34; ver también Discusión), se deben utilizar, para este cálculo, aquellas con los mayores contenidos de Cl (que corresponden a los granos de apatita incluidos en fenocristales de plagioclasa y opacos), por representar a las primeras apatitas en cristalizar.

Para este cálculo se utilizaron los coeficientes de partición apatita-fundido, determinados experimentalmente para rocas de composición riodacítica, a 2 Kb y 900-924°C (Webster et al. 2009). Como la partición del Cl entre la apatita y el fundido es “no-Nerstiano” y es función de la composición del fundido y de la concentración de Cl en el sistema (Webster et al. 2009), los valores de los coeficientes de partición ($D_{Cl}^{apatita/fundido}$), no son constantes sino que varían entre 1 a 4,5, siendo mayores mientras las concentraciones de Cl del fundido están cerca o en los valores de

saturación de cloro en el fundido. Los resultados, calculados con ambos coeficientes de partición, se expresan en la Tabla 10. Para poder analizar el significado de estos resultados es necesario determinar cuál es la cantidad máxima de Cl que estos sistemas pueden disolver a las condiciones mencionadas (2Kb; 900°C).

La máxima solubilidad de Cl, es decir, el contenido máximo de Cl que podría contener un fundido con la composición del que dio origen a las rocas de LH-LN, fue calculada (a 2 Kb y 900°C) utilizando el procedimiento de Webster et al. (2015). Para ello, se asumió que la química de roca total de las distintas muestras es representativa, en términos de sus componentes mayoritarios, de la composición del fundido a partir del cual se formaron (Webster 2004). Los resultados obtenidos varían entre 0,95 y 1,28 % en peso de Cl (ver líneas de puntos en Fig. 40). Estos valores corresponden a la intersección de la curva de solubilidad del sistema H₂O-Cl-fundido con el eje de las abscisas (Fig. A3 del ANEXO A; punto “C” de la Fig. 39), y representan los contenidos máximos Cl que un fundido de la composición de los de La Huifa-La Negra puede disolver a una presión de 2Kb.

Las concentraciones de Cl en el fundido estimadas a partir del uso del coeficiente de partición $D_{Cl}^{Ap-fundido}=1$ están claramente sobrestimadas ya que superan significativamente los valores máximos de solubilidad de Cl (ver círculos color terracota en la Fig. 39; aquellas calculadas a partir del $D_{Cl}^{Ap-fundido}= 4,5$ muestran valores cercanos a los máximos de solubilidad (ver círculos verdes en la Fig. 39).

	LHN11	LHN10	ES1 250	ES1-369	ES1-314
	% en peso				
SiO ₂	66,31	67,96	68,15	69,65	69,66
Solubilidad Máxima de Cl	1,11	1,28	1,22	1,18	0,95
MAX [Cl] _{Ap}	4,52	2,77	2,92	2,29	3,33
[Cl] _{fundido} a $D_{Cl}^{Ap/fundido} = 1$	4,52	2,77	2,92	2,29	3,33
[Cl] _{fundido} a $D_{Cl}^{Ap/fundido} = 4,5$	1,00	0,62	0,65	0,51	0,74

Tabla 10. Máxima solubilidad de Cl calculada según Webster et al. (2015), a 2Kb, 900°C y considerando la química de roca total como equivalente a la composición del fundido a partir del cual cristalizaron las apatitas de La Huifa-La Negra. Max [Cl]_{Ap}: son las máximas concentraciones de Cl determinada en apatitas incluidas en fases anhidras, que se utilizaron para determinar la [Cl] en el fundido. [Cl]_{fundido}: concentración, en % en peso, de la concentración del fundido, determinada con los coeficientes de partición determinados por Webster et al. (2009), a 2 Kb, y T° de 900-924°C.

Finalmente, y asumiendo que el Cl tuvo un comportamiento perfectamente incompatible hasta el inicio de la cristalización de las apatitas, es posible estimar la concentración inicial de Cl en el fundido ($C_{Cl}^{\text{fundido,o}}$) mediante la siguiente ecuación:

$$C_{Cl}^{\text{fundido,o}} = C_{Cl}^{\text{fundido,TSA}} \times (1 - X/100) \quad (\text{Piccoli y Candela 1994})$$

donde $C_{Cl}^{\text{fundido,TSA}}$ y $C_{Cl}^{\text{fundido,o}}$ son las concentraciones de Cl en equilibrio con la apatita a la temperatura de saturación, y en el fundido inicial, respectivamente; X es el porcentaje de cristalización del magma al momento en que la apatita comienza a cristalizar.

Debido a la disminución progresiva del contenido de Cl del sistema LH-LN (Fig. 27-30; ver también Discusión), para este cálculo se tomó el valor máximo de Cl del fundido obtenido a partir del equilibrio con la apatita (1,00 % en peso de Cl), que corresponde a la muestra menos diferenciada. El porcentaje de cristalización del magma al momento en que se satura en apatita es de ~10% (ver sección 5.4.2.3), por lo que el contenido inicial de Cl en el fundido corresponde a ~0,9 % Cl.

Con esta información, y teniendo en cuenta que las rocas de La Huifa-La Negra cristalizaron a partir de un fundido con un contenido de H₂O del ~5% en peso, se obtuvo una relación Cl/H₂O inicial del fundido a partir del cual se formaron las rocas de La Huifa-La Negra, de ~0,18. Esta relación es alta, si se la compara con las relaciones Cl/H₂O de las andesitas orogénicas (ej. 0,1; Gill 1981), pero es consistente con los nuevos datos para magmas calcoalcalinos dacíticos y andesíticos, medidos en inclusiones fundidas (sin calentar; Webster 2004).

5.4.3 Discusión

5.4.3.1 Significado de las apatitas ricas en Cl.

Tanto en los sistemas apatita-fundido como apatita-vapor, la preferencia general de la apatita por los aniones (F, Cl y OH) es: F>OH>>Cl (Stormer y Carmichael 1971; Korzhinskiy 1982). Esto explica por qué las apatitas formadas en la mayoría de las rocas ígneas son fundamentalmente fluorapatitas (Fig. 33A), con contenidos

característicamente bajos de Cl (generalmente del orden de 0-0,5% en peso) y hace que de todas las características químicas presentes en las apatitas de LH-LN, la más sobresaliente sea, definitivamente, su alto contenido de Cl.

Los coeficientes de partición apatita/fundido, determinados para fundidos subsaturados o saturados en una fase vapor (Mathez y Webster 2005; Webster et al. 2009a), confirman esta alta afinidad de las apatitas por el F en comparación con la mostrada por el Cl (ver Tabla 11).

	magmas básicos Mathez y Webster 2005	magmas ácidos Webster et al 2009
$D_{Cl}^{Ap/fundido}$	0,8	1
$D_F^{Ap/fundido}$	3,4	11-40

Tabla 11. Coeficientes de partición apatita/fundido para Cl y F, determinados experimentalmente a 2Kb, en magmas de composición basáltica (Mathez y Webster 2005) y riolítica-riodacítica (Webster et al. 2009), en condiciones de subsaturación de volátiles o en equilibrio con una fase vapor.

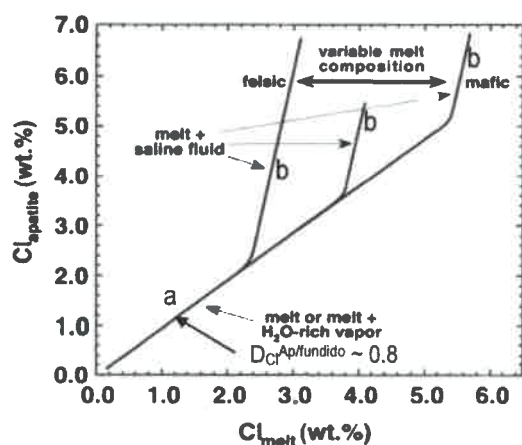
Si a este hecho se suman además, los datos experimentales sobre la partición de los halógenos entre un fundido y un fluido acuoso, que indican que el Cl presenta una fuerte tendencia a concentrarse en el fluido ($D_{Cl}^{fluido/fundido} = 10\sim 200$; Shinohara et al. 1989), en tanto que el F tiende a permanecer en el fundido ($D_F^{fluido/fundido} = \sim 0,2-0,3$; Kilinc y Burnham 1972; Candela 1986), las relaciones Cl/F en la apatita, en el fundido y en una fase vapor, serían de la siguiente manera:

$$(Cl/F)_{Ap} < (Cl/F)_{fundido} < (Cl/F)_{vapor}$$

Por lo tanto, los procesos simultáneos de cristalización fraccionada y desvolatilización magmática darán como resultado un paulatino descenso de la relación Cl/F en el fundido residual a medida que el magma evoluciona, con la consecuente imposibilidad de generar apatitas con una alta relación Cl/F a partir de un fundido saturado. Dicho de otra manera, las apatitas que se forman a partir de un fundido en equilibrio con una fase vapor, no podrán ser ricas en Cl (o tener altas relaciones Cl/F).

¿Cómo pueden formarse entonces las apatitas ricas en Cl? Si bien los experimentos en condiciones de subsaturación o de saturación en una fase vapor indican que el Cl se comporta de una manera ligeramente incompatible con respecto a la apatita ($D_{Cl}^{Ap/fundido} \leq 1$; Mathez y Webster 2005; Webster et al. 2009), este comportamiento puede verse fuertemente modificado cuando los fundidos silicáticos se saturan en una fase fluida altamente salina (*brine*) en vez de hacerlo en una fase vapor. Efectivamente, estos experimentos muestran que cuando el fundido alcanza una concentración de Cl cercana su valor de saturación, pequeños incrementos en el contenido de este elemento en el fundido, producidos por avance de la cristalización, son acompañados por aumentos significativos en el contenido de Cl en las apatitas que cristalizan, y además, en la fase fluida en equilibrio con el fundido. Es decir, se produce un aumento significativo de los coeficientes de partición del Cl, tanto entre la apatita y el fundido ($D_{Cl}^{Ap/fundido}$, ver Fig. 40), como entre el fundido y la fase fluida ($D_{Cl}^{fluido/fundido}$; Mathez y Webster 2005). Este comportamiento refleja la dependencia mutua de la solubilidad del Cl y el H₂O en fundidos ricos en ambos componentes, que se describió en el punto A1.2.3. del ANEXO A, para el sistema fundido-Cl-H₂O. Esto explica lo observado en el punto 5.4.2.5. Para estimar la concentración de Cl en el fundido a partir de la química de las apatitas no es posible utilizar los coeficientes de partición de sistemas pobres en cloro, o dicho de otra manera, si al usar esos coeficientes de partición las concentraciones de Cl estimadas en el fundido exceden las concentraciones máximas posibles, indica que se está en presencia de un sistema rico en Cl en condiciones de o cercano a la saturación en una fase volátil rica en cloro.

El cambio de las condiciones de cristalización de las apatitas de subsaturación o saturación en vapor al de saturación con *brine*, cambia el comportamiento del Cl de incompatible a compatible (ver la tabla de la figura 40). Esto sucede en los magmas de todas las composiciones (Fig. 40) y es la razón por la cual las apatitas pueden enriquecerse en Cl. Por lo tanto, la presencia de apatitas ricas en Cl es un excelente indicador de la presencia de un fluido altamente salino durante su formación.



	$D_{Cl}^{Ap/fundido}$	
	subsaturación o saturación con vapor	saturación con brine
basaltos ¹	0,8	5
riolitas y riodacitas ²	1	4,5

¹ Mathez y Webster 2005

² Webster et al 2009

Fig.40. Gráfico esquemático que muestra el comportamiento de partición del Cl entre la apatita y el fundido bajo diferentes condiciones: a) fundido subsaturado o saturado en una fase vapor: el $D_{Cl}^{Ap/fundido}$ es ≤ 1 . b) fundido saturado en Cl en equilibrio con un fluido altamente salino; bajo estas condiciones, tanto la solubilidad del Cl (contenido de Cl en el fundido donde se produce el quiebre de pendiente) como el $D_{Cl}^{Ap/fundido}$ (la pendiente de la curva) dependerán fuertemente de la composición del fundido. Por lo tanto, la partición del Cl entre la apatita y el fundido queda reflejada en una familia de curvas con pendientes similares entre sí, pero mucho más pronunciadas que la de "a"; y con una posición en términos de los contenidos de Cl, representada por valores mayores para los fundidos máficos y valores menores para los félsicos. Tomado y modificado de Mathez y Webster (2005). La tabla muestra los valores de los coeficientes de partición del Cl entre la apatita y el fundido, para fundidos máficos y félsicos, y para condiciones de subsaturación o saturación en una fase vapor, y de saturación en un brine (Mathez y Webster 2005; Webster et al. 2009).

En el caso de La Huifa-La Negra, los altos contenidos de Cl en las apatitas magmáticas (hasta 4.52% en peso) indican, entonces, que éstas cristalizaron en presencia de una fase fluida altamente salina (*brine*). Por otra parte, como las apatitas ricas en Cl se encuentran incluidas en otros minerales presentes como fenocristales, evidencian una saturación muy temprana del fundido en esta fase volátil salina (~10% de cristalización; ver punto 5.4.2.3.), lo que es consistente con los altos contenidos de Cl y H₂O estimados para el fundido a partir del cual cristalizaron. De acuerdo a los trabajos teóricos y experimentales, una fase fluida salina, exsuelta tempranamente, a una presión relativamente alta (~2 Kb) tenderá a diluirse progresivamente a medida que disminuye el contenido de Cl del fundido y aumenta la proporción de H₂O que se exsuelve a partir del fundido (Kilinc y Burnham 1972; Cline y Bodnar 1991; Cline 1995).

Ahora bien, ¿cómo registran las apatitas este proceso de exsolución y la subsecuente evolución de la fase exsuelta? El apartado A.1. del ANEXO A, muestra que las relaciones Cl/F, Cl/OH y F/OH en las apatitas, varían tanto en función de los cambios que

experimenten estas relaciones en el fundido, como de la temperatura; de manera tal que la relación Cl/F, por ejemplo, tiende a disminuir en el fundido tanto por un proceso de desvolatilización (el Cl se particiona hacia la fase fluida y el F permanece en el fundido), como por un descenso de la temperatura. Por lo tanto, para evaluar si un sistema se está desvolatilizando a medida que se enfría, es conveniente el uso simultáneo de las relaciones Cl/F y Cl/OH en las apatitas, debido a que esta última aumenta por efecto de la disminución de la temperatura, en tanto que disminuye durante un proceso de desvolatilización.

Composición de la fase fluida exsuelta

Hasta aquí se ha demostrado que las apatitas ricas en Cl indican cristalización a partir de un fundido en equilibrio con una fase altamente salina, y que la composición de volátiles del fundido evolucionó esencialmente controlada por la fuerte partición del Cl hacia la fase fluida, a la vez que el contenido de H₂O del fundido aumenta ligeramente al inicio de la exsolución de la fase fluida, para luego mantenerse esencialmente constante.

La Fig. 41 muestra la variación de estas relaciones observadas en las apatitas del sistema La Huifa-La Negra (gráfico con puntos negros), como así también de muestras individuales. La clara correlación positiva entre ambas relaciones indica que este sistema magmático exsolvió una fase fluida. Por otra parte, la Fig. 37 muestra cómo evolucionan composicionalmente las apatitas, y por ende el fundido, a medida que avanza el proceso de exsolución. Esta evolución se caracteriza en términos generales, por una fuerte disminución de Cl, mientras que el OH se mantiene esencialmente constante. Un análisis más detallado permite observar que en las muestras con menores contenidos de SiO₂, el Cl disminuye, mientras que el OH aumenta ligeramente (LHN11, LHN10 y en menor medida ES-1 250), mientras que en aquellas muestras con mayores contenidos de SiO₂ el descenso de Cl se produce a valores constantes de OH. Este comportamiento refleja una evolución de los contenidos de Cl y H₂O en el fundido, en el sentido que indica la flecha azul de la Fig. 39B.

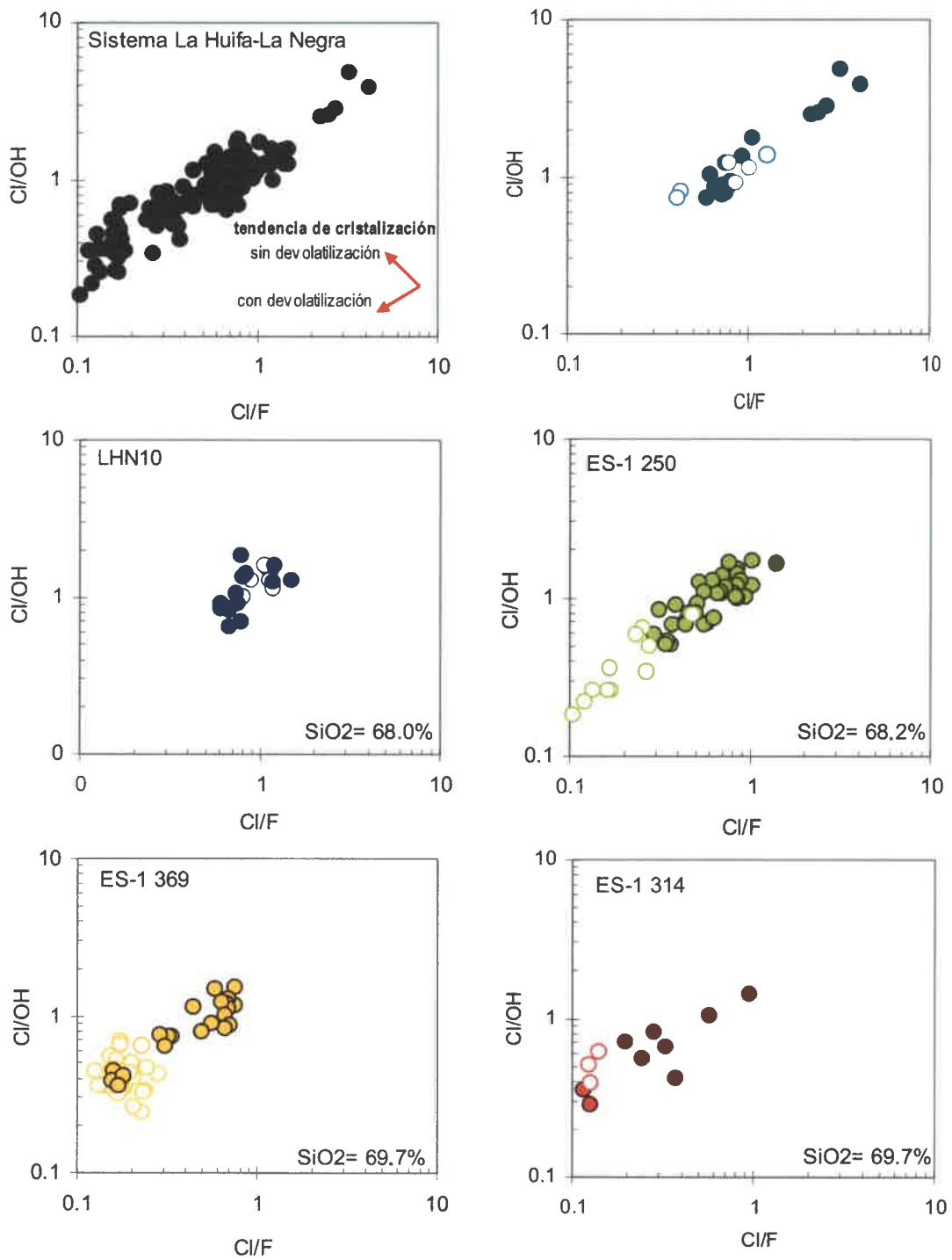


Fig. 41. Diagramas de covariación de las relaciones Cl/OH y Cl/F de las apatitas de La Huifa-La Negra. La fuerte correlación positiva entre ambas variables (disminución conjunta de ambas relaciones), indica desvolatilización del sistema.

El paso siguiente es determinar cuán rica en Cl es la fase volátil exsuelta a partir del fundido en La Huifa-La Negra. Para ello, se aplicó el coeficiente de partición fluido-apatita ($D_{Cl}^{fluido/Ap} = 15$) determinado experimentalmente para fundidos riódacíticos, a 2Kb y 900-924°C (Webster 2007), a las apatitas incluidas en las fase anhidras de todas las muestras de LH-LN. Los contenidos de Cl elemental en la fase fluida obtenidos de esta manera son altos en general, con un máximo de 67.8% en peso. La Fig. 42 muestra el rango de contenidos de Cl en la fase fluida determinado a partir del coeficiente de partición $D_{Cl}^{Ap/fundido}$, de expresado en términos de NaCleq %. En el cálculo de este parámetro se consideró que a 2 Kb de presión, ~5% en peso del Cl de la fase fluida, se encuentra en forma de HCl (Shinohara et al. 1989; Piccoli y Candela 1994).

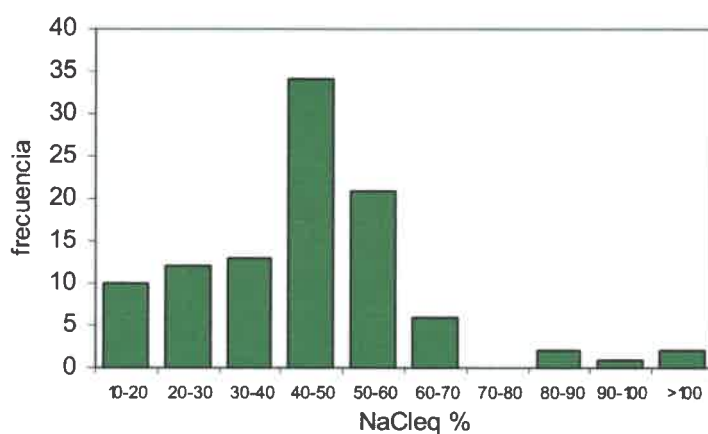


Fig. 42. Contenidos de Cl en el fluido en equilibrio con las apatitas del sistema La Huifa-La Negra, calculados a partir del $D_{Cl}^{fluido/Ap}$ de Webster (2007), y expresados en forma de NaCleq%. Este cálculo considera que a 2 Kb, un 5% del Cl de la fase fluida se encuentra asociado a HCl, y el resto forma parte de las distintas sales (NaCl, KCl, CaCl₂, FeCl₂; Shinohara et al. 1989; Piccoli y Candela 1994). Nótese la presencia de una subpoblación con valores muy elevados de NaCleq, que incluso exceden el 100%. Estos valores, corresponden a apatitas con contenidos de Cl entre 3,67 y 4,52% en peso, el 80% de las cuales están incluidas en los óxidos de Fe-Ti.

Cuando los contenidos de Cl en el fluido se expresan en términos de NaCleq, es posible apreciar algunos valores que exceden el 100 (Fig. 42). Estos valores corresponden a aquellas apatitas con los máximos contenidos de Cl del sistema (entre 3,67 y 4,52% en peso; n=8), y que se encuentran texturalmente incluidas principalmente en óxidos de Fe(-Ti). Por otra parte, los contenidos de Cl en el fundido en equilibrio con las apatitas, calculados a partir de estas composiciones extremas, señalan concentraciones en el rango de solubilidad de Cl en estos magmas (Fig. 39A) indicando saturación en una fase hidrosalina. Por lo tanto, todo esto implicaría que se requieren consideraciones

adicionales para poder extender el uso del coeficiente de partición fluido-apatita determinado por Webster et al. (2009) a condiciones de salinidad extrema como las observadas en este trabajo. De todas maneras, el resto de los datos indican, igualmente, salinidades muy elevadas de hasta ~60-70% NaCleq (Fig. 42).

La existencia de fluidos de alta salinidad, exsueles directamente a partir de un fundido silicático ha sido mencionada tanto en ambientes de pórfidos de cobre (Roedder 1984; Quan et al. 1987; Campos 2002; Davidson et al. 2005) como en los de pórfidos de molibdeno (Cline y Bodnar 1994; Cline y Vanko 1995). La existencia de estos fluidos salinos es consistente además con lo observado en trabajos experimentales y modelados teóricos del comportamiento del Cl en fundidos silicáticos (Kilinc y Burnham 1972; Candela 1989; Shinohara 1994; Cline y Bodnar 1991; Cline 1995; Webster 1992, 1997, 2004).

Naturaleza de la fase fluida

Los fluidos que se exsuelven a partir de un fundido serán de una sola fase (fase supercrítica) o de dos fases (vapor+brine) dependiendo de su composición y de las condiciones de presión y temperatura a las cuales se hayan separado del fundido (Webster 1997; 2004). En el caso de La Huifa-La Negra, la exsolución de una fase fluida altamente salina (>60-70% NaCleq) se inició bajo condiciones de presión y temperatura de ~2 Kb y ~900°C, respectivamente. Bajo estas condiciones, los trabajos experimentales del sistema H₂O-NaCl (Driesner y Heinrich 2007), indican que la exsolución debió ocurrir en el campo de una sola fase, y que por lo tanto, la fase formada fue supercrítica (Fig. 43). Nótese que para formar por ebullición una fase fluida con una salinidad en el rango >60-70% NaCl, son necesarias temperaturas por encima de los 1000°C (a 2Kb), o presiones por debajo de 1,5 Kb (a 900°C). Esto indica por lo tanto, que la fase fluida salina exsuelta en La Huifa-La Negra se formó en condiciones supercríticas.

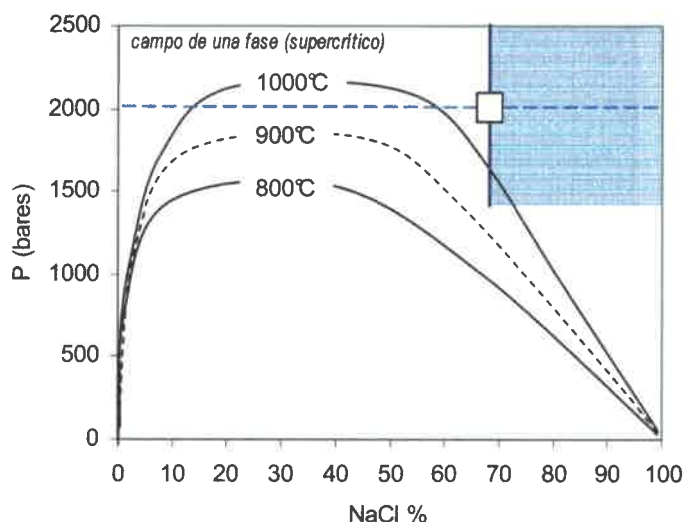


Fig. 43. Diagrama P-T-X del sistema NaCl-H₂O (Driesner y Heinrich, 2007) donde se muestran las condiciones de formación de la fase fluida de La Huiifa-La Negra. El cuadrado blanco a 2Kb y ~70% NaCleq, indica una concentración conservadora de la máxima salinidad de la fase fluida, sin considerar aquellas determinadas a partir de las apatitas con entre 3.67 y 4.52% en peso de Cl. La línea vertical junto a este cuadrado, representa el error ± 0.6 Kb asociado a la determinación de la presión (Schmidt 1992). El área celeste indica el rango composicional máximo de la fase inicial. La línea de puntos celeste indica los ~2Kb de presión a los cuales se inicia la exsolución de volátiles en este sistema. Las curvas de 800° y 1000°C, corresponden a Driesner y Heinrich (2007); la de los 900°C, es una interpolación de ambas.

Ahora bien, ¿cómo se podría determinar a partir de la composición de las apatitas si los fluidos se exsolvieron en condiciones subcríticas o supercríticas? De acuerdo a la sección A2.3 del ANEXO A, cuando una fase volátil se exsuelve directamente a partir de un fundido, en condiciones supercríticas, puede evolucionar a medida que avanza la cristalización, cambiando libremente su composición desde composiciones ricas en Cl a ricas en H₂O y viceversa. Los contenidos de Cl y H₂O en el fundido, sus relaciones Cl/H₂O, y por lo tanto las de las apatitas que cristalizan a partir de él, irán cambiando a medida que la exsolución vaya progresando. Por el contrario, cuando el fundido exsuelve una fase volátil bajo condiciones subcríticas, los contenidos de Cl y H₂O del fundido alcanzan los máximos de solubilidad, y se mantendrán constantes mientras coexistan las dos fases volátiles (brine y vapor). La evolución composicional del fundido residual estará controlada, entonces, por una relación Cl/OH constante y un aumento progresivo del F a medida que avanza la cristalización. Las apatitas formadas bajo estas condiciones deberían mostrar en un diagrama triangular Cl-F-OH, una

relación Cl/OH constante con un tren de evolución hacia el vértice del F.

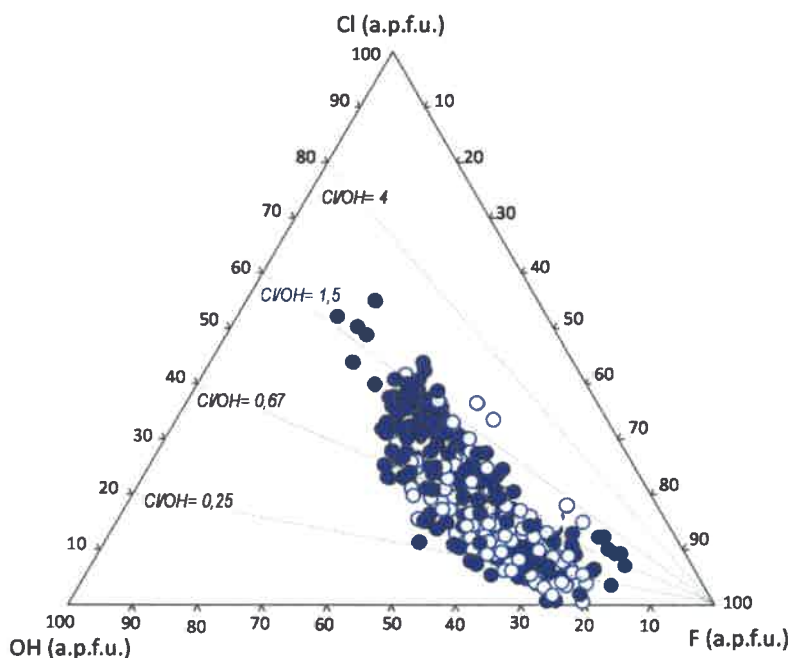


Fig. 44. Diagrama triangular F-Cl-OH (X_{ClAp} , X_{OHAp} and X_{FAp}) que muestra la variación composicional de las apatitas del sistema LH-LN, caracterizada por una disminución de la relación Cl/OH y un aumento progresivo de F. Esta variación es consistente con la evolución composicional en un fundido equilibrado con una fase fluida salina, supercrítica.

La Fig. 44 corresponde a las composiciones de las apatitas de LH-LN, expresadas en un diagrama triangular Cl-F-OH (fracciones molares de los elementos respectivos, en la apatita). Los datos muestran un tren de variación composicional caracterizado por cortar líneas de igual relación Cl/OH, a medida que se enriquece progresivamente en F, lo que indica, por lo tanto, una evolución composicional en el fundido, característica de un sistema en equilibrio con una fase fluida supercrítica.

En resumen, las apatitas ricas en Cl de La Huifa-La Negra representan apatitas formadas a una presión de ~ 2 Kb, a partir de un fundido saturado tempranamente en una fase volátil supercrítica, altamente salina ($\sim 70-80\%NaCl_{eq}$), y que evoluciona progresivamente hacia composiciones más pobres en Cl. La alta salinidad de esta fase es indicativa de que éstos son los primeros fluidos que se exsuelven de este sistema magmático, es decir, que el magma que dio lugar a las rocas de LH-LN, no se desvolatilizó previamente durante su ascenso, sino que se emplazó a una presión de

~2 Kb en condiciones de subsaturación.

Evolución Cl-H₂O en el sistema La Huifa-La Negra

La Fig. 45 muestra de manera esquemática cómo debió ser la evolución de los volátiles (Cl y H₂O) en el fundido del sistema La Huifa-La Negra. La forma de la curva de solubilidad (línea continua negra) fue deducida a partir de la información generada en esta Tesis y considerando, como referencia, los trabajos experimentales de Webster (1992, 1997, 2004).

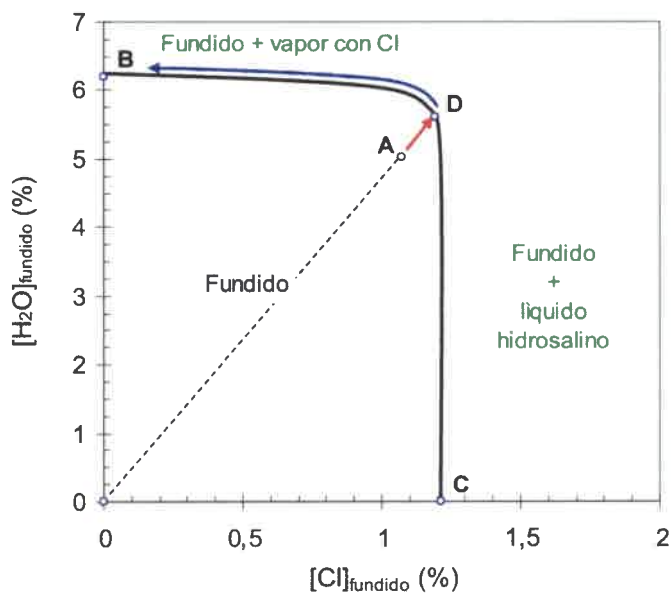


Fig. 45. Resumen esquemático del comportamiento del H₂O y el Cl en el magma del sistema LH-LN, deducido a partir de la composición de las apatitas magmáticas de LH-LN, en relación a sus posiciones texturales, bajo condiciones de presión de ~2 Kb.

El punto A, representa las composiciones iniciales de Cl (~0,9 % en peso) y H₂O (~5% en peso) del fundido (0% de cristalización); la línea negra de puntos, corresponde a la relación Cl/H₂O inicial del fundido calculada a partir de los contenidos iniciales de Cl y H₂O determinados para este sistema (ver apartado 5.4.2.5). Indica la tendencia de enriquecimiento en Cl y H₂O que experimenta el fundido, en condiciones de subsaturación, asumiendo un comportamiento perfectamente incompatible tanto del Cl como del H₂O.

La intersección de la curva de solubilidad con el eje de las ordenadas (punto B),

corresponde al valor de solubilidad de H₂O (~6 % en peso), determinado experimentalmente para un fundido granítico sin Cl, a 2 Kb. La intersección de la curva de solubilidad con el eje x (punto C), corresponde a los valores de solubilidad del Cl para un fundido con la composición del que dio lugar a las rocas de LH-LN (ver apartado 5.4.2.5).

Los altos contenidos iniciales de Cl y H₂O, hacen que la trayectoria de evolución del fundido en condiciones de subsaturación (A-D) sea corta (flecha roja), es decir, la exsolución de una fase fluida se dio tempranamente en relación al avance de la cristalización (~10%).

La similitud entre la concentración de Cl en el fundido en equilibrio con las apatitas cristalizadas más tempranamente (~0,9% Cl; punto D) y los valores de solubilidad de Cl estimados para estos magmas (~0,95-1,28% Cl; punto C) indica una pendiente muy pronunciada del segmento vertical de la curva de solubilidad correspondiente a los altos contenidos de Cl en el fundido.

El hecho de que la fase exsuelta sea supercrítica queda reflejado en la curvatura mostrada por la línea de solubilidad, para valores altos de Cl y de H₂O, alrededor del punto D de la Fig. 45.

Una vez que el fundido alcanzó la saturación en volátiles, su composición en términos de los contenidos de Cl y H₂O evolucionó sobre la curva de saturación, como lo indica la flecha azul (con dirección hacia la izquierda). Dicha evolución estuvo controlada por una fuerte disminución de Cl, mientras que el H₂O se mantuvo aproximadamente constante, tal como lo reflejaron las variaciones composicionales registradas en las apatitas de este sistema (Fig. 36 y 37).

Evidencias independientes de exsolución de una fase fluida salina

El hecho de que las rocas de LH-LN cristalizaran en presencia de una fase fluida salina

ha quedado registrado no sólo en las apatitas magmáticas, sino también en otras características de estas rocas como: a) los contenidos de Cl de los minerales ferromagnesianos y b) la presencia de inclusiones fluidas de alta salinidad y alta temperatura.

a) Contenido de Cl de los minerales ferromagnesianos

Además de ingresar en la apatita, el Cl puede incorporarse también a anfíboles y biotitas. En estos casos, sin embargo, su ingreso está fuertemente controlado por la composición de estos minerales. El Cl ingresa de preferencia tanto en las biotitas como en los anfíboles ricos en Fe (Volfinger et al. 1985; Sato et al. 2005). En el caso de las biotitas, por ejemplo, el miembro extremo rico en Fe, puede incorporar 20-30 veces más Cl que su equivalente magnesiano (Volfinger et al. 1985).

En el caso de los ferromagnesianos de LH-LN, tanto las biotitas como los anfíboles magmáticos presentan altos números de Mg ($\#Mg = Mg/(Mg+Fe)$) ($Bt \sim 0,70$; $Hb \sim 0,72$), como resultado de haber cristalizado bajo condiciones de alta fugacidad de oxígeno (ver sección 5.4.2.2). Dado que esta característica composicional hace que estos minerales tiendan a incorporar poco Cl en sus estructuras (Volfinger et al. 1985), lo esperable sería que sean pobres en Cl. Sin embargo, las biotitas contienen entre 2300 y 2800 ppm Cl (0,23-0,28% en peso de Cl; Tabla 12), en tanto que los anfíboles, contienen entre 1300 y 1500 ppm Cl (0,13-0,15% en peso de Cl; Tabla 8). Los contenidos de Cl de las biotitas son unas 200 veces más altos que los determinados experimentalmente en biotitas con igual $\#Mg$, y equilibradas con un fluido con salinidad de 2,9% NaCleq (a 600°C y 2 Kb; Volfinger et al. 1985; Fig. 46). La única manera de explicar los altos contenidos de Cl en las biotitas de La Huifa-La Negra, es que se hayan formado en equilibrio con un fluido altamente salino. En efecto, estos contenidos de Cl son proporcionalmente superiores a aquellos determinados en biotitas equilibradas con un fluido salino de ~25% NaCleq (Zhu et al. 1994; Fig. 46), aunque equivalentes a los determinados en biotitas naturales equilibradas con un “fluido altamente concentrado en Cl” (Volfinger et al. 1985).

	LHN-10(3) centro	LHN-10(3) borde	LHN-10(3) borde	LHN-10(4) centro	LHN-10(4) borde	LHN-10(6) borde	LHN-10(6) borde	ES-1 369(8) ^(*)	ES-1 369(4) ^(*)
SiO ₂	37.64	37.24	38.30	37.37	37.79	37.56	37.04	38.52	39.74
TiO ₂	5.11	5.08	4.63	4.23	4.69	4.79	5.07	4.34	4.11
Al ₂ O ₃	13.20	13.22	12.20	13.14	13.50	13.59	13.44	14.00	13.18
FeO	12.35	13.41	12.01	12.59	12.40	12.52	12.91	14.64	13.11
MnO	0.22	0.18	0.19	0.18	0.20	0.14	0.15	0.31	0.14
MgO	16.34	16.56	17.02	17.04	17.29	16.92	16.37	15.88	17.55
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-	-
Na ₂ O	0.18	0.19	0.14	0.25	0.16	0.28	0.20	0.13	0.10
K ₂ O	9.13	8.89	9.34	9.13	9.16	8.95	9.15	9.66	9.52
Cl	0.23	0.27	0.24	0.26	0.25	0.25	0.28	n.a.	n.a.
Subtotal	94.40	95.04	94.07	94.19	95.44	95.00	94.62	97.48	97.45
O=Cl	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	-	-
Total	94.35	94.98	94.02	94.13	95.38	94.94	94.56	97.48	97.45

Número de cationes en base a 22 oxígenos (excluyendo H₂O, F y Cl)

Si	5.619	5.550	5.732	5.604	5.579	5.570	5.541	5.620	5.738
^{IV} Al	2.322	2.322	2.152	2.322	2.349	2.375	2.369	2.380	2.243
^{IV} Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.028	0.000
Ti	0.574	0.569	0.521	0.477	0.521	0.534	0.570	0.476	0.446
Fe ⁺²	1.542	1.671	1.503	1.579	1.531	1.553	1.615	1.786	1.583
Mn	0.028	0.023	0.024	0.023	0.025	0.018	0.019	0.038	0.017
Mg	3.637	3.679	3.797	3.810	3.805	3.741	3.651	3.454	3.778
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
Na	0.052	0.055	0.041	0.073	0.046	0.080	0.058	0.037	0.028
K	1.739	1.690	1.783	1.747	1.725	1.693	1.746	1.798	1.753
Cl	0.058	0.068	0.061	0.066	0.063	0.063	0.071	-	-
Total	15.570	15.627	15.613	15.700	15.643	15.626	15.642	15.617	15.585
	1.791	1.745	1.824	1.819	1.771	1.774	1.804	1.835	1.781
X _{Fe}	0.30	0.31	0.28	0.29	0.29	0.29	0.31	0.34	0.30
#Mg	0.70	0.69	0.72	0.71	0.71	0.71	0.69	0.66	0.70

Fe como FeO_T; el F no fue analizado. (*) Los análisis correspondientes a la muestra ES-1 369, fueron tomados de Reich 2001.

X_{FeBt} = Fe/(Fe+Mg); #Mg = Mg/(Mg+Fe). n.a.: no analizado. Limite de detección del Cl: 0.01%.

Tabla 12. Análisis composicionales representativos de las biotitas de LH-LN.

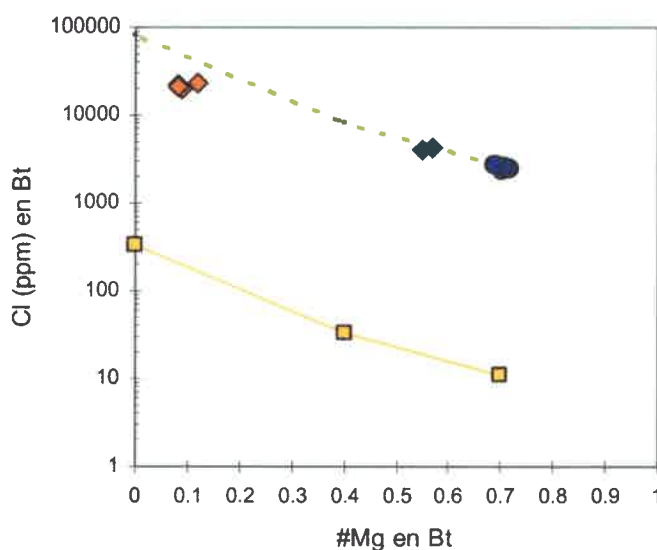


Fig. 46. Contenidos de Cl (ppm) en biotitas de La Huifa-La Negra (círculos azules; #Mg ~0,7), comparados con los determinados experimentalmente para biotitas en equilibrio con una solución de KCl ~0.5M (2.9% NaCleq), a 2 Kb, 600°C (Volfinger et al. 1985; cuadrados amarillos). Nótese que los contenidos de Cl de las biotitas de LH-LN son dos órdenes de magnitud superiores a los determinados experimentalmente en biotitas con igual #Mg. Los rombos verdes corresponden a biotitas naturales (#Mg ~0.55) equilibradas con "fluidos clorurados altamente concentrados" (Volfinger et al. 1985). Los rombos anaranjados, corresponden a los contenidos de Cl en biotitas naturales (#Mg ~0.09), equilibradas con un fluido con una salinidad de ~25% NaCleq (Zhu et al. 1994). La línea de puntos es una extrapolación de los resultados experimentales de Volfinger et al. (1985), para un rango de concentraciones de Cl en biotita, 2 órdenes de magnitud superiores, asumiendo que las proporciones de ingreso de Cl en función del #Mg, son equivalentes a las determinadas en condiciones de fluidos de baja salinidad.

b) Inclusiones fluidas

Se realizó un estudio preliminar de inclusiones fluidas en fenocristales de cuarzo de la roca más fresca del sistema La Huifa-La Negra con la finalidad de aportar evidencias independientes sobre la existencia en este sistema, de un fluido de alta temperatura y alta salinidad. Las inclusiones fluidas fueron clasificadas en 3 grupos, de acuerdo al número y proporción de fases presentes a temperatura ambiente. Las de Tipo I corresponden a inclusiones bifásicas de baja salinidad ricas en líquido (L+V), que homogenizan a líquido por desaparición de burbuja. Las de Tipo II, corresponden a inclusiones bifásicas de baja salinidad ricas en vapor (V+L), que homogenizan a líquido o a vapor, por desaparición de burbuja. Las de Tipo III, son inclusiones polifásicas multisólidos en general ricas en líquido, que contienen halita ± otros minerales como silvita, anhidrita, hematita y opacos (no discriminados). Estas a su vez fueron divididas en dos subgrupos de acuerdo con su comportamiento de homogenización: Tipo III-a,

homogenizan a líquido por disolución de halita; Tipo III-b, homogenizan a líquido por desaparición de burbuja. Los resultados microtermométricos se resumen en la Tabla 13 (el detalle de los análisis y de la metodología, figuran en el Anexo E).

Los resultados muestran la presencia de una población de inclusiones de alta temperatura de homogenización (709-843°C; Fig. 47 y Tabla E1 del ANEXO E) y salinidad (59,9-83,5 % NaCleq; Fig. 47 y Tabla E1). Para sistemas dacíticos a presiones y fO_2 equivalentes a las del sistema en estudio, el cuarzo cristaliza por debajo de los 750°C cuando el sistema está saturado con H₂O pura ($X_{H_2O}=1.0$), pero la temperatura a la que cristaliza, aumenta rápidamente con la disminución de la fracción molar de H₂O en el fluido en equilibrio con el fundido, llegando a los 850°C para una X_{H_2O} de 0,7 (Scaillet y Evans 1999). Por lo tanto, las altas temperaturas de homogenización de las inclusiones fluidas, y por lo tanto de los cuarzos que las contienen, son consistentes con las altas salinidades medidas, que reducen la actividad de H₂O del fluido en equilibrio con los magmas del sistema de La Huifa-La Negra.

Homogenización	Inclusiones bifásicas (Tipos I y II)		Inclusiones polifásicas multisólidos (Tipo III)			
	desaparición de burbuja		Tipo III-a		Tipo III-b	
	T°C	NaCleq	T°C	NaCleq %	T°C	NaCleq
Th_{max}	554	18.2	617	76.4	843	83.5
Th_{media}	381	14.4	437	52.8	590	52.2
1σ	62	2.7	90	11.5	190	16.8
Th_{min}	281	9.1	311	39.0	590	35.1
$Th_{media} + 1\sigma$	443	17.1	527	64.3	779	69.0
$Th_{media} - 1\sigma$	319	11.8	347	41.3	400	35.4

Tabla 131. Resumen de las temperaturas de homogenización y salinidades de inclusiones fluidas en fenocristales de cuarzo de la muestra LHN10.

Si bien, inclusiones de este tipo son comunes en sistemas de pórfidos (han sido descritas en Bajo de la Alumbrera por Ulrich et al. 2001 y Harris et al. 2003, en el Monte Pinatubo por Pasteris et al. 1996, en Granisle por Wilson et al. 1980, en Panguna por Eastoe y Eadington 1986, entre muchas otras), la diferencia con las de LH-LN está en que estas últimas no coexisten con inclusiones ricas en vapor, por lo que no pueden ser producto de inmiscibilidad de fluidos (ebullición) bajo condiciones subcríticas. Una interpretación posible sería que estos fluidos altamente salinos y homogéneos

correspondan a fluidos supercríticos exsueles directamente a partir del fundido silicático que dio lugar a las rocas del sistema La Huifa-La Negra. Ejemplos similares son escasos y no siempre cuentan con más de una línea independiente de evidencia, como las aquí presentadas. Un caso similar al del pórfido LH-LN es el pórfido de molibdeno Questa, Nueva México (Cline y Bodnar 1994; Cline y Vanko 1995); otro, sería el pórfido de cobre Zaldivar, Chile (Campos 2002).

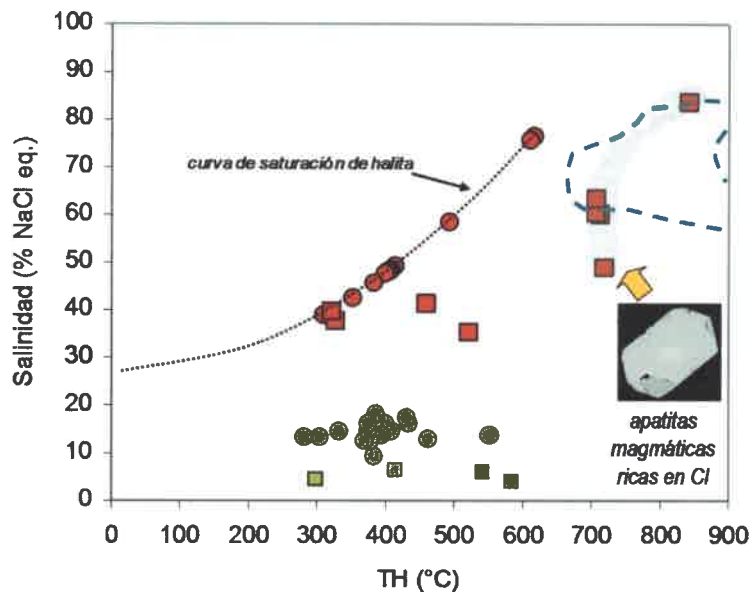


Fig. 47. Gráfico salinidad vs. temperatura de homogenización (TH°C), sin corrección por presión. Los puntos rojos corresponden a inclusiones polifásicas multisólidas (círculos: homogenizan por disolución de halita; cuadrados: homogenizan a líquido). Los puntos verdes, corresponden a inclusiones bifásicas (homogenizan por desaparición de burbuja). El área con rastra en diagonal, corresponde a inclusiones de alta temperatura (entre 709 y 843°C) y alta salinidad (entre 59,9 y 83,5 % NaCleq). Nótese la ausencia de inclusiones ricas en vapor que acompañen a estas inclusiones salinas. El campo limitado por la línea de puntos azul, corresponde a las inclusiones de alta temperatura y salinidad descritas para el depósito gigante La Escondida, en el norte de Chile, por Campos (2002). Las apatitas magmáticas ricas en Cl se habrían formado en equilibrio con estos fluidos de alta temperatura y salinidad.

5.4.3.2 Apatitas ricas en S, su significado

La otra característica composicional relevante de las apatitas de LH-LN, es su alto contenido de azufre (\bar{x} : 0.26% en peso de SO₃; máximo: 0.98% en peso de SO₃) en comparación con los valores máximos registrados en otros sistemas félsicos ricos en S (Pinatubo: 0,89% en peso de SO₃, Matthews et al. 1992; El Chichón: 0,43% en peso de

SO₃, Piccoli y Candela 1988; Yerington: 1,39% en peso de SO₃, Streck y Dilles 1998; El Teniente: 0,67% en peso de SO₃, Hernández et al. 2002; Bajo de la Alumbrera: 0,60% en peso de SO₃, Harris et al. 2003, entre otros).

El azufre ingresa en la estructura de las apatitas en su forma oxidada (S⁺⁶; como SO₄⁻) reemplazando al P⁺⁵ (PO₄⁻³) en las posiciones tetraédricas, por lo tanto, su ingreso estará controlado por la fugacidad de oxígeno del sistema. En efecto, a bajas fO_2 (<NNO) el azufre se encuentra fundamentalmente como S⁻, en tanto que a altas fO_2 (>NNO+2), lo hace esencialmente como S⁺⁶; en el rango intermedio (NNO a NNO+2), coexisten ambas especies en diferentes proporciones, predominando el S⁺⁶ con respecto a S⁻ a partir de NNO+1,3, y viceversa (Katsura y Nagashima 1974; Carroll y Rutherford 1988). Es decir, mientras mayor sea la fO_2 de un sistema magmático, mayor será la proporción de S que se encontrará en forma de S⁺⁶, y que por lo tanto estará disponible para ingresar en la apatita. Por ejemplo, apatitas sintetizadas bajo condiciones de fO_2 de FMQ, tienen contenidos de SO₃ por debajo del límite de detección (0,04% en peso de SO₃), en tanto que aquellas sintetizadas bajo condiciones de fO_2 de MnH y MH, alcanzan concentraciones entre 1 y 2,6 % en peso de SO₃ (Peng et al. 1997). El ingreso de S en la apatita depende, a su vez, en forma directa de la presión y del contenido de azufre del fundido, e inversamente, de la temperatura (Peng et al. 1997; Parat y Holtz 2004).

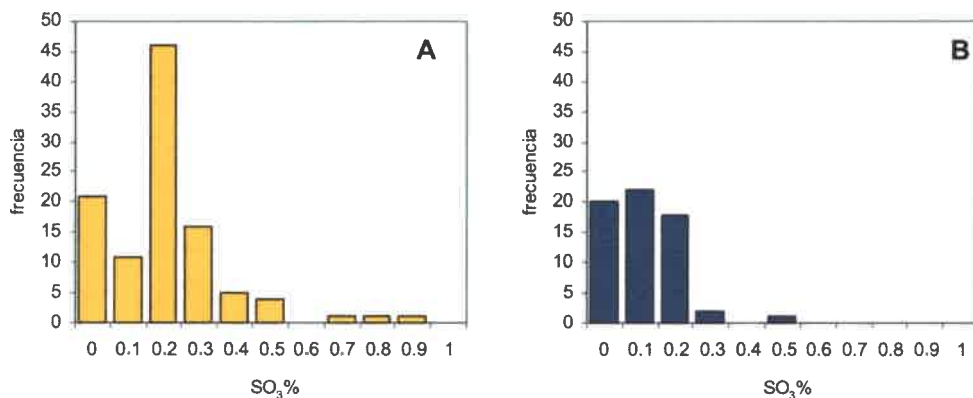


Fig. 48. Histograma del contenido de SO₃ en las apatitas de LH-LN. A: incluidas en fases anhidras. B: en la pasta.

Las apatitas de LH-LN muestran contenidos variables de SO₃ entre <0,02 y 0,98% en peso. Los máximos valores corresponden a apatitas incluidas en fenocristales de fases

anhidras indicando altos contenidos de S⁺⁶ en el fundido desde el inicio de la cristalización de las apatitas. Los contenidos de SO₃ muestran, además, una correlación general positiva con el Cl, disminuyendo conjuntamente con la disminución del Cl, en tanto que con respecto al OH, muestra el mismo tipo de comportamiento observado en el Cl, es decir, un descenso pronunciado de S para valores esencialmente constantes de OH (Fig. 49).

Si bien la incorporación de S en las apatitas es una función compleja del contenido de S en el fundido, la temperatura, la presión y la dependencia del coeficiente de partición del S entre la apatita y el fundido, la disminución de los contenidos de S en las apatitas a medida que avanza la cristalización implica que la disminución del S en el fundido es superior a la tendencia a incorporar más S en la apatita con el descenso de la temperatura (aumento del $D_{S^{Ap}/melt}$). A su vez, como el S muestra una fuerte tendencia a fraccionarse hacia la fase volátil, y esta tendencia aumenta en un orden de magnitud, al descender la temperatura (la relación en peso $S_{vapor}/S_{fundido}$ desciende de ~1000 a 750-780°C a ~100 a 900°C; Wallace 2002), la disminución de S observada en las apatitas tanto con el Cl como con el OH, puede ser explicada por la presencia de una fase fluida hacia la cual se fracciona este elemento.

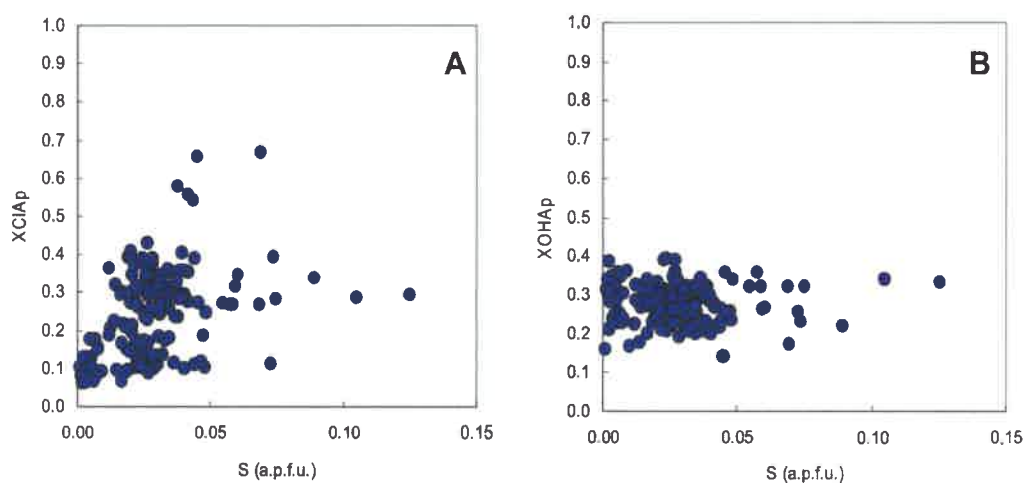


Fig. 49. Correlación S-Cl y S-OH en las apatitas de LH-LN. Nótese la tendencia general del S a disminuir a la vez que disminuye el Cl (A), y a disminuir para mientras los valores de OH se mantienen esencialmente constantes.

Contenidos de S del fundido

Debido a que la variación composicional de las apatitas refleja la partición de este elemento hacia la fase fluida, para calcular el contenido de S del fundido deberían utilizarse los valores más altos registrados en las apatitas. Asumiendo que el máximo contenido de SO_3 (0,98% en peso) fue incorporado a la temperatura de saturación de la apatita ($\sim 900^\circ\text{C}$) el contenido de S al inicio de la cristalización de la apatita estaría comprendido entre ~ 780 ppm (utilizando el $D_{\text{S}^{\text{Ap}/\text{fundido}}}=5$; Streck y Dilles 1998), y ~ 650 ppm (utilizando el $D_{\text{S}^{\text{Ap}/\text{fundido}}}= 21130/T(^{\circ}\text{K})-16,2$; Peng et al. 1997). Estos valores son similares a los determinados para los magmas del batolito de Yerington, a partir de los cuales cristalizó anhidrita magmática (~ 450 a 800 ppm S; Streck y Dilles 1998), mineral diagnóstico del contenido y estado de oxidación del S en los magmas calcoalcalinos.

A pesar de que el sistema magmático de LH-LN tiene todas las características químicas y petrológicas como para haberse saturado con anhidrita magmática, su ausencia se debe al carácter temprano de la exsolución de la fase fluida, lo que favoreció la partición del azufre hacia ésta, impidiendo que el fundido se sature en este mineral.

El carácter rico en S de la fase fluida queda de manifiesto por la presencia de anhidrita en las inclusiones fluidas polifásicas multisólidos observadas en fenocristales de cuarzo de La Huifa-La Negra (ver Tabla E1 del Anexo E).

5.4.3.3 Implicancias en la formación de depósitos tipo pórfido

Si bien el análisis realizado en esta tesis contempla los elementos volátiles y no los metales, los trabajos experimentales sobre la partición de los metales hacia la fase fluida indican que dicha partición está fuertemente controlada por la participación de elementos volátiles como el Cl y el S (Kilinc y Burham 1972; Candela y Holland 1984; Simon et al. 2006). De la misma manera, si se consideran las ideas de Cline y Bodnar (1991) en el sentido de que cualquier magma de arco tendría la potencialidad de

generar depósitos de tipo pórfido a partir de contenidos estándares de Cu si operan los procesos magmáticos-hidrotermales adecuados para generar una concentración económica de este elemento, se puede deducir que el Cu se habría encontrado presente el magma de LH-LN y que lo que se está visualizando a través de este estudio es la acción de los procesos que permiten la optimización de la extracción de metales hacia la fase fluida, favoreciendo su mayor presencia en las fases hidrotermales.

En este contexto, la exsolución temprana a alta presión (~2 Kb) de una fase fluida supercrítica muy rica en cloro, observada en este estudio, sumada a la presencia de S en su forma oxidada que potencia la partición de los metales hacia la fase fluida, permite establecer que las condiciones observadas en el prospecto La Huifa-La Negra, habrían sido muy favorables para la formación de un depósito de tipo pórfido. La presencia de Cl y S en la fase fluida es particularmente importante por la capacidad que estos elementos tienen de acomplejar metales en los fluidos magmático-hidrotermales.

El hecho de que la exsolución de volátiles comenzara tempranamente (dentro del ~10% de cristalización del magma), debió minimizar la captura de los metales en las fases cristalinas, favoreciendo una mayor concentración de estos elementos en la fase fluida. La exsolución temprana de esta fase supercrítica facilitó, además, su movilidad, coalescencia, ascenso y concentración en las partes apicales del sistema debido a que la baja carga de cristales ofrece menor resistencia a la migración de la fase volátil formada.

El hecho que la fase volátil se haya formado a una presión relativamente alta (~2Kb), potencia la formación de un sistema hidrotermal de mayor envergadura debido a la mayor cantidad de H₂O disponible en el fundido como consecuencia de la fuerte dependencia de la solubilidad del H₂O en los magmas con la presión.

En el contexto conceptual en relación a los mecanismos de formación de los pórfidos de Cu, en el que la fase vapor cumple un rol mucho más importante en la extracción y transporte de metales que el *brine* no solo por constituir una fase volumétricamente predominante sino también por su capacidad de fraccionar los metales a partir del fundido, el rol del cloro o de las fases volátiles ricas en cloro parecería perder

protagonismo en los procesos que conducen a la formación de los depósitos de tipo pórfido. Sin embargo, estas fases son extremadamente importantes porque son las primeras en exsolverse, y por lo tanto, serán las responsables de iniciar tempranamente los procesos magmáticos involucrados en la extracción y posterior transporte de los metales en el sistema hidrotermal. En este sentido, y aunque se requieran aún más estudios experimentales de los sistemas mixtos H₂O-Cl-S, el rol del azufre podría ser igualmente importante si se pudiera comprobar para sistemas magmáticos similares a los vinculados a los pórfidos, lo observado por Webster y De Vivo (2002) para magmas fonolíticos oxidados, en el sentido de que la presencia del S disminuye drásticamente la solubilidad de Cl en el fundido.

5.5 Apatitas magmáticas del depósito El Teniente

Habiendo comprendido el origen de las características composicionales de las apatitas de LH-LN y sus implicancias en los procesos formadores de pórfidos de cobre, se consideró analizar las apatitas de los pórfidos asociados a la mineralización en el depósito El Teniente para corroborar si lo observado en LH-LN ocurría también en depósitos de mayor tonelaje. Se analizaron los componentes volátiles (Cl, F, SO₃ y OH, este último, no medido sino recalculado) de las apatitas de muestras correspondientes al Pórfido Teniente. El grado de alteración hidrotermal de las muestras analizadas fue mayor que el de LH-LN, por lo que se midieron menos apatitas magmáticas por muestra. Se realizó un total de ~170 análisis, que están tabulados en el ANEXO D.

5.5.1 Resultados

Las apatitas analizadas se encuentran como inclusiones en plagioclasa, biotita, ± hornblenda y óxidos, en forma de microfenocristales, y como cristales más pequeños en la pasta. Las apatitas del Pórfido Teniente presentan características composicionales muy diferentes a las de LH-LN. En primer lugar, son típicas fluorapatitas con contenidos de Cl significativamente menores a los de LH-LN (0,52 % en peso de Cl en promedio y un máximo de 0,82 % en peso, medido en apatitas de la pasta). En promedio, las apatitas de la pasta son ligeramente más ricas en Cl que las de

las inclusiones (0,45 vs. 0,60 % en peso de Cl, para las inclusiones y pasta, respectivamente). En la Fig. 50 se muestran proporciones molares de Cl-OH-F de las apatitas del Pórfido Teniente. El área delimitada por la línea de puntos azules corresponde a las composiciones de las apatitas magmáticas de LH-LN. Por otra parte, las variaciones composicionales no están controladas por las relaciones Cl/F y Cl/OH como en LH-LN. En las apatitas del Pórfido Teniente las variaciones composicionales están gobernadas esencialmente por el intercambio F-OH (Fig. 51C). A medida que evoluciona el magma las apatitas se hacen más ricas en F y más pobres en OH (ver dirección de la flecha amarilla en la Fig. 50). El Cl se mantiene relativamente constante, aumentando ligeramente hacia las composiciones más ricas en F. Este comportamiento, sumado al empobrecimiento en OH, hace que hacia el final de la cristalización las apatitas tengan una mayor relación Cl/OH (Fig. 52).

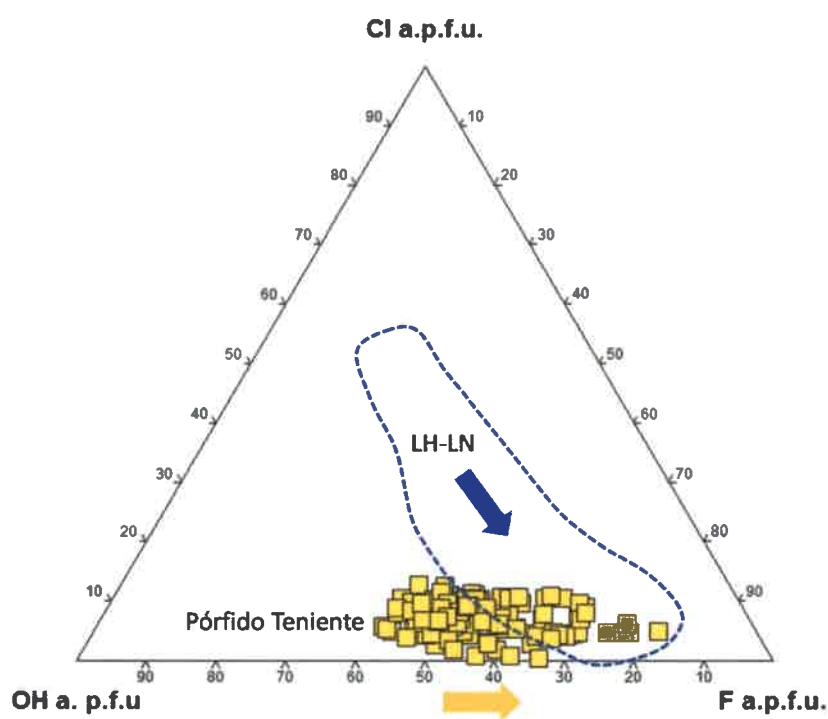


Fig. 50. Proporciones molares de Cl-F-OH en las apatitas del Pórfido Teniente (en cuadrados amarillos) en comparación con las de LH-LN (campo marcado con línea punteada azul). Nótese que en el caso de Teniente, la composición de las apatitas está controlada esencialmente por el intercambio F-OH.

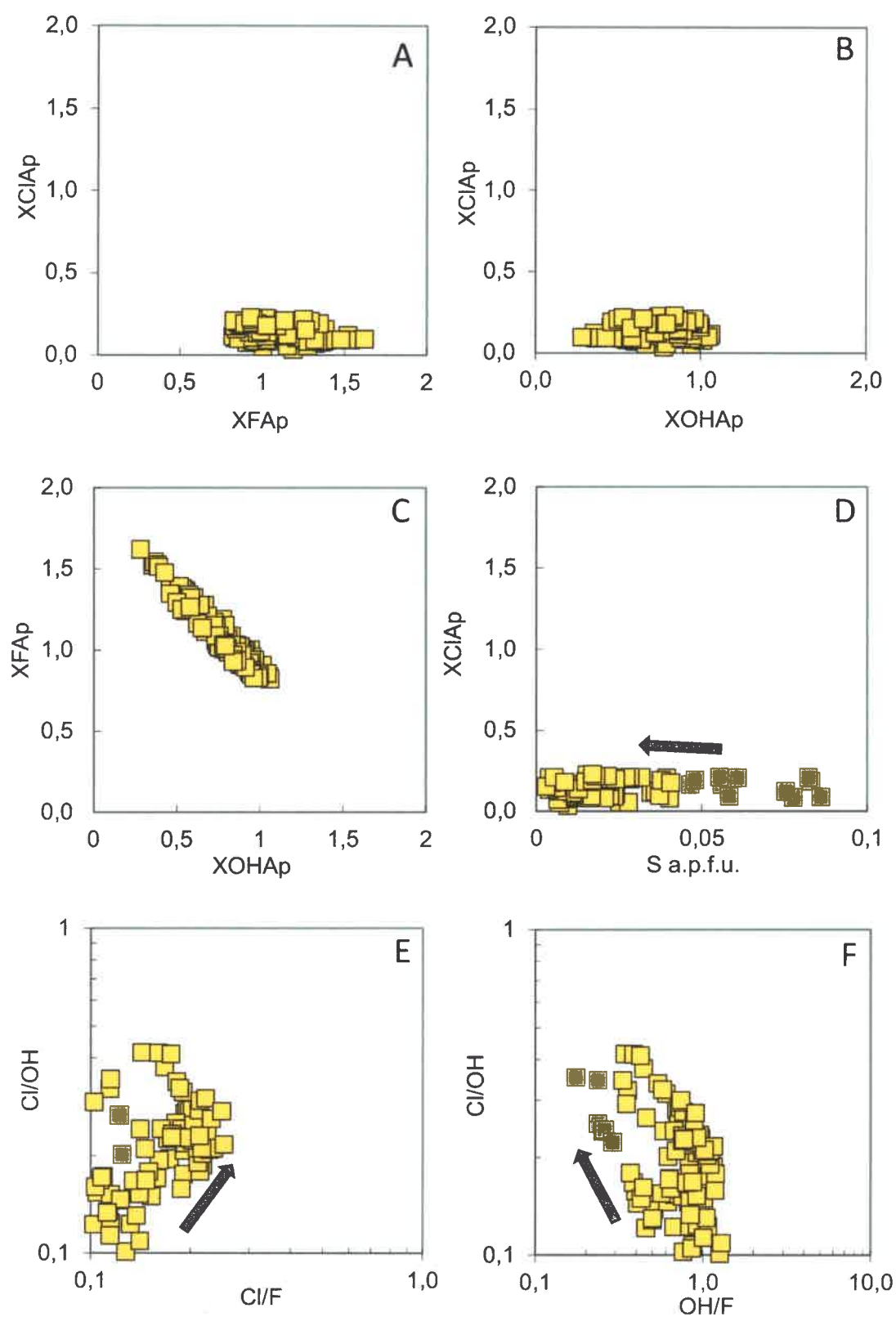


Fig. 51. Covariación de las fracciones molares de Cl, F y OH en apatitas de Pórfido Teniente. Nótese el control ejercido por la sustitución F-OH

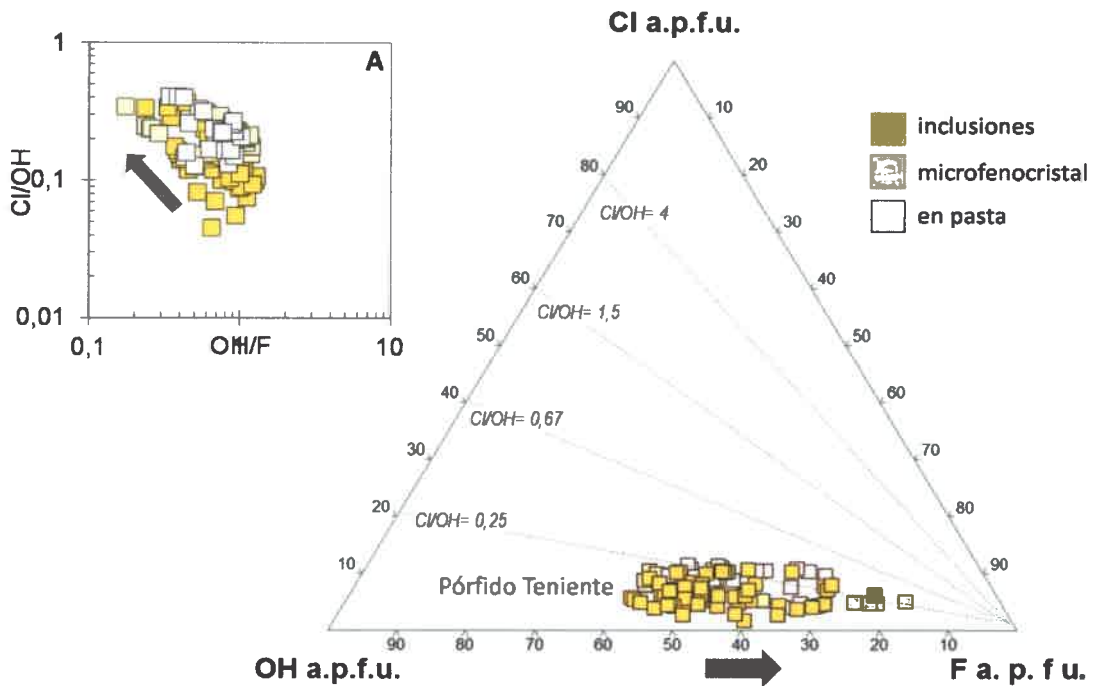


Fig. 52. Proporciones molares de Cl-F-OH en apatitas de Pórfido Teniente, discriminadas por su posición textural. Nótese cómo evolucionan hacia las composiciones más ricas en F, cortando la línea de una mayor relación Cl/OH. El gráfico A muestra la correlación negativa entre las relaciones Cl/OH y OH/F.

Por otra parte, los contenidos de azufre son similares a los observados en LH-LN, con un valor promedio de 0,24 % en peso y un máximo de 0,97 % en peso, siendo mayores los valores observados en las apatitas incluidas en fenocristales que en las de la pasta. La fig. Fig. 51. Covariación de las fracciones molares de Cl, F y OH en apatitas de Pórfido Teniente. Nótese el control ejercido por la sustitución F-OH

51D muestra la disminución de S mientras el Cl se mantiene relativamente constante.

5.5.2. Discusión

La estimación de las condiciones de cristalización del Pórfido Teniente se vio dificultada, en parte, por el carácter pervasivo de alteración hidrotermal en estas rocas. La estimación de la presión, por ejemplo, se vio limitada además, por la escasez de anfíbol en esta unidad. En efecto, a pesar de la similitudes geoquímicas existentes entre las rocas de Teniente y las de LH-LN (ver apartado 5.2), llama la atención que las muestras de Teniente prácticamente no contengan anfíbol (1 % para la variedad textural pórfido Dacítico Idiomórfico (PDI) y 0% para la variedad Pórfido Dacítico Hipidiomórfico (PDH), Rojas 2002), y que además de ser escaso, este se presente completamente alterado a una mezcla de clorita ± biotita ± opacos (ver Fig. 53). Sin

embargo, la naturaleza euhedral del cristal de la Fig. 53A, estaría indicando una cristalización temprana del anfíbol, y por lo tanto, contenidos de H₂O en el magma elevados, compatibles con su formación. La estabilidad del anfíbol depende de varios factores como el contenido de H₂O en el fundido, la temperatura y la presión (Naney 1983; Rutherford y Hill 1993, entre otros); a su vez, el contenido máximo de H₂O en los magmas depende inversamente de la presión, por lo tanto sería esperable que a menores presiones el anfíbol no fuera estable. Rutherford et al. (1985) y Rutherford y Hill (1993), han demostrado experimentalmente que el anfíbol en magmas de composición dacítica es inestable por debajo de los 100 MPa (1 Kb). Esto ha llevado a considerar, entonces, que el Pórfido Teniente habría cristalizado (fenocristales y pasta), bajo condiciones cercanas o inferiores a 1 Kb, es decir, serían intrusiones subvolcánicas más someras que las que indican al menos los fenocristales de LH-LN.

Lo más distintivo de las variaciones composicionales observadas en las apatitas del Pórfido Teniente es el claro dominio de la sustitución F-OH y el hecho de que la relación

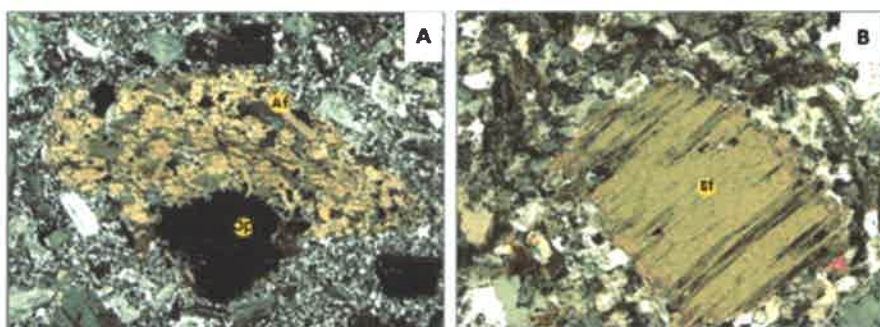


Fig. 53. Ferromagnesianos en el Pórfido Teniente. A. Cristal de anfíbol (poco frecuente) en Pórfido Teniente (PDI, o Pórfido Dacítico Idiomorfo, de acuerdo con la variedad textural identificada por Rojas 2002. Es la única variedad textural que tiene anfíbol, y éste, además de ser escaso, está siempre completamente alterado en general a *clorita±biotita±opacos*. Fotografía tomada con nicoles cruzados y 2.5X, B. Fenocristal de biotita, el ferromagnesiano más común en el Pórfido Teniente. Fotografía tomada con nicoles cruzados y 10X.

Cl/OH tienda a aumentar a medida que disminuye la OH/F. Si bien no es posible analizar en mayor detalle estos resultados dada la incertidumbre en la determinación de la presión y la ausencia de datos experimentales de coeficientes de partición de Cl y F entre las apatitas y el fundido para 1 Kb de presión, se puede deducir, a partir de las variaciones composicionales observadas, que la disminución de la relación OH/F es consistente con un proceso de desvolatilización del magma a baja presión, en el que el

THE HISTORY OF THE

REPUBLIC OF THE UNITED STATES OF AMERICA

FROM 1776 TO 1863

BY

W. H. CHAPMAN

NEW YORK

1863

THE

AMERICAN

BOOK

COMPANY

NEW YORK

1863

THE

AMERICAN

BOOK

COMPANY

NEW YORK

1863

flúor tiende a concentrarse en el fundido, mientras que el agua se particiona hacia la fase fluida. Además, el aumento de la relación Cl/OH a medida que avanza la cristalización indica que la fase fluida formada era de baja salinidad (vapor) y que se hace progresivamente más rica en Cl a medida que avanza la cristalización. Esto es consistente con el comportamiento del sistema Cl-H₂O a baja presión (ver Fig. A3 del ANEXO A) y a los modelos numéricos de Cline y Bodnar (1991) y Cline (1995), que indican que a presiones <1.3 Kb, el Cl tiende a concentrarse en el fundido produciendo fluidos salinos recién hacia el final de la cristalización. Si bien, según estos autores, esta condición no sería considerada favorable desde el punto de vista metalogénico, es posible que a bajas presiones el rol del azufre sea más importante que el del cloro en cuanto a la capacidad de extraer metales desde el fundido. Simon et al. (2006) determinaron experimentalmente que a presiones de 1,4 Kb y 800°C, la partición del Cu hacia la fase volátil es 5 veces mayor en un sistema con azufre comparado con uno sin azufre.

Por otra parte, y a pesar de las incertidumbres mencionadas, se evaluaron los rangos posibles de concentración de Cl en el fundido y en el fluido, con la información disponible para bajas presiones (0,5 Kb; Doherty et al 2014). La Tabla 14 muestra los contenidos de Cl en el fundido y en el fluido calculados a partir de los coeficientes de partición mínimos y máximos determinados para esas condiciones de presión. Los cálculos se realizaron considerando la concentración promedio de Cl en las inclusiones de apatita en fenocristales. La máxima solubilidad de Cl en el fundido para las composiciones del Pórfido Teniente se calculó según el procedimiento de Webster et al. (2015); se usó para ello la química de roca total de la Tabla 4. Los resultados indican que para una presión de 1 Kb, y una temperatura de ~850°C (temperatura de saturación de la apatita AST; Piccoli y Candela 1994), el porcentaje máximo de Cl que estos magmas podrían contener varía entre ~1-1,28 % en peso. Finalmente, las concentraciones de Cl en el fluido, así estimadas, fueron transformadas en NaCl_{eq}, que es la manera en que se expresa la salinidad en los fluidos. Los resultados indican fluidos de baja salinidad (<16% NaCl_{eq}), consistentes con una fase fluida acuosa, dominada por H₂O y azufre.

CONTENTS
Original Articles
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus

Editorial
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus

Correspondence
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus

Case Reports
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus

Book Reviews
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus

Announcements
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus

Index
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus

Advertisements
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus

Subscription Information
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus

Editorial Board
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus

Publication Information
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus
The Effect of the Diet on the Blood Sugar in Diabetes Mellitus

PÓRFIDO TENIENTE						
SAMPLE	ET-1561	ET-1716	ET-1326	ET-1561	ET-1943	ET-1943
	136.5 m	563 m	267 m	177.5 m	273 m	637 m
SiO ₂	62,87	65,40	63,05	62,56	65,39	65,09
AST (°C) ¹	870	858	882	856	871	854
Solubilidad Máxima de Cl ²	1,28	0,99	1,33	1,28	1,01	1,02
\bar{X} [Cl] _{Ap inclusiones}	0,39	0,68	0,35	0,68	0,52	0,51
coeficientes de partición a 0,5 Kb (máximo y mínimo; Doherty et al 2014)						
[Cl]fundido D _{Cl} ^{Ap/fundido} = 3	0,13	0,23	0,12	0,23	0,17	0,17
[Cl]fundido D _{Cl} ^{Ap/fundido} = 32	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
[Cl]fluido D _{Cl} ^{Ap/fluido} = 0,07	5,63	9,67	5,06	9,67	7,47	7,33
[Cl]fluido D _{Cl} ^{Ap/fluido} = 1,3	0,30	0,52	0,27	0,52	0,40	0,39
NaCl _{eq} (para D=0,07)	9,3	15,9	8,3	15,9	12,3	12,1
NaCl _{eq} (para D= 1,3)	0,5	0,9	0,4	0,9	0,7	0,7

¹ Apatite Saturation Temperature (AST), calculada según Piccoli y Candela (1994)

² Calculada según Webster et al (2015), a 1 Kb y a la AST correspondiente

Tabla 14. Concentraciones de Cl en el fundido y en el fluido para el Pórfido Teniente, estimadas a partir de los coeficientes de partición $D_{Cl}^{Ap/fundido}$ y $D_{Cl}^{Ap/fluido}$ máximos y mínimos, determinados experimentalmente por Doherty et al. 2014, para una presión de 0,5 Kb. Si bien esta presión es menor que 1 Kb, se puede apreciar que las salinidades (expresadas en NaCl eq), son bajas.

De todas maneras, aun cuando las condiciones metalogénicas hayan sido favorables, el pequeño volumen representado por estos cuerpos de diques presentes en Teniente no puede justificar la acumulación de Cu en este depósito. Recientemente, Stern et al. (2011), mediante un balance de masa simple, determinaron que los cuerpos dacíticos aflorantes en el depósito, con volúmenes estimados en menos de 1 Km³ cada uno, no podrían ser los responsables directos de la cantidad de cobre existente en el yacimiento. Según estos autores, para que se acumulen los ~100MTn de Cu que tiene El Teniente, se necesitaría una cámara magmática de dimensiones batolíticas (>600Km³; partiendo de un magma con 100 ppm de Cu y asumiendo un 100% de efectividad en la extracción del metal). Estos autores sugieren que tanto la secuencia de intrusiones félsicas como las brechas magmático-hidrotermales asociadas, fueron derivadas de una gran sistema magmático “productivo” de larga duración (~3Ma), desarrollado en la corteza superior, y que debió localizarse a profundidades de por lo menos 4 km por debajo de la superficie, basado en las profundidades de las brechas presentes en el depósito cuyas raíces aún no se conocen. Estas brechas constituyen un

excelente “medio de muestreo” de fluidos generados en profundidad, que son arrastrados hacia los niveles someros en los que se encuentran hoy emplazadas. La naturaleza fértil de estos fluidos se refleja en el hecho de que gran parte de estas brechas están mineralizadas, llevando a Skewes et al. (2005) a postular que El Teniente debería ser considerado un depósito de megabrechas más que un depósito de tipo pórfido de cobre.

5.6 Apatitas magmáticas del depósito Río Blanco

Como se mencionó en el apartado 5.2.3, las apatitas estudiadas en el depósito Río Blanco provienen de dos grupos de muestras textural y temporalmente diferentes. El Grupo 1 está constituido por rocas equigranulares, de edades comprendidas entre los ~8 y los ~13 Ma, mientras que el Grupo 2, está formado por rocas porfíricas y corresponden a cuerpos de diques dacíticos a riódacíticos, con edades comprendidas entre los ~5 y 6 Ma. Mientras que todas las primeras contienen anfíbol, las porfíricas se caracterizan por su ausencia. Los pórfidos del Grupo 2 son los que están asociados espacial y temporalmente a la mineralización.

Se analizaron los componentes volátiles (Cl, F, SO₃ y OH, este último, no fue medido sino recalculado) de las apatitas de muestras correspondientes a ambos grupos. El grado de alteración hidrotermal de las muestras analizadas es mayor en las rocas porfíricas que en las equigranulares. Se obtuvo un total de más de 300 análisis, en 20 muestras. Los resultados están tabulados en el ANEXO D.

5.6.1 Resultados

Las apatitas analizadas se encuentran como inclusiones en fenocristales de plagioclasa, anfíbol (en el caso de las rocas equigranulares), biotita y óxidos y como cristales en la pasta de las rocas porfíricas. Los dos grupos reconocidos muestran apatitas composicionalmente diferentes. El Grupo 1 presenta variaciones “tipo LH-LN”, con composiciones ricas en Cl y variaciones composicionales controladas por el Cl; el Grupo 2, presenta apatitas de “tipo Teniente”, en las que las variaciones composicionales

están controladas principalmente por las sustituciones F-OH. Al igual que las apatitas de El Teniente y LH-LN, ambos grupos presentan contenidos elevados de SO₃ (hasta 1,15 % en peso; Fig. 54A) tanto en las rocas más antiguas (pre-mineralización) como en los pórfidos más jóvenes (simultáneos con la mineralización).

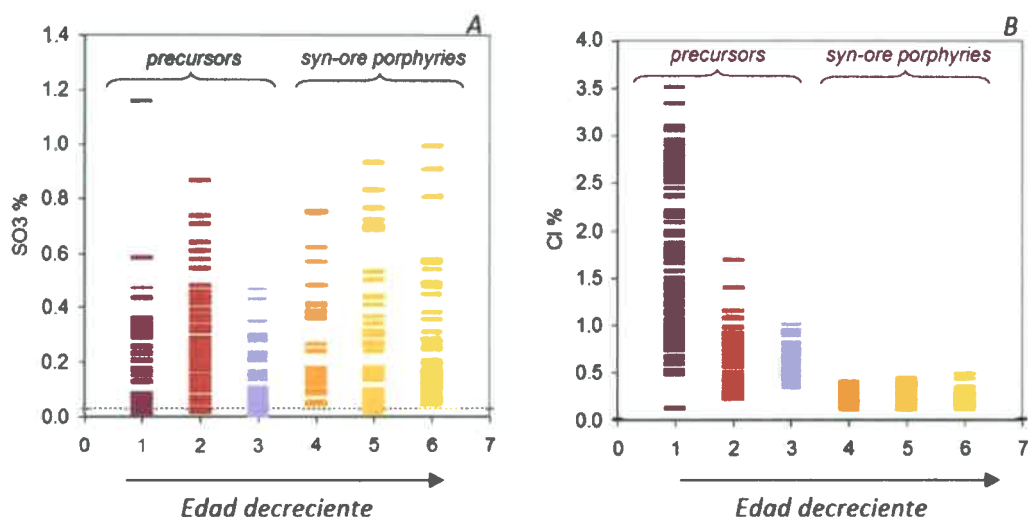


Fig. 54. Rango de concentraciones de SO₃ y Cl (en % en peso) de las apatitas magmáticas de las distintas unidades reconocidas en Río Blanco, ordenadas de izquierda a derecha según edad decreciente. Están separadas en dos grupos: las unidades más antiguas (pre-mineralización) y las más jóvenes (vinculadas a la mineralización). 1) Granodiorita Río Blanco; 2) Granodiorita Cascada; 3) Diorita; 4) Pórfido Monzonítico; 5) Pórfido Feldespático; 6) Pórfido Don Luis. La línea punteada horizontal (visible en el gráfico del SO₃, corresponde al límite de detección: 0,02% en peso; para el Cl es de 0,01% en peso).

En la Fig. 56, se muestra la variación composicional en el diagrama Cl-OH-F de las apatitas magmáticas de las distintas unidades de Río Blanco, separadas en función de la edad de las rocas hospedantes. En esta figura se puede apreciar la disminución progresiva de los contenidos de Cl en las apatitas, a medida que las rocas que las contienen se hacen más jóvenes. Asimismo, se aprecia que las apatitas de las unidades pre-mineralización son más ricas en Cl que las de los pórfidos relacionados a la mineralización (Pórfido cuarzo monzonítico, Pórfido Feldespático y Pórfido Don Luis).

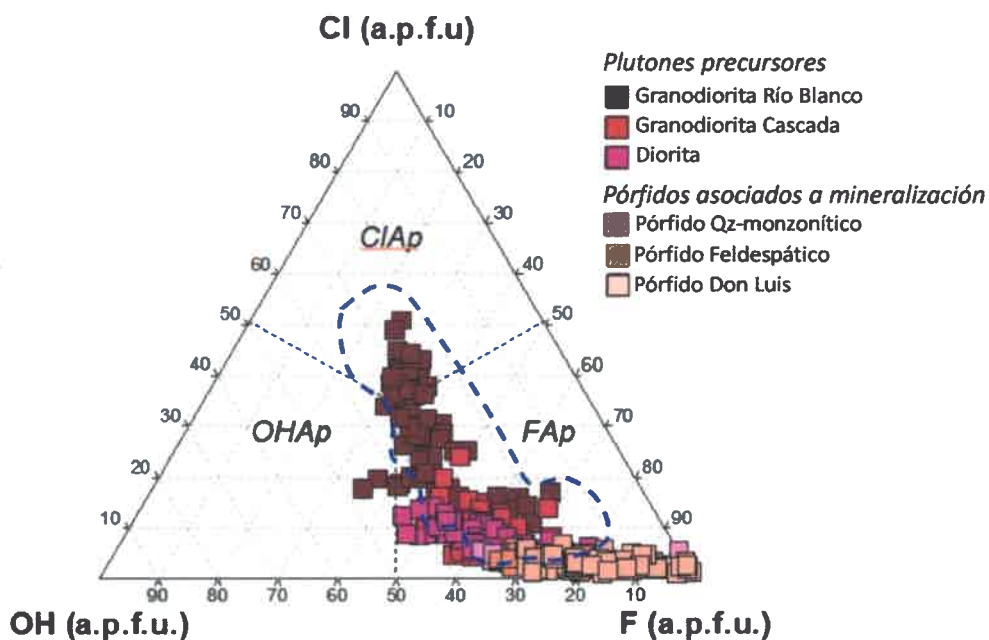


Fig. 55. Variación composicional en el sitio de los halógenos (Cl-OH-F) de las apatitas de todas las unidades del depósito Río Blanco. Desde el punto de vista composicional las apatitas de la Granodiorita Río Blanco, la unidad más antigua en el depósito, son las más ricas en cloro, clasificándose como cloroapatitas en función de los contenidos relativos de C, OH y F.

Las apatitas de la unidad más antigua (Granodiorita Río Blanco, GDRB) presenta un tren de variación similar al de las apatitas del prospecto LH-LN, caracterizado por una covariación (ambas disminuyen) de las relaciones Cl/OH y Cl/F (Fig. 57). Por otra parte, datos geobarométricos preliminares obtenidos según Schmidt (1992) en las magnesio-hornblendas de esta unidad, indican un presión de 2.0 ± 0.6 Kb (n= 6), por lo que pueden hacerse extensivas las interpretaciones realizadas para este tipo de apatitas en LH-LN a esta unidad de Río Blanco.

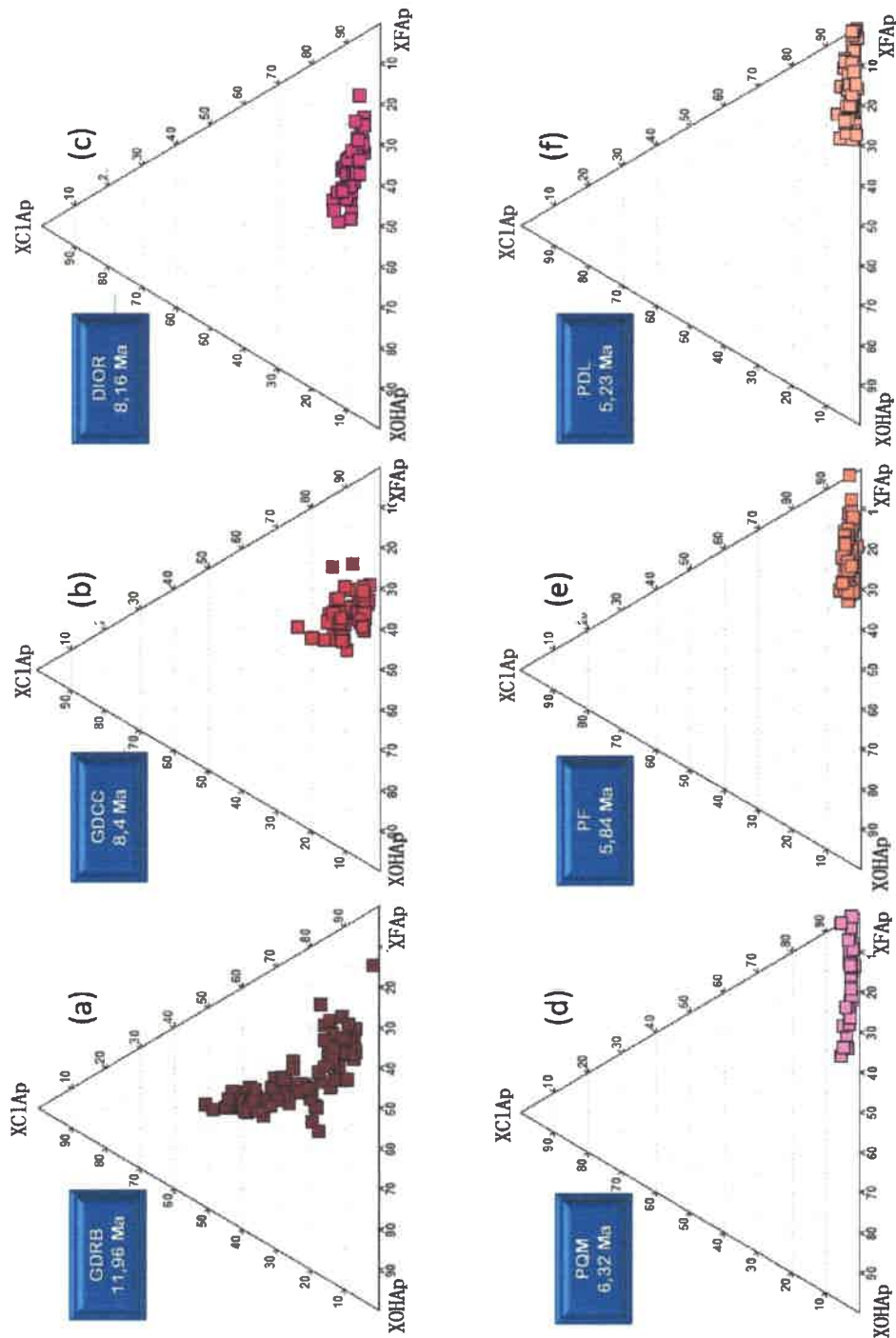


Fig. 56. Variación composicional del sitio estructural Cl-OH-F de las apatitas de las distintas unidades del depósito Río Blanc, por separado: Unidades Pre-mineralización (GDRB: Granodiorita Río Blanco, GDCC: Granodiorita Cascada y DIOR: Diorita) y Pórfidos asociados temporal y espacialmente a la mineralización (PQM: Pórfido Cuarzo-monzonítico, PF: Pórfido Feldespático y PDL: Pórfido Don Luis). XClAp, XOHAp y XFAp, fracciones molares de Cl, OH y F en apatita, respectivamente.

100

100

100

100

100

100

100

100

100

100

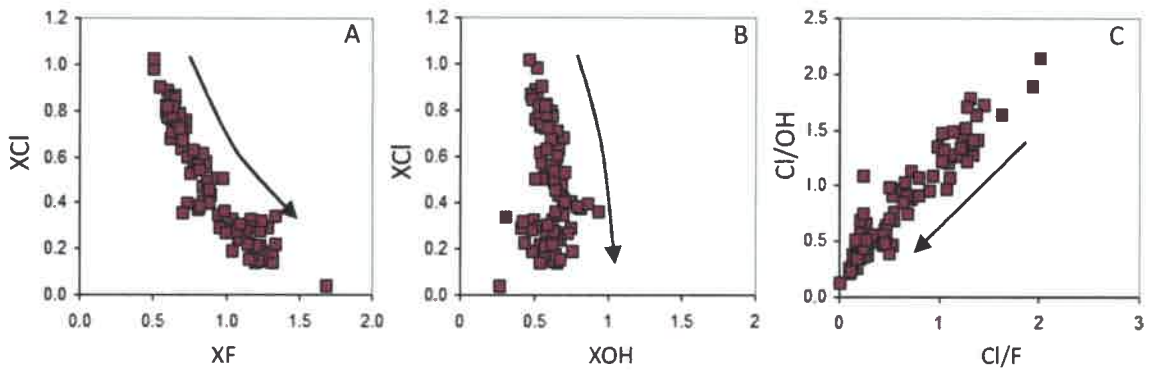


Fig. 57. Variación Cl vs F, Cl vs. OH y Cl/OH vs. Cl/F en apatitas magmáticas de la unidad intrusiva más antigua del depósito Río Blanco (Granodiorita Río Blanco). Nótese que la disminución de la relación Cl/OH está controlada esencialmente por la disminución de Cl, en tanto que el OH se mantiene relativamente constante. La relación Cl/F está controlada por el doble efecto de la disminución del Cl y el aumento del F en el fundido a medida que avanza la cristalización. Los valores de Cl, OH y F graficados, corresponden a átomos por formula unidad.

Por otra parte, las variaciones composicionales observadas en las apatitas provenientes de los pórfidos jóvenes, están fundamentalmente controladas por variaciones en F y OH, mientras que el Cl se mantiene relativamente constante (Fig. 58). El resultado es una disminución de la relación OH/F y un incremento exponencial de la relación Cl/OH hacia el final de la cristalización.

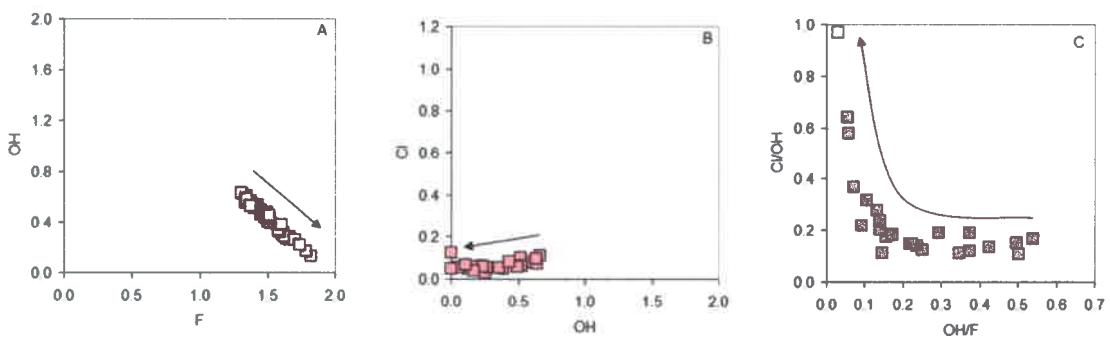


Fig. 58. Variación OH vs F, Cl vs. OH y Cl/OH vs. OH/F en apatitas magmáticas de uno de los pórfidos más jóvenes del depósito Río Blanco (Pórfido Cuarzomonzonítico). Nótese que la variación en la relación Cl/OH está controlada esencialmente por la disminución de OH en tanto que el Cl se mantiene relativamente constante. La relación OH/F está controlada por el doble efecto de la disminución del OH y el aumento del F en el fundido a medida que avanza la cristalización. En este tipo de apatitas, la relación Cl/OH se incrementa hacia el final de la cristalización. Los valores de Cl, OH y F graficados corresponden a átomos por formula unidad.

Finalmente, cuando se compara la variación del SO_3 en las apatitas de ambas unidades, se observa una disminución general en función de la variación de la relación Cl/OH.

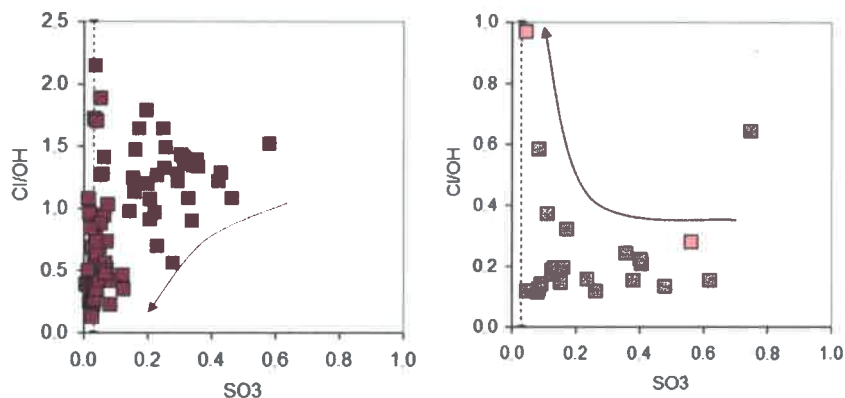


Fig. 59. Variación de los contenidos de SO_3 (en % en peso) vs. la relación Cl/OH en las apatitas de la Granodiorita Río Blanco (A) y del Pórfido Cuarzomonzónico (B). Si bien la variación es menos clara que en los gráficos de las figuras 53 y 54, se aprecia una disminución general del SO_3 con la variación de la relación Cl/OH. La línea de puntos vertical representa el límite de detección de SO_3 en las apatitas (0.03% en peso).

5.6.2 Discusión

Las apatitas magmáticas de los tres depósitos estudiados se caracterizan por su alto contenido de SO_3 (hasta 0,98, 1,05 y 1,15 % en peso para el prospecto La Huifa-La Negra, y los megadepósitos El Teniente y Río Blanco, respectivamente) lo que refleja no solo la presencia, esperable, de azufre en estos magmas vinculados a mineralización, sino también su naturaleza oxidada. La similitud de las dos poblaciones de apatitas reconocidas en función de sus contenidos de Cl, en Río Blanco, con las de LH-LN y Teniente, permite establecer que las apatitas en estos sistemas reflejan tanto la relación Cl/OH del magma como las condiciones de presión a la que se formaron. Esto es consistente con la mineralogía y textura de las rocas, como así también con la historia geológica de alzamiento y denudación que ha afectado a la región durante el Neógeno.

Los trabajos experimentales del sistema Cl- H_2O indican que la presión determina el tipo de fase fluida que se formará (ver ANEXO A). La figura 60 muestra, esquemáticamente, que un magma con una misma relación Cl/ H_2O exsolverá una fase

fluida salina como la de LH-LN o la granodiorita Río Blanco, si la exsolución se produce a 2Kb, mientras que la fase será acuosa, si la exsolución se produce a 0,5 Kb (Webster 1997). Esto podría explicar las dos poblaciones de apatitas observadas (Fig. 60).

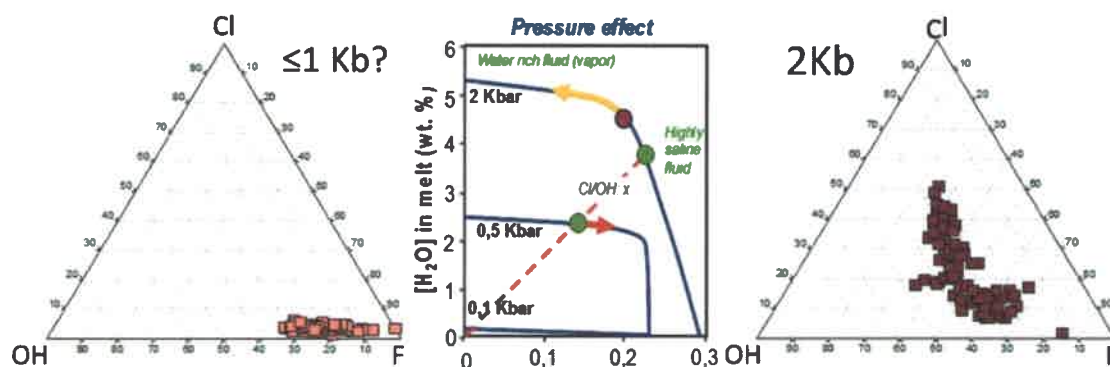
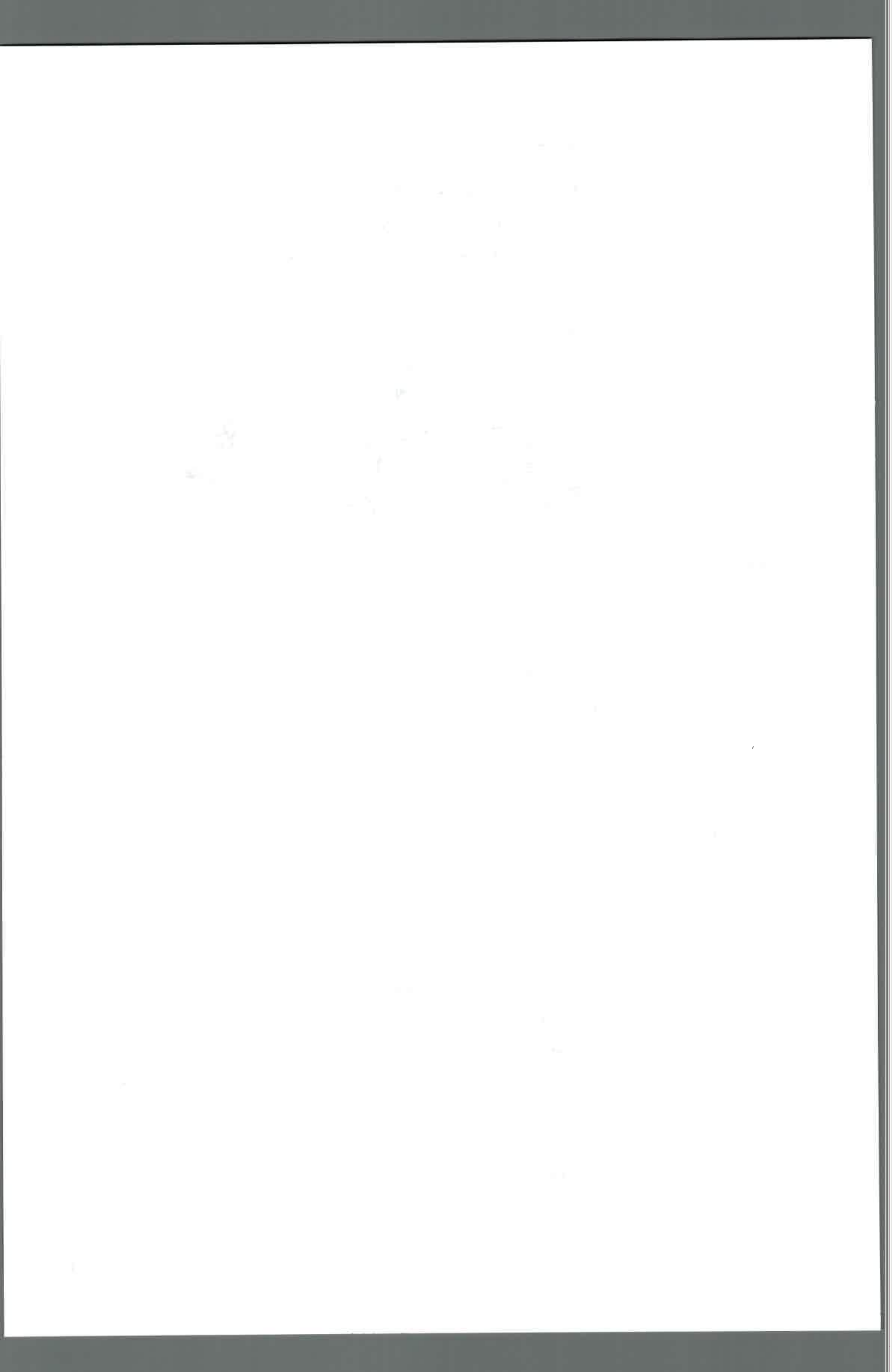


Fig. 60. Datos experimentales de la solubilidad del Cl y H₂O en fundidos félsicos a diferentes presiones (2, 0,5 and 0,1 Kb; según Webster 1997). Las líneas azules (curvas de saturación) indican los máximos contenidos de Cl y H₂O en el fundido a las presiones respectivas. Por debajo de esas líneas el fundido cristaliza en condición de subsaturación en una fase fluida, y se hace progresivamente más rico en Cl y H₂O, hasta que alcanza los valores de saturación para una dada presión. La parte horizontal de la curva indica condiciones en las que el fundido silicático está en equilibrio con una fase fluida rica en vapor, por lo que todos los magmas con baja relación Cl/OH (ej. bajo Cl y alta H₂O) tenderán a formar una fase fluida rica en vapor. La parte vertical o empinada de la curva de solubilidad muestra las condiciones en la que un fundido silicático estará en equilibrio con una fase fluida salina. Un fundido con mayor relación Cl/OH puede producir una fase fluida salina cuando se sature. Los puntos verdes indican que un fundido con una cierta relación Cl/OH, podrá exsolver una fase fluida salina, si el fundido se satura a mayor presión (ej. 2 Kb), y una fase rica en vapor, si lo hace a menor presión (ej. 0,5 Kb). La flecha amarilla indica la dirección de evolución del fundido, una vez saturado en una fase salina; la roja, la evolución del fundido, una vez saturado en una fase vapor. Cl, OH y F, expresados en átomos por fórmula unidad (a.p.f.u.).

Las condiciones favorables para los procesos formadores de PCD descritas para las apatitas de LH-LN, entonces, pueden ser aplicadas a la Granodiorita Río Blanco. Esto le otorgaría a esta unidad un rol diferente con respecto a los procesos formadores de PCD, pasando de ser “roca de caja” a constituir un rol activo en la generación de los PCD.

La coexistencia de diferentes trenes composicionales en un solo depósito es consistente con un sistema ígneo dinámico sujeto a levantamiento tectónico (uplift) y erosión. Esto da como resultado sistemas ígneos telescopados, con las unidades porfíricas que intruyen rocas plutónicas equigranulares. Estas condiciones tectónicas operaron durante el Mioceno-Plioceno Inferior, en Chile Central, donde está localizado el megadepósito Río Blanco (Skewes y Holmgren 1993; Skewes y Stern 1995; Makshev et al. 2003; Encinas et al. 2006).



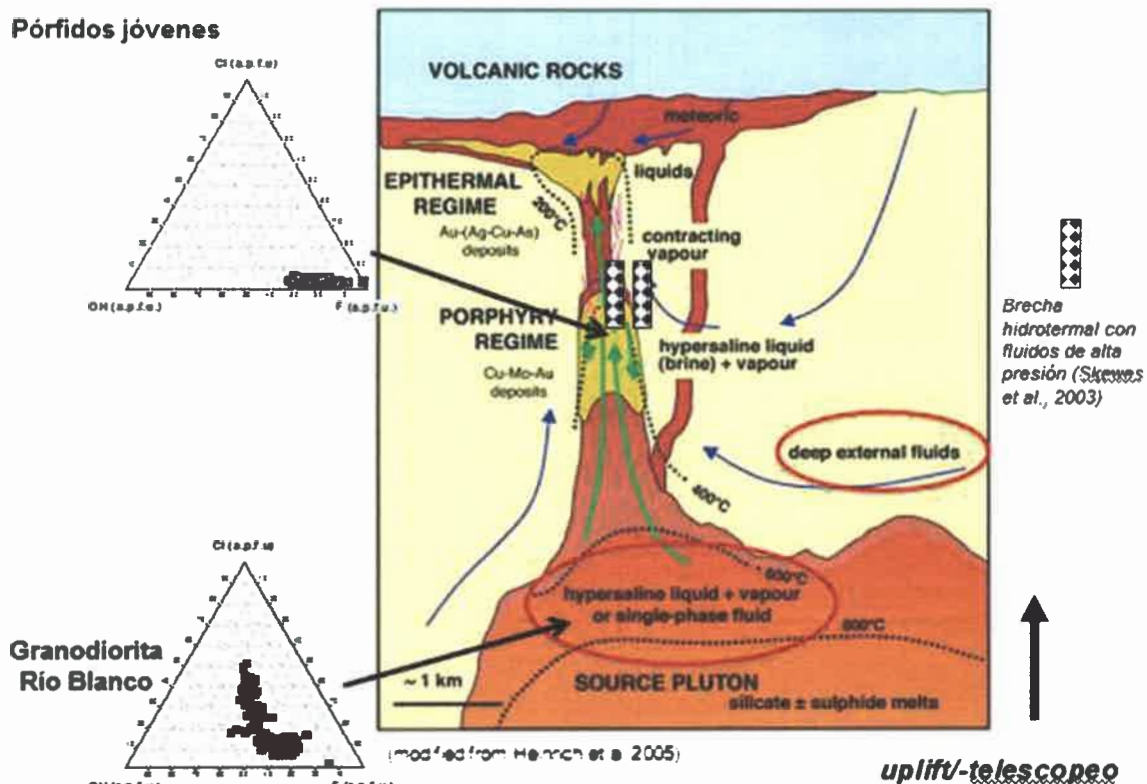
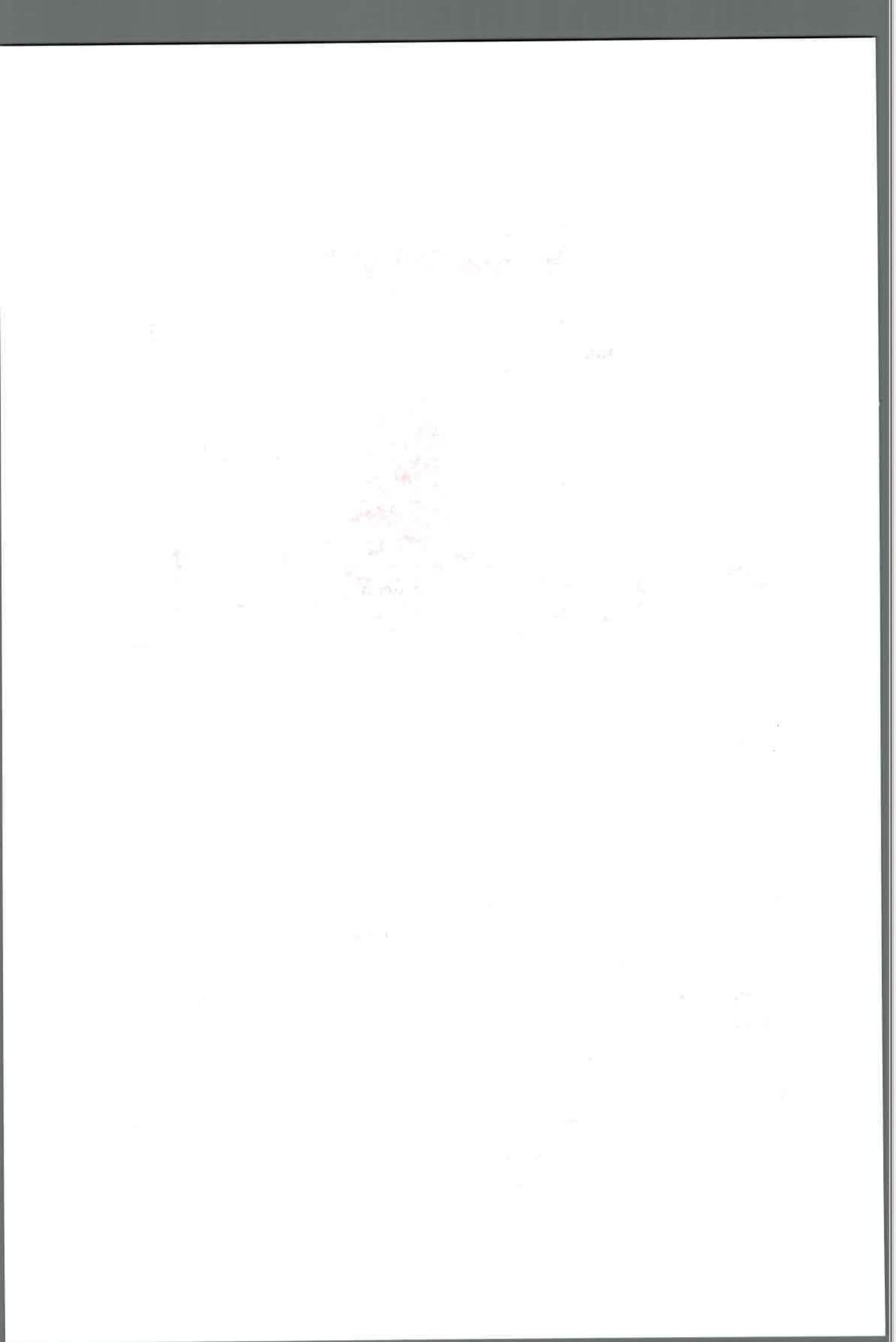


Fig. 61. Ubicación esquemática de los dos tipos de apatitas reconocidos en el depósito Río Blanco. La Granodiorita Río Blanco, correspondería a las partes profundas de un sistema de pórfidos, en tanto que las de los pórfidos jóvenes, a la parte superior del sistema.

La formación de fluidos magmáticos, de alta temperatura, supercríticos altamente salinos, formados a relativamente alta presión (> 1 Kb), como los sugeridos en base a las apatitas ricas en Cl, han sido documentados en la brecha Donoso, rica en Cu, presente en el depósito Río Blanco (Skewes et al. 2003). Este evento de brechación varía en edad entre 5,2 y 4,9 Ma, es decir, es contemporáneo a ligeramente más joven que los pórfidos asociados espacial y temporalmente a la mineralización. La ocurrencia de este tipo de fluidos en brechas de esa edad, indica que el sistema magmático-hidrotermal relacionado a los pórfidos jóvenes tiene evidencias de la generación contemporánea de fluidos ricos en Cu, de alta presión y temperatura. Por lo tanto, podría deducirse que la Granodiorita Río Blanco podría representar la parte profunda de un sistema de pórfidos que debió haber estado activo hace aproximadamente unos 11,96 Ma. La parte profunda de ese potencial sistema se encontraría hoy en superficie por los procesos de rápido alzamiento y denudación mencionados. La Fig. 61 muestra



de manera esquemática la ubicación de las unidades intrusivas con apatitas ricas y pobres en Cl, respectivamente.

La naturaleza fértil de la Granodiorita Río Blanco permitiría extender, desde la perspectiva de las apatitas magmáticas, los períodos de actividad magmático-hidrotermal considerados para el Distrito Río Blanco-Los Bronces, al menos hasta los ~12 Ma, confirmando la resurgencia y extensión en el tiempo de la actividad hidrotermal como factores primordiales para el desarrollo de estos gigantes.

Capítulo 6: Conclusiones

En el estudio realizado en esta Tesis se ha permitido establecer que:

- 1) En sistemas magmático-hidrotermales de tipo pórfido de cobre, las apatitas magmáticas son susceptibles de ser alteradas por fluidos hidrotermales. El re-equilibrio de la apatita magmática bajo condiciones hidrotermales se produce mediante el mecanismo de disolución-recristalización acoplada *in situ*, que genera un límite composicional neto entre la apatita magmática original y la metasomatizada hidrotermalmente. Esto permite identificar, mediante el uso de imágenes de electrones retrodispersados, sectores magmáticos preservados (que no fueron afectados por fluidos hidrotermales) que pueden ser usados para evaluar procesos ígneos. La presencia de monacitas facilita el reconocimiento de las áreas alteradas.
- 2) Las apatitas incluidas en fases anhidras (plagioclasas y óxidos de $\text{Fe}\pm\text{Ti}$) tienen mayor probabilidad de preservar las composiciones magmáticas que las presentes en la pasta debido a que estas últimas, aunque de mayor tamaño (y por lo tanto más fáciles de concentrar), son también las más susceptibles de ser alteradas hidrotermalmente.
- 3) Las apatitas incluidas en fases anhidras tienen la posibilidad de monitorear las etapas más tempranas de la cristalización de un magma con la consecuente potencialidad de registrar el momento en que éste se satura en una fase volátil. Esto es especialmente importante en el caso de los fundidos félsicos en los que la apatita comienza a cristalizar muy tempranamente. Por lo tanto, es recomendable que los estudios composicionales de apatitas magmáticas en sistemas félsicos se realicen en cortes transparentes (en contraposición con el uso de concentrados de

granos sueltos), porque estos permiten estudiar no solo los granos de apatitas incluidos en otras fases, sino también tener el control textural necesario para la correcta interpretación de los datos.

- 4) Un aspecto distintivo de las apatitas magmáticas estudiadas fue la identificación de una población inusualmente rica en cloro (hasta 4,52% en peso, en el prospecto La Huifa-La Negra, y hasta 3,33 % en peso para la Granodiorita Río Blanco del depósito Río Blanco). Su existencia implica altas relaciones Cl/OH en los magmas a partir de los cuales cristalizaron, y cristalización a una presión relativamente alta (~2 Kb).
- 5) El estudio composicional de estas apatitas ricas en Cl, junto con la información textural, petrológica y mineralógica correspondiente, y la información experimental pertinente, permitió documentar la formación de una fase fluida supercrítica, altamente salina, rica en S, exsuelta directamente a partir de un fundido silicático, bajo condiciones esencialmente isobáricas (~2Kb), como producto del avance de la cristalización (*second boiling*) del fundido. En el caso de La Huifa-La Negra, la formación de esta fase volátil se produjo tempranamente en la historia de la cristalización del magma y evolucionó posteriormente hacia composiciones progresivamente menos salinas.
- 6) Fluidos magmáticos como los mencionados en el apartado anterior (supercríticos, altos en cloro y formados a alta presión) fueron documentados en la brecha Donoso, rica en Cu, contemporánea con los pórfidos asociados espacial y temporalmente a la mineralización en el depósito Río Blanco. Esto indica que el sistema magmático-hidrotermal relacionado a este megadepósito estaría vinculado en profundidad con condiciones como las descritas en La Huifa-La Negra y en la Granodiorita Río Blanco.

- 7) La formación de este tipo de fase fluida indica un sistema magmático rico en Cl y con altas relaciones Cl/H₂O. El Cl, en los sistemas félsicos como los estudiados, controla, por un lado, la composición de la fase volátil y el momento en que ésta se forma; y por otro, junto con el S, controla el fraccionamiento de los metales desde el fundido hacia la fase fluida y por lo tanto al sistema hidrotermal. En los procesos formadores de pórfidos de Cu la exsolución temprana de una fase fluida optimiza la extracción de los metales a partir del fundido, como así también, los mecanismos de separación, coalescencia y ascenso de la fase fluida generada.

- 8) Rocas equigranulares con apatitas ricas en cloro (como las de la Granodiorita Río Blanco) podrían representar, entonces, la parte profunda donde se originaron fluidos hidrotermales fértiles, y por lo tanto constituirían las raíces de los sistemas porfíricos. Rocas porfíricas subvolcánicas con apatitas ricas en cloro (como las de La Huifa-La Negra) representan el muestreo de una cámara magmática fértil, emplazada en profundidad ($\geq 2\text{Kb}$).

- 9) Dado que las apatitas ricas en Cl representan condiciones favorables para la formación de depósitos de tipo pórfido de Cu, su reconocimiento sería de utilidad en etapas de prospección. Los resultados obtenidos en esta Tesis permitieron establecer una manera simple de hacerlo. Cuando las apatitas magmáticas ricas en Cl son alteradas por fluidos hidrotermales, lo que comúnmente ocurre en estos sistemas, desarrollan una porosidad característica que les otorga un aspecto turbio fácilmente reconocible bajo el microscopio óptico. Mientras mayor es el contenido de Cl en la apatita magmática, mayor es la porosidad y la turbidez resultante. Esta característica podría ser utilizada como una herramienta prospectiva rápida y fácil de usar.

- 10) Todas las apatitas estudiadas se caracterizaron por presentar altas concentraciones de SO₃ (hasta 0,98, 1,05 y 1,15 % en peso para el prospecto La Huifa-La Negra, y los megadepósitos El Teniente y Río Blanco, respectivamente).

Esto refleja no solo la presencia, esperable, de azufre en estos magmas vinculados a mineralización sino también su naturaleza oxidada.

- 11) Las fluorapatitas presentes en los pórfidos asociados temporal y espacialmente a la mineralización, se caracterizan por presentar variaciones composicionales controladas por la sustitución F-OH y se distinguen de las fluorapatitas de rocas de arco normales por los altos contenidos de SO₃. La tendencia a enriquecerse relativamente en Cl hacia el final de la cristalización sería compatible con cristalización a baja presión ($\sim \leq 1\text{Kb}$).

Bibliografía

- Agemar, T., Wörner, G. y Heimann, A., 1999. Stable isotopes and amphibole chemistry on hydrothermally altered granitoids in the North Chilean Precordillera: a limited role for meteoric water? *Contributions to Mineralogy and Petrology* 136(4) 331-344.
- Anderson, J.L. y Smith, D.R., 1995. The effects of temperature and fO_2 on the Al-in-hornblende barometer. *American Mineralogist*, 80, 549-599.
- Annen, C., Blundy, J.D. y Sparks, R.S.J., 2006. The genesis of intermediate and silicic magmas in deep crustal hot zones. *Journal of Petrology*, 47(3) 505-539.
- Antignano, A. y Manning, C. E., 2008. Fluorapatite solubility in H_2O and H_2O -NaCl at 700 to 900°C and 0.7 to 2.0GPa. *Chemical Geology*, 251(1-4)112-119.
- Audetat, A. y Simon, A.C., 2012. Magmatic Controls on Porphyry Copper Genesis. SEG Special Publication, 16, 553-572.
- Audétat, A., Günther, D. y Heinrich, C.A., 1998. Formation of a Magmatic-Hydrothermal Ore Deposit: Insights with LA-ICP-MS Analysis of Fluid Inclusions. *Science*, 279, 2091-2094.
- Audétat, A., Pettke, T., Heinrich, C. A., y Bodnar, R. J., 2008. Special Paper: The Composition of Magmatic-Hydrothermal Fluids in Barren and Mineralized Intrusions. *Economic Geology*, 103(5) 878-908.
- Audétat, A., Pettke, T., Thomas, R., y Bodnar, R., 2001. Characterization of the magmatic-to-hydrothermal transition in barren vs. mineralized granites. In *Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference*, 3152 p.
- Ayers, J. C. y Watson, E. B., 1991. Stability of apatite, monazite, zircon, and rutile in supercritical aqueous fluids with applications for subduction zone geochemistry. *Philosophical Transactions of The Royal Society of London*, 335, 365-375.
- Ayers, J. C. y Watson, E. B., 1993. Apatite/fluid partitioning of rare-earth elements and strontium: Experimental results at 1.0 GPa and 1000°C and application to models of fluid-rock interaction. 110, 299-314.
- Bai, T. y Koster van Groos, A., 1999. The distribution of Na, K, Rb, Sr, Al, Ge, Cu, W, Mo, La, and Ce between granitic melts and coexisting aqueous fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(7) 1117-1131.
- Baker, T., Van Achtenberg, E., Ryan, C. G. y Lang, J. R., 2004. Composition and evolution of ore fluids in a magmatic-hydrothermal skarn deposit. *Geology*, 32(2) 117-120.
- Ballhaus, C., 1993. Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114(3) 331-348.
- Barnes, H.L., 1997. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Wiley.
- Barnicoat, A. C., 1988. The mechanism of veining and retrograde alteration of Alpine eclogites, *Journal of Metamorphic Geology*. Blackwell Publishing Ltd, 6(5) 545-558.
- Bauer, M. y Klee, W.E., 1993. The monoclinic-hexagonal phase transition in chlorapatite. *European Journal of Mineralogy*, 5, 307-316.
- Bea, F., Pereira, M. y Stroh, A., 1994. Mineral/leucosome trace element partitioning in a peraluminous migmatite (a laser ablation-ICP-MS study). *Chemical Geology*, 117, 291-312.
- Becker, P., 1989. *Phosphates and phosphoric acid*. 2nd Edition. New York: Fertilizer Science and Technology Series. Marcel Dekker.
- Belousova, E. A., Walters, S., Griffin, W. L. y O'Reilly, S. Y., 2001. Trace-element signatures of apatites in granitoids from the Mt Isa Inlier, Northwestern Queensland. *Australian Journal of Earth Sciences*, 48(4) 603-619.

1870

1870
1871
1872
1873
1874
1875
1876
1877
1878
1879
1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899
1900

1900

- Belousova, E.A., 2000. Trace elements in zircon and apatite: application to petrogenesis and mineral exploration. PhD thesis. Macquarie University, Australia.
- Blevin, P. L. y Chappell, B. W., 1992. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia. *Transaction of the Royal Society of Edinburgh: Earth Science*, Vol. 83, 305-316.
- Blevin, P., 2003. Metallogeny of granitic rocks. En: *Granites and associated metallogenesis. The Ishihara Symposium*. Macquarie University, Sydney, Australia. 1-4.
- Bodnar, R.J. y Student, J.J., 2006. Melt inclusions in plutonic rocks: petrography and microthermometry. In J. D. Webster, ed. *Melt inclusions in plutonic rocks*. Mineral. Assoc. Canada, Short Course vol. 36, 1-26.
- Bodnar, R.J., 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 683-684.
- Bodnar, R.J., 1995. Fluid inclusion evidence for a magmatic source of metals in porphyry copper deposits. In J. F. H. Thompson, ed. *Magma, fluids, and ore deposits*. Mineralogical Association of Canada Short Course, v. 23, 139-152.
- Bodnar, R.J., Burnham, C.W. y Sterner, A.M., 1985. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H₂O-NaCl to 1000°C and 1500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1861-1873.
- Boric, R., Díaz, F. y Maksaev, V., 1990. Geología y yacimientos metalíferos de la Región de Antofagasta, *Boletín N°40*, Servicio Nacional de Geología y Minería-Chile.
- Botcharnikov, R. E., Behrens, H., Holtz, F., Koepke, J., y Sato, H., 2004. Sulfur and chlorine solubility in Mt. Unzen rhyodacitic melt at 850°C and 200 MPa. *Chemical Geology*, 213(1-3) 207-225.
- Botcharnikov, R., Holtz, F., Behrens, H., Koepke, J. y Sato, H., 2003. Enhanced sulphur solubility in chlorine-bearing rhyodacitic melt- a key to the excess sulphur problem? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18) A44-A44. Suppl.1.
- Boudreau, A. E. y McCallum, I. S., 1990. Low temperature alteration of REE-rich chlorapatite from the Stillwater Complex, Montana. *American Mineralogist*, 75(5-6) 687-693.
- Boudreau, A. E., Mathez, E. A. y McCallum, I. S., 1986. Halogen geochemistry of the stillwater and bushveld complexes: Evidence for transport of the platinum-group elements by Cl-rich fluids. *Journal of Petrology*, 27(4) 967-986.
- Boudreau, A.E., 1995. Fluid evolution in layered intrusions: Evidence from the chemistry of the halogen-bearing minerals. In *Magma, Fluids and Ore Deposits*, Geological Society of Canada Short Course Series, (J.F.H. Thompson, ed.), v. 23, 25-46.
- Boyer, L., Savariault, J. M., Carpena, J. y Lacout, J. L., 1998. A neodymium-substituted britholite compound. *Acta crystallographica section c-Crystal Structure Communications*, 54(Part 8) 1057-1059.
- Boynton, W. V., 1984. *Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies*, Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier B.V.
- Brenan, J. M., 1993. Partitioning of fluorine and chlorine between apatite and aqueous fluids at high pressure and temperature: implications for the F and Cl content of high P-T fluids. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(1-2) 251-263.
- Brenan, J. M., 1994. Kinetics of fluorine, chlorine and hydroxyl exchange in fluorapatite. *Chemical Geology*, 110, 195-210.
- Broom-Fendley, S., Styles, M. T., Appleton, J. D., Gunn, G. y Wall, F., 2016. Evidence for dissolution-precipitation of apatite and preferential LREE mobility in carbonatite-derived late-stage hydrothermal processes. *American Mineralogist*, 101(3) 596-611.
- Broska, I., Williams, C. T., Uher, P., Konečný, P. y Leichmann, J., 2004. The geochemistry of phosphorus in different granite suites of the Western Carpathians, Slovakia: The role of apatite and P-bearing feldspar. *Chemical Geology*, 205(1-2) 1-15.

- Brounce, M., Kelley, K. A., Cottrell, E., y Reagan, M. K., 2015. Temporal evolution of mantle wedge oxygen fugacity during subduction initiation. *Geology*, 43(9) 775–778.
- Buchwald, V.F., 1984. Phosphate minerals in meteorite and lunar rocks (En J.O. Nriagu y P.B. Moore, Eds. Phosphate minerals, 199-214. Springer-Verlag, Berlin.
- Buddington, A.F. y Lindsley, D.H., 1964. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journal of Petrology*, 5, 310-357.
- Bunch, T.E. y Reid, A.M., 1975. The Nakhilites Part I: Petrography and mineral chemistry. *Meteoritics* 10, 303-315.
- Burnham, C. W., 1979. Magmas and hydrothermal fluids. In H. L. Barnes (Ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (2da. Edición pp. 71–136). New York: John Wiley.
- Burnham, C., 1981. Convergence and mineralization—Is there a relation? *Geological Society of America, Memoir* 154, 761-768.
- Burnham, C.W. y Ohmoto, H., 1980. Late-stage processes of felsic magmatism. *Mining Geology Special Issue*, N°8, 1–11.
- Burnham, C.W., 1981. Convergence and mineralization? Is there a relation? *Geological Society of America Memoirs*, 154.
- Cahill, T. y Isacks, B. L., 1992. Seismicity and shape of the subducted Nazca Plate. *Journal of Geophysical Research*, 97(B12) 17503-17529.
- Campos, E.A., 2002. Metal origin and fluid evolution in the Zaldívar porphyry copper deposit, Chile. An orthomagmatic model. Tesis Doctoral, Vrije Universiteit, Amsterdam. Netherlands Research School of Sedimentary Geology (NSG) publication N° 20020406. 166 pág.
- Camus, F., 1975. Geology of the El Teniente orebody with emphasis on wall-rock alteration. *Economic Geology*, 70(8) 1341–1372.
- Camus, F., 2003. Geología de los sistemas porfíricos en los Andes de Chile. Santiago: Servicio Nacional de Geología y Minería, Chile.
- Candela, P. A. y Holland, H. D., 1986. A mass transfer model for Cu and Mo in magmatic hydrothermal systems: The origin of porphyry type ore deposits. *Economic Geology*, 81(1) 1–19.
- Candela, P. A. y Piccoli, P. M., 2005. Magmatic Processes in the Development of Porphyry-Type Ore Systems. *Economic Geology*, 100 th Ann, 25–37.
- Candela, P. A., 1997. A Review of Shallow, Ore-related Granites: Textures, Volatiles, and Ore Metals. *Journal of Petrology*, 38(12) 1619–1633.
- Candela, P.A. y Blevin, P.L., 1995. Do some miarolitic granites preserve evidence of magmatic volatile phase permeability? *Economic Geology*, 90(8) 2310–2316.
- Candela, P.A. y Bouton, S.L., 1990. The influence of oxygen fugacity on tungsten and molybdenum partitioning between silicate melts and ilmenite. *Economic Geology*, 85(3) 633–640.
- Candela, P.A. y Holland, H.D., 1984. The partitioning of copper and molybdenum between silicate melts and aqueous fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(2) 373–380.
- Candela, P.A. y Piccoli, P.M., 1995. Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/brine mixtures. In J. F. H. Thompson, ed. *Magmas, fluid and ore deposits*. Mineralogical Association of Canada. Short Course Series, Short Course Vol23, 101–127.
- Candela, P.A., 1986. Toward a thermodynamic model for the halogen in magmatic systems: an application to melt-vapor-apatite equilibria. *Chemical Geology*, 57, 289-301.
- Candela, P.A., 1989. Magmas, volatiles and metallogenesis. In A. Naldrett y J. Whitney, eds. *Ore depositions associated with magmas*. *Reviews in Economic Geology*, Society of Economic Geologists 4, 223–233.
- Candela, P.A., 1991. Physics of aqueous phase evolution in plutonic environments. *American Mineralogist*, 76, 1081–1091.
- Candela, P.A., 1994. Combined chemical and physical model for plutonic devolatilization: A non-Rayleigh fractionation algorithm. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(10) 2157–2167.

- Cannell, J., Cooke, D. R., Walshe, J. L. y Stein, H., 2005. Geology mineralization, alteration, and structural evolution of the El Teniente porphyry Cu-Mo deposit. *Economic Geology*, 100(5) 979–1003.
- Cao, M., Li, G., Qin, K., Seitmuratova, E. Y. y Liu, Y., 2012. Major and trace element characteristics of apatites in granitoids from central Kazakhstan: Implications for petrogenesis and mineralization. *Resource Geology*, 62(1) 63–83.
- Cares, R., 2004. Caracterización de la petrografía, geoquímica, mineralogía metálica y de alteración de los intrusivos mayores y cuerpos de brecha del Prospecto La Huifa-La Negra, Yacimiento El Teniente, VI Región, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo, Departamento Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción. 141pp.
- Carmichael, I.S.E., 1991. The redox state of basic and silicic magmas: a reflection of their source regions?. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106(2), 129-141.
- Carroll, M.R. y Rutherford, M.J., 1985. Sulfide and sulfate saturation in hydrous silicate melts. *Journal of Geophysical Research*, 90(Supplement), C601-612.
- Carroll, M.R. y Rutherford, M.J., 1987. The stability of igneous anhydrite: Experimental results and implications for sulfur behavior in the 1982 EL Chichón trachyandesite and other evolved magmas. *Journal of Petrology*, 28(5) 781–801.
- Carroll, M.R. y Rutherford, M.J., 1988. Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state; results from measured wavelength shifts of sulfur X-rays. *American Mineralogist*, 73(7–8) 845–849.
- Carroll, M.R. y Webster, J.D., 1994. Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 30(1) 231–279.
- Chairat, C., Oelkers, E. H., Schott, J. y Lartigue, J. E., 2004. The solubility and dissolution rates of natural apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(11, Suppl. S.) A145–A145.
- Chairat, C., Oelkers, E. H., Schott, J. y Lartigue, J. E., 2007. Fluorapatite surface composition in aqueous solution deduced from potentiometric, electrokinetic, and solubility measurements, and spectroscopic observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(24) 5888–5900.
- Chang L.L.Y., Howie R.A., y Zussman J., 1998. Rock-forming minerals, Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides. 2nd ed. The Geological Society, vol. 5b, 297–334.
- Chappel, B. W. y White, A. J. R., 1974. Two contrasting granite types. *Pacific Geology* 8, 173–174.
- Chappell, B.W. y White, A.J.R., 2001. Two contrasting granite types: 25 years later. *Australian Journal of Earth Sciences*, 48(4) 189-199.
- Charrier, R., Baeza, O., Elgueta, S., Flynn, J., Gans, P., Kay, S., Muñoz, N., Wyss, A. y Zurita, E., 2002. Evidence for Cenozoic extensional basin development and tectonic inversion south of the flat-slab segment, southern Central Andes, Chile (33°–36°S.L.), *Journal of South American Earth Sciences*, 15(1) 117–139.
- Charrier, R., Wyss, A., Flynn, J. J., Swisher, C. C., Norell, M. A., Zapatta, F., McKenna, M. C. y Novacek, M. J., 1996. New evidence for late mesozoic-early Cenozoic evolution of the Chilean Andes in the upper Tinguiririca valley (35 °S), central Chile. *Journal of South American Earth Sciences*. Pergamon, 9(5) 393–422.
- Chavez Jr., W. X., 2000. Supergene oxidation of copper deposits; zoning and distribution of copper oxide minerals. *SEG Newsletter*, 41(41) 1–21.
- Cherniak, D. J., 2000. Rare earth element diffusion in apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(22) 3871–3885.
- Cherniak, D.J., 2002. Ba diffusion in feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9) 1641–1650.
- Chiaradia, M., 2013. Copper enrichment in arc magmas controlled by overriding plate thickness. *Nature Geoscience*, 7, 43–46.

- Chiaradia, M., 2015. Crustal thickness control on Sr/Y signatures of recent arc magmas: an Earth scale perspective. *Scientific reports*, 5, 8115.
- Chiaradia, M., Ulianov, A., Kouzmanov, K., y Beate, B., 2012. Why large porphyry Cu deposits like high Sr/Y magmas? *Scientific Reports*, 2, 685.
- Chin, K. O. A. y Nancollas, G. H., 1991. Dissolution of fluorapatite. A constant-composition kinetics study. *Langmuir*, 7, 2175–2179.
- Clark, A.H., 1993. Are outsize porphyry copper deposits either anatomically or environmentally distinctive? In *Society of Economic Geologists Special Publication 2*, 213–283.
- Cline, J. S. y Bodnar, R. J., 1994. Direct generation of brine from a crystallizing silicic melt at the Questa, New Mexico, molybdenum deposit: *Economic Geology*, 89, 1780–1802.
- Cline, J.S. y Vanko, D.A., 1995. Magmatically generated saline brines related to molybdenum at Questa, New Mexico, USA. En Thompson, J.F.H. (ed.) *Magmas, fluid and ore deposits*. Mineralogical Association of Canada. Short Course Series, Short Course Vol23, 153,174.
- Cline, J.S. y Bodnar, R.J., 1991. Can Economic Porphyry Copper Mineralization be generated by a Typical Calc-Alkaline Melt? *Journal of Geophysical Research*, 96(91) 8113–8126.
- Cline, J.S., 1995. Genesis of porphyry copper deposits: the behaviour of water, chloride and copper in crystallizing melts. In F. W. Pierce y J. G. Bolm, eds. *Porphyry Copper Deposits of the American Cordillera*. Arizona Geological Society Digest.
- Cloos, M., 2001. Bubbling magma chambers, cupolas, and porphyry copper deposits. *International Geology Review*, 43(4) 285–311.
- Cooke, D. R., Hollings, P. y Walshe, J. L., 2005. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls. *Economic Geology*, 100(5) 801–818.
- Corbett, G. J. y Leach, T. M., 1998. Controls on hydrothermal alteration and mineralization. In *Southwest Pacific Rim Gold-Copper Systems: Structure, Alteration, and Mineralization*. Society of Economic Geologists, Special Publication N°6, 69–82.
- Cortés, J. E., 2011. Evolución geológica de los sistemas porfídicos de Cu-Mo Amos y Andrés, Andes centrales de Chile y Argentina. Tesis de Magister, Universidad de Chile.
- Costa F., Scaillet, B. y Pichavant, M., 2004. Petrological and Experimental Constraints on the Pre-eruption Conditions of Holocene Dacite from Volcán San Pedro (36°S, Chilean Andes) and the Importance of Sulphur in Silicic Subduction-related Magmas. *Journal of Petrology* 45, 855–881.
- Crane, M. J., Sharpe, J. L. y Williams, P., 2001. Formation of chrysocolla and secondary copper phosphates in the highly weathered supergene zones of some Australian deposits. *Records of the Australian Museum*, 53(1) 49–56.
- Cuadra, P., 1982. Exploración del prospecto La Huifa-La Negra, VI Región, Informe de Etapa Inédito. Superintendencia de Geología, CODELCO-Chile, División El Teniente. 33 p.
- Cuadra, P., 1985. Exploración geológica Proyecto La Huifa-La Negra, VI Región, Chile. 2° Informe de Etapa, Codelco-Chile, División El Teniente. 31pp.
- Cuadra, P., 1986. Geocronología K-Ar del yacimiento El Teniente y áreas adyacentes. *Revista Geológica de Chile* 27, 3-26.
- Czamanske, G. K. y Wones, D. R., 1973. Oxidation During Magmatic Differentiation, Finnmarka Complex, Oslo Area, Norway: Part 2, The Mafic Silicates 1. *Journal of Petrology*, 14 (3) 349-380.
- Davidson, J. P., 1996. Deciphering Mantle and Crustal Signatures in Subduction Zone Magmatism. En: E. Bebout, ed. *Subduction Top to Bottom*. Washington, D. C.: American Geophysical Union, 251-262.
- Davidson, J. y Mpodozis, C., 1991. Regional geologic setting of epithermal gold deposits, Chile. *Economic Geology*, 86(6) 1174–1186.
- Davidson, P., Kamenetsky, V., Cooke, D. R., Frikken, P., Hollings, P., Ryan, C. y Vargas, R., 2005. Magmatic precursors of hydrothermal fluids at the Río Blanco Cu-Mo deposit, Chile: Links to silicate magmas and metal transport. *Economic Geology*, 100(5) 963–978.

- Davidson, P., Kamenetsky, V., Cooke, D., Frikken, P., Hollings, P., Ryan, C., Van Achterbergh, E., Mernagh, T., Skarmeta, J., Serrano, L. y Vargas, R., 2005. Magmatic precursor of hydrothermal fluids at the Río Blanco Cu-Mo Deposit, Chile: Links to silicate magmas and metal transport. *Economic Geology*, V.100, 963-978.
- De Vivo, B., Lima, A.M. y Webster, J.D., 2005. Volatiles in magmatic-volcanic systems. *Elements*, Vol. 1, 19-24.
- Deckart, K., Clark, A. H., Aguilar A., C., Vargas R., R., Bertens, A. N., Mortensen, J. K. y Fanning, M., 2005. Magmatic and hydrothermal chronology of the Giant Río Blanco porphyry copper deposit, central Chile: Implications of an integrated U-Pb and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ database. *Economic Geology*, 100(5) 905-934.
- Deckart, K., Clark, A. H., Cuadra, P. y Fanning, M., 2013. Refinement of the time-space evolution of the giant Mio-Pliocene Río Blanco-Los Bronces porphyry Cu-Mo cluster, Central Chile: New U-Pb (SHRIMP II) and Re-Os geochronology and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ thermochronology data. *Mineralium Deposita*, 48(1) 57-79.
- Deckart, K., Silva, W., Spröhnle, C. y Vela, I., 2014. Timing and duration of hydrothermal activity at the Los Bronces porphyry cluster: An update. *Mineralium Deposita*, 49(5) 535-546.
- Dempster, T. J., Jolivet, M., Tubrett, M. N., y Braithwaite, C. J. R., 2003. Magmatic zoning in apatite: a monitor of porosity and permeability change in granites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145, 568-577.
- Dilles, J.H., 1987. Petrology of the Yerington batholit, Nevada: Evidence for evolution of porphyry copper ore fluids. *Economic Geology*, 82-7, 1750-1789.
- Dixon, J.E., 1997. Degassing of alkalic basalts. *American Mineralogy*, 82, 368-378.
- Doherty, A. L., Webster, J. D., Goldoff, B. A. y Piccoli, P. M., 2014. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in felsic melt-fluid(s)-apatite systems at 50MPa and 850-950°C. *Chemical Geology*. Elsevier B.V., 384, 94-109.
- Driesner, T. y Heinrich, C. A., 2007. The system H₂O-NaCl. Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000°C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 XNaCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(20), pp. 4880-4901.
- Drummond, S.E. y Ohmoto, H., 1985. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Economic Geology*, 80(1)126-147.
- Eastoe, C. J. y Eadington, P. J., 1986. High-temperature fluid inclusions and the role of the biotite granodiorite in mineralization at the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea. *Economic Geology*. Society of Economic Geologists, 81(2) 478-483.
- Elliott, J. C., Bollet-Quivogne, F. R. G., Anderson, P., Dowker, S. E. P., Wilson, R. M. y Davis, G. R., 2005. Acidic demineralization of apatites studied by scanning X-ray microradiography and microtomography', *Mineralogical Magazine*, 69(5) 643-652.
- Elliott, J.E., Mackie, P.E., y Young, R.A., 1973. Monoclinic hydroxyapatite. *Science*, 180, 1055-1057.
- Encinas, A., Maksaev, V., Pinto, L., Le Roux, J.P., Munizaga, F., y Zentilli, M., 2006. Pliocene lahar deposits in the Coastal Cordillera of central Chile: Implications for uplift, avalanche deposits, and porphyry copper systems in the Main Andean Cordillera. *Journal of South American Earth Sciences*, 20, 369-381.
- Engvik, A. K., Austrheim, H., Ihlen, P., Korneliussen, A. y Putnis, A., 2012. Metasomatic Formation and Replacement of Apatite (Bamble Sector, South Norway). In *Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 163-170.
- Erdmann, S., Martel, C., Pichavant, M. y Kushnir, A., 2014. Amphibole as an archivist of magmatic crystallization conditions: Problems, potential, and implications for inferring magma storage prior to the paroxysmal 2010 eruption of Mount Merapi, Indonesia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167(6) 1-23.

- Evans, K. A., Elburg, M. A. y Kamenetsky, V. S., 2012. Oxidation state of subarc mantle. *Geology*, 40(9) 783–786.
- Evans, K.A. y Tomkins, A.G., 2011. The relationship between subduction zone redox budget and arc magma fertility. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(3–4) 401–409.
- Federico, M., Peccerillo, A., Barbieri, M. y Wu, T., 1994. Mineralogical y geochemical study of granular xenoliths from the Alban Hills volcano, central Italy, bearing on evolutionary processes in potassic magma chambers. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 115(4), 384–401.
- Fincham, C.J.B. y Richardson, F.D., 1954. The behavior of sulfur in silicate and aluminate melts. *Philosophical Transactions, Royal Society of London*, A223, 40–62.
- Fleet, M.E., Liu, X. Y Pan, Y., 2000a. Rare-earth elements in chloroapatite [Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂]: Uptake, site preference and degradation of monoclinic structure. *American Mineralogist*, 85, 1437–1446.
- Fleet, M.E., Liu, X. y Pan, Y., 2000b. Site preferente of rare Earth elements in hydroxyapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂). *Journal of Solid State Chemistry* 149, 391–398.
- Frikken, P.H., Cooke, D.R., Walshe, J.L., Archibald, D., Skarmeta, J., Serrano, L., y Vargas, R., 2005. Mineralogical and isotopic zonation in the Sur-Sur tourmaline breccia, Río Blanco-Los Bronces Cu-Mo deposit, Chile: Implications for ore genesis: *Economic Geology*, v. 100, 935–961.
- Geisler, T., Schaltegger, U. y Tomaschek, F., 2007. Re-equilibration of Zircon in Aqueous Fluids and Melts. *Elements*, 3, 43–50.
- Gerlach, T. M., Westrich, H. R., Casadevall, T. J. y Finnegan, D. L., 1994. Vapor saturation and accumulation in magmas of the 1989–1990 eruption of Redoubt Volcano, Alaska. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. Elsevier, 62(1) 317–337.
- Giambiagi, L. B., 2003. Deformación cenozoica de la faja plegada y corrida del Aconcagua y Cordillera Frontal, entre los 33°30' y 33°45'S'. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 58(1) 85–96.
- Giggenbach, W.F., 1995. Variations in the chemical and isotopic composition of fluids discharged from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 68(1–3) 89–116.
- Gígola, S., 2004. 40Ar/39Ar Geochronology of porphyry Copper Prospects in The Miocene-Pliocene Sub-province of Central Chile and contiguous Argentina: Metallogenetic Implications. Unpublished. Master of Science Thesis. Queen's University, Ontario, Canada.
- Gill, J. B., 1981. *Orogenic Andesites and Plate Tectonics* (Vol. 16). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 392 p.
- Gromet, L.P. y Silver, L.T., 1983. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 925–939.
- Guidry, M. W. y Mackenzie, F. T., 2003. Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: Control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16) 2949–2963.
- Guzmán, C. G., 1991. Alteración y mineralización de los Pórfidos Dioríticos del sector central del yacimiento El Teniente. Memoria para optar al título de Geólogo, Departamento de Geología, Universidad de Chile. 143 p.
- Haas, J. R., Shock, E. L. y Sassani, D. C., 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21) 4329–4350.
- Haggerty, S.E., 1976. Oxidation of opaque mineral oxides in basalts. In D. Rumble III Ed., *Oxide Minerals*. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, 3. Hg. 1–100.

- Halter, W.E. y Webster, J.D., 2004. The magmatic to hydrothermal transition and its bearing on ore-forming systems. *Chemical Geology*, 210(1-4) 1-6.
- Halter, W.E., Heinrich, C.A. y Pettke, T., 2005. Magma evolution and the formation of porphyry Cu-Au ore fluids: Evidence from silicate and sulfide melt inclusions. *Mineralium Deposita*, 39(8) 845-863.
- Halter, W.E., Pettke, T. y Heinrich, C.A., 2004. Laser-ablation ICP-MS analysis of silicate and sulfide melt inclusions in an andesitic complex I: analytical approach and data evaluation. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147(4) 385-396.
- Hamilton, D.L., Burnham, C.W. y Osborn, E.F., 1964. The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas. *Journal of Petrology*, 5, 1-39.
- Hammarstrom, J.M. y Zen, E., 1986. Aluminium in hornblende: an empirical igneous geobarometer. *American Mineralogist*, 71, 1297-1313.
- Harlov, D. E. y Förster, H.-J., 2002. High-Grade Fluid Metasomatism on both a Local and a Regional Scale: the Seward Peninsula, Alaska, and the Val Strona di Omegna, Ivrea-Verbano Zone, Northern Italy. Part II: Phosphate Mineral Chemistry. *Journal of Petrology*, 43(5) 801-824.
- Harlov, D. E. y Förster, H.-J., 2003. Fluid-Induced Nucleation of (Y+REE)-Phosphate Minerals within Apatite: Nature and Experiment. Part II. Fluorapatite. *American Mineralogist*, 88, 1209-1229.
- Harlov, D. E., 2006. The role of dissolution-precipitation in mineral equilibria during high grade metamorphism, in *Geological Society of America Abstract with Programs*. Philadelphia, Vol. 38(7) 112.
- Harlov, D. E., 2007. Metasomatic alteration and re-equilibration of orthophosphate minerals: textures, fluids, and mass transfer. Accessory minerals in situ: microanalytical methods and petrological applications, in *Accessory minerals in situ: microanalytical methods and petrological applications*. Krakow, Poland, p. 73.
- Harlov, D. E., 2015. Apatite: A Fingerprint for Metasomatic Processes. *Elements*, 11(3) 171-176.
- Harlov, D. E., Andersson, U. B., Förster, H.-J., Nyström, J. O., Dulski, P. y Broman, C., 2002. Apatite-monazite relations in the Kiirunavaara magnetite-apatite ore, northern Sweden. *Chemical Geology*, 191(1) 47-72.
- Harlov, D. E., Marschall, H. R. y Hanel, M., 2007. Fluorapatite-monazite relationships in granulite-facies metapelites, Schwarzwald, southwest Germany. *Mineralogical Magazine*, 71(2) 223-234.
- Harlov, D. E., Förster, H. A. N. S. Jü. y Njland, T. I. M. O. G., 2002. Fluid-induced nucleation of (Y + REE) -phosphate minerals within apatite : Nature and experiment. Part I: Chlorapatite. 87, 245-261.
- Harlov, D. E., Wirth, R. y Förster, H. J., 2004. Dissolution-precipitation in fluorapatite: fluid infiltration and formation of metasomatic monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11) A181 Supp.S.
- Harlov, D. E., Wirth, R. y Förster, H. J., 2005. An experimental study of dissolution-precipitation in fluorapatite: Fluid infiltration and the formation of monazite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150(3) 268-286.
- Harouiya, N., Chairat, C., Köhler, S. J., Gout, R. y Oelkers, E. H., 2007. The dissolution kinetics and apparent solubility of natural apatite in closed reactors at temperatures from 5 to 50 °C and pH from 1 to 6. *Chemical Geology*, 244(3-4) 554-568.
- Harris, A. C., Kamenetsky, V. S., White, N. C. y Steele, D. A., 2004. Volatile phase separation in silicic magmas at Bajo de la Alumbrera Porphyry Cu-Au Deposit, NW Argentina. *Resource Geology*, 54(3) 341-356.

- Harris, A. C., Kamenetsky, V. S., White, N. C., van Achterbergh, E., y Ryan, C. G., 2003. Melt Inclusions in Veins: Linking Magmas and Porphyry Cu Deposits. *Science*, 302(5653) 2109-2111.
- Harrison, T.M. y Watson, E.B., 1984. The behavior of apatite during crustal anatexis: Equilibrium and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7) 1467-1477.
- Hedenquist, J.W. y Lowenstern, J.B., 1994. The Role of Magmas in the Formation of Hydrothermal Ore-Deposits. *Nature*, 370(6490) 519-527.
- Heinrich, C. A., Ryan, C. G., Mernagh, T. P., y Eadington, P. J., 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor; a fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Economic Geology*, 87(6) 1566-1583.
- Heinrich, C.A., 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study. *Mineralium Deposita*, 39(8) 864-889.
- Helgeson, H.C., 1964. Complexing and hydrothermal ore deposition, *International Series of Monographs on Earth Sciences*, 17.
- Hellstrom, J., Paton, C., Woodhead, J. y Hergt, J., 2008. En *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*, ed. P. Sylvester, Mineralogical Association of Canada, Vancouver. Mineralogical Association of Canada Short Course series 40, 343-348.
- Hernández Pinto, E., 1981. Proyecto Exploraciones La Huifa-La Negra. Departamento de Geología, CODELCO Chile, División El Teniente, 96p.
- Hernández, L.B., Rabbia, O.M., King, R.W. y López Escobar L., 2002. Sulfur-rich apatite from intrusive rocks associated with the supergiant the El Teniente porphyry Cu-Mo deposit, Chile. 18th General Meeting of the International Mineralogical Association, Mineralogy for the Millenium, Program with Abstracts. 1-6 Septiembre, Edinburgh, Scotland, 268.
- Hildreth, W. y Moorbath, S., 1988. Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 98(4) 455-489.
- Hollister, L.S., Grissom, G.C., Peters, E.K., Stowel, H.H. y Sisson, V.B., 1987. Confirmation of the empirical correlation of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons. *American Mineralogist*, 72, 231-239.
- Holtz, F., Johannes, W., Tamic, N., y Behrens, H., 2001. Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: A reevaluation and implications. *Lithos*, 56(1) 1-14.
- Howell, F. H., y Molloy, J. S., 1960. Geology of the Braden orebody, Chile, South America. *Economic Geology*, v. 55, 863-905.
- Hughes, J.M., Cameron, M. y Crowley, K.D., 1990. Crystal structures of natural ternary apatites: Solid solution in the $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}(\text{X}:\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ system. *American Mineralogist*, Vol. 75, 295-304.
- Hughes, J.M., Cameron, M. y Mariano, A.N., 1991. Rare-earth element ordering and structural variations in natural rare-earth-bearing apatite. *American Mineralogist* 76, 1165-1173.
- Hughes, J.M., Franolet, A-M., y Schreyer, W., 1993. The atomic arrangement of iron-bearing apatite *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte*, 504-510.
- Hughes, J.M., Cameron, M. y Crowley, K.D., 1989. Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites. *American Mineralogist* 74, 870-876.
- Hunt, J.P., 1991. Porphyry copper deposits. In R. W. Hutchinson y R. I. Grauch, eds. *Historical perspectives of genetic concepts and case histories of famous discoveries*. *Economic Geology Monograph* 8, 192-206.
- Imai, A., 2004. Variation of Cl and SO₃ contents of microphenocrystic apatite in intermediate to silicic igneous rocks of Cenozoic Japanese island arcs: Implications for porphyry Cu metallogenesis in the Western Pacific Island arcs. *Resource Geology*, 54 (3) 357-372.

- Imai, A., Listanco, E. L. y Fuji, T., 1996. Highly oxidized and sulfur-rich dacitic magma of Mount Pinatubo: implication for metallogenesis of porphyry copper mineralization in the Western Luzon arc. In Newhall, C. G. and Punobayan, R. S. (eds) *Fire and Mud: Eruptions and lahars of Mount Pinatubo, Philippines*. Seattle: Philippine Institute of Volcanology and Sismology, Quezon city. University of Washington Press, 865-874.
- Irarrazaval, V., Sillitoe, R., Wilson, A. y Toro, J., 2010. Discovery History of a Giant, High-Grade, Hypogene Porphyry Copper-Molybdenum Deposit at Los Sulfatos, Los Bronces-Rio Blanco District, Central Chile', *Economic Geology: Special publication*, 15, 253-269.
- Ishihara, S., 1981. The granitoid series and mineralization. *Economic Geology 75th Anniversary*, 458-484.
- Ito, J., 1968. Silicate apatites and oxyapatites. *American Mineralogist* 53, 890-907.
- Jemal, M., 2004. Thermochemistry and relative stability of apatite phosphates. *Phosphorus Research Bulletin*, 15, 119-124.
- Jerez, C., 2007. Contribución a la geocronología y geoquímica de los intrusivos Yerba Loca y San Francisco, Cordillera de Chile central (33° S): Unpublished M.Sc. thesis, Santiago, Universidad de Chile, 58 p.
- Johnson, M.C. y Rutherford, M.J., 1989. Experimental calibration of the aluminum-in-hornblende geobarometer with application to Long Valley caldera (California) volcanic rocks. *Geology*, 17(9) 837-841.
- Jugo, P.J., Luth, R.W. y Richards, J.P., 2005. An Experimental Study of the Sulfur Content in Basaltic Melts Saturated with Immiscible Sulfide or Sulfate Liquids at 1300 C and 1.0 GPa. *Journal of Petrology*, 46(4) 783-798.
- Katsura, T. y Nagashima, S., 1974. Solubility of sulfur in some magmas a 1 atm. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38, 517-531.
- Kay, S. M. y Kurtz, A., 1995. Magmatic and tectonic characterization of the El Teniente region. Internal report, Superintendencia de Geología, El Teniente, CODELCO-Chile, 180 p.
- Kay, S. M., Godoy, E. y Kurtz, A., 2005. Episodic arc migration, crustal thickening, subduction erosion, and magmatism in the south-central Andes. *GSA Bulletin*. Kay and Mpodozis, 117(1/2) 67-88.
- Kay, S. M., MaksaeV, V., Moscoso, R., Mpodozis, C. y Nasi, C., 1987. Probing the evolving Andean Lithosphere: Mid-Late Tertiary magmatism in Chile (29°-30°30'S) over the modern zone of subhorizontal subduction. *Journal of Geophysical Research*, 92(B7), 6173-6189.
- Kay, S., Mpodozis, C. y Coira, B., 1999. Neogene Magmatism, Tectonism, and Mineral Deposits of the Central Andes (22 to 33 S Latitude). In Skinner, B. (ed.) *Geology and ore deposits of the central Andes*. Society of Economic Geologists Special Publication no. 7, 27-59.
- Kelley, K. A. y Cottrell, E., 2009. Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *Science*, Vol. 325, 605-607.
- Kilinc, I.A. y Burnham, C.W., 1972. Partitioning of chloride between a silicate melt and coexisting aqueous phase from 2 to 8 kb. *Economic Geology*, 67, 231-235.
- Klemm, L. M., Pettke, T., Heinrich, C. A. y Campos, E., 2007. Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit, Chile: Porphyry Cu-Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluids. *Economic Geology*, 102(6) 1021-1045.
- Knudsen, A. C. y Gunter, M.E., 2002. Sedimentary phosphates. An example: Phosphoria Formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 48, 363-390.
- Korzinskiy, M.A., 1982. Apatite solid solutions as indicators of the fugacity of HCl° and HF° in hydrothermal fluids. *Geochemistry International*, 44-60.
- Kurtz, A. C., Kay, S. M., Charrier, R. y Farrar, E., 1997. Geochronology of Miocene plutons and exhumation history of the El Teniente region, Central Chile (34-35°S). *Andean Geology*, 24(1) 75-90.

- Larocque, A. C. L., Stimac, J. A., Keith, J. D., y Huminicki, M. A. E., 2000. Evidence for open-system behavior in immiscible Fe-S-O liquids in silicate magmas: implications for contributions of metals and sulfur to ore forming fluids. *The Canadian Mineralogist*, 38, 1233-1249.
- Liebscher, A. y Heinrich, C.A., 2007. Fluid-Fluid Interactions in the Earth's Lithosphere. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 65, 1-12.
- Liu, Y. y Comodi, P., 1993. Some aspects of the crystal chemistry of apatites. *Mineralogical Magazine*, 57, 709-719.
- Loferski, P.J. y Ayuso, R.A., 1995. Petrography and mineral chemistry of the composite Deboullie pluton, northern Maine, U.S.A.: Implications for the genesis of Cu-Mo mineralization. *Chemical Geology*, Volume 123, 89-105.
- London, D., Morgan, G. B. y Wolf, M. B., 1996. Boron in granitic rocks and their contact aureoles. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 33(1) 299-330.
- Longerich, H.P., Jackson, S.E. y Günther, D., 1996. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 899-904.
- Loucks, R.R., 2014. Distinctive composition of copper-ore-forming arc magmas. *Australian Journal of Earth Sciences*, 61(1) 5-16.
- Lowenstern, J.B., 2000. A review of the contrasting behavior of two magmatic volatiles: chlorine and carbon dioxide. *Journal of Geochemical Exploration*. 69-70, 287-290.
- Lowenstern, J.B., 2001. Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems. *Mineralium Deposita*, 36, 490-502.
- Luhr, J.F., 1990. Experimental Phase Relations of Water- and Sulfur-Saturated Arc Magmas and the 1982 Eruptions of El Chichón Volcano. *Journal of Petrology*, 31(5) 1071-1114.
- Luhr, J.F., Carmichael, I.S.E. y Varekamp, J.C., 1984. The 1982 eruptions of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico: Mineralogy and petrology of the anhydrite bearing pumices. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 23(1-2) 69-108.
- Mackie, P.E., Elliot, J.C., y Young, R.A., 1972. Monoclinic structure of synthetic $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, chlorapatite. *Acta Crystallographica*, B28, 1840-1848.
- Maksaev, V., Munizaga, F., McWilliams M, Fanning, M., Mathur, R., Ruiz, J. y Zentilli, M. 2004. New chronology for El Teniente, Chilean Andes, from U/Pb, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Re-Os and fission track dating: Implications for the evolution of a supergiant porphyry Cu-Mo deposit: in Sillitoe, R.H., Perelló, J., and Vidal, C.E. (eds.) *Andean Metallogeny: New Discoveries, Concepts and Updates*. Society of Economic Geologists, SEG Special Publication 11, 2004, 15-54.
- Maksaev, V., Munizaga, F., Zentilli, M. y Charrier, R., 2009. Fission track thermochronology of Neogene plutons in the Principal Andean Cordillera of central Chile (33-35°S): Implications for tectonic evolution and porphyry Cu-Mo mineralization. *Andean Geology*, 36(2) 153-171.
- Maksaev, V., Townley, B., Palacios, C. y Camus, F., 2007. Metallic ore deposits. In Moreno, T. y Gibbons, W. (eds) *The geology of Chile*. Geological Society of London, 179-199.
- Maksaev, V., Zentilli, M., Munizaga, F. y Charrier, R., 2003. Denudación/alzamiento del Mioceno Superior-Plioceno Inferior de la Cordillera de Chile Central (33°-35°S) inferida por dataciones por trazas de fisión en apatito de plutones miocenos. *Décimo Congreso Geológico Chileno*, 6-10 Octubre, 2003, [CD-ROM], Simposio 1 Depósitos Gigantes de Pórfidos Cupríferos Andinos, Universidad de Concepción, Chile.
- Mathez, E.A. y Webster, J.D., 2005. Partitioning behavior of chlorine and fluorine in the system apatite-silicate melt-fluid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(5) 1275-1286.
- Matthews, S.J., Jones, A.P. y Beard, A.D. 1994. Buffering of melt oxygen fugacity by sulfur redox reactions in calc-alkaline magmas. *Journal of Geological Society of London*, 151, 815-823.

- Matthews, S.J., Jones, A.P. y Bristol, C.S., 1992. A simple magma-mixing model for sulfur behaviour in calcalkaline volcanic rocks. Mineralogical evidence from Mount Pinatubo 1991 eruption. *Journal of the Geological Society* Vol.149, Part6, 863-866.
- McCann, H. G., 1968. The solubility of fluorapatite and its relationship to that of calcium fluoride. *Archives of Oral Biology*. Pergamon, 13(8) 987-1001.
- Metrich, N. y Rutherford, M., 1992. Experimental study of chlorine behavior in hydrous silicic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(2) 607-616.
- Möller, A., 2005. Estudio petrográfico y geoquímico de los intrusivos del yacimiento Río Blanco (Andina) V Región, Chile, Memoria de título, Departamento Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción. 155 pág.
- Morel, R., 1992. Prospecto La Huifa. Resultados campaña sondajes profundos desde el Adit-2700. Noviembre 1991-Enero 1992. Informe Inédito, CODELCO Chile, División El Teniente.
- Mpodozis, C. y Cornejo, P., 2012. Paper 14: Cenozoic Tectonics and Porphyry Copper Systems of the Chilean Andes. In Hedenquist, J. W., Harris, M., and Camus, F. (eds) *Geology and Genesis of Major Copper Deposits and Districts of the World: A Tribute to Richard H. Sillitoe*. Special Publication, No. 16, 329-360.
- Münchmeyer, C., 1996. Exotic deposits. Product of lateral migration of supergene solutions from porphyry copper deposits. In Camus, F., Sillitoe, R. H., and Petersen, R. (eds) *Andean copper deposits. New discoveries, mineralization, styles and metallogeny*. Society of Economic Geologists, Special Publication 5, 43-58.
- Muntean, J. L. y Einaudi, M. T., 2001. Porphyry-Epithermal Transition: Maricunga Belt, Northern Chile. *Economic Geology*. Society of Economic Geologists, 96(4) 743-772.
- Muñoz, J.L., 1990. F and Cl contents of hydrothermal biotites: A reevaluation. In *GSA Abstr. Prog.* 22, A135.
- Muñoz, M., Farías, M., Charrier, R., Fanning M., Polvé, M., y Deckart, K., 2013, *Geology*; v. 41(8) 931-934.
- Muñoz, M., Fuentes, F., Vergara, M., Aguirre, L., Olov Nyström, J., Féraud, G. y Demant, A., 2006. Abanico East Formation: petrology and geochemistry of volcanic rocks behind the Cenozoic arc front in the Andean Cordillera, central Chile (33°50'S). *Revista geológica de Chile*. Servicio Nacional de Geología y Minería, 33(1) 109-140.
- Nagaseki, H. y Hayashi, K-I., 2008. Experimental study of the behavior of copper and zinc in a boiling hydrothermal system. *Geology* 36(1) 27-30.
- Newton, R. C. y Manning, C. E., 2000. Metasomatic Phase Relations in the System CaO-MgO-SiO₂-H₂O-NaCl at High Temperatures and Pressures. *International Geology Review*, 42(2) 152-162.
- O'Reilly, S.Y. y Griffin, W.L., 2000. Apatite in the mantle: implications for metasomatic processes and high heat production in Phanerozoic mantle. *Lithos* 53, 217-232.
- O'Reilly, S.Y., y Griffin, W.L., 1988. Mantle metasomatism beneath Victoria, Australia I: metasomatic processes in Cr-diopside Iherzolites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 433-447.
- Oelkers, E. H., Valsami-Jones, E., Hutchens, E. y Harouyia, N., 2004. How do microorganisms enhance mineral dissolution rates? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11, Suppl. S), A145-A145.
- Pan, L. C., Hu, R. Z., Wang, X. S., Bi, X. W., Zhu, J. J. y Li, C. (2016). Apatite trace element and halogen compositions as petrogenetic-metallogenic indicators: Examples from four granite plutons in the Sanjiang region, SW China. *Lithos*, 254-255, 118-130.
- Pan, Y. y Fleet, M.E., 2002. Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors. In: *Phosphates, Geochemical, Geobiological and materials importance*, (ed. Kohn, M.J., Rakovan, J. and Hughes, J.M.). *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, Mineralogical Society of America, 48, 13-49.

- Pan, Y., Fleet, M. E. y Macrae, N. D., 1993. Oriented monazite inclusions in apatite porphyroblasts from the Hemlo gold deposit, Ontario, Canada. 57, 697-707.
- Parat, F. y Holtz, F., 2004. Sulfur partitioning between apatite and melt and effect of sulfur on apatite solubility at oxidizing conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 147, 201-212.
- Parat, F. y Holtz, F., 2005. Sulphur partition coefficient between apatite and rhyolite: the role of bulk S content. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 150 (6) 643-651.
- Parat, F., Holtz, F. y Lügel, A., 2011. S-rich apatite-hosted glass inclusions in xenoliths from La Palma: constraints on the volatile partitioning in evolved alkaline magmas. *Contributions to mineralogy and Petrology*, 162 (3) 463-478.
- Parkinson, I.J. y Arculus, R.J., 1999. The redox state of subduction zones: Insights from arc peridotites. *Chemical Geology*, 160, 409-423.
- Pasero, M., Kampf, A. R., Ferraris, C., Pekov, I. V., Rakovan, J. y White, T. J., 2010. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *European Journal of Mineralogy*, 22(2) 163-179.
- Pasteris, J.D., Wopenka, B., Wang, A. y Harris, T.N., 1996. Relative timing of fluid and anhydrite saturation: Another consideration in the sulphur budget of the Mount Pinatubo eruption. En Punongbayan, R.S. y Newhall, C.G. eds. *Fire and Mud: Eruptions and lahars of Mount Pinatubo*, Philippines, Quezon City. Philippine Institute of volcanology and seismology, and Seattle, University of Washington Press.
- Peng, G.Y., Luhr, J.F. y McGee, J.J., 1997. Factors Controlling Sulfur Concentrations in Volcanic Apatite. *American Mineralogist*, 82(28) 1210-1224.
- Perelló, J., Sillitoe, R. H., Brockway, H., Posso, H. y Mpodozis, C., 2009. Contiguous Porphyry Cu-Mo and Cu-Au Mineralization at Los Pelambres, Central Chile. In XII Congreso Geológico Chileno. Santiago, S11_026.
- Perseil, E.-A., Blanc, P. y Ohnenstetter, D., 2000. As-Bearing fluorapatite in manganiferous deposits from St. Marcel-Praborna, Val D'Aosta, Italy. *The Canadian Mineralogist*, 38, 101-117.
- Philippot, P. y Selverstone, J., 1991. Trace-element-rich brines in eclogitic veins: implications for fluid composition and transport during subduction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106(4) 417-430.
- Piccoli, P. y Candela, P., 1994. Apatite in felsic rocks; a model for the estimation of initial halogen concentrations in the Bishop Tuff (Long Valley) and Tuolumne Intrusive Suite (Sierra Nevada Batholith) magmas. *American Journal of Science*, 294(1) 92-135.
- Piccoli, P. y Candela, P., 2002. Apatite in igneous systems, In: *Phosphates, Geochemical, Geobiological and materials importance*, (ed. Kohn, M.J., Rakovan, J. and Hughes, J.M.). *Reviews in Mineralogy and geochemistry*, Mineralogical Society of America, 48, 255-292.
- Piccoli, P., Candela, P. y Williams, T.J., 1999. Estimation of aqueous HCl and Cl concentrations in felsic systems. *Lithos*, 46 (3) 591-604.
- Piccoli, P.M. y Candela, P.A., 1988. Trends in apatite chemistry from El Chichón: implications for vapor exsolution. *Geological Society of America Abstract with Programs*, 43, 1419.
- Piquer, J., Skarmeta, J. y Cooke, D. R., 2015. Structural Evolution of the Rio Blanco-Los Bronces District, Andes of Central Chile: Controls on Stratigraphy, Magmatism, and Mineralization. *Economic Geology*, 110(8) 1995-2023.
- Pokrovski, G.S., Borisova, A.Y. y Harrichoury, J.C., 2008. The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 266(3-4) 345-362.
- Pollok, T., Geisler, T. y Putnis, A., 2004. How does a replacement front proceed? Observations on chlorapatite-hydroxylapatite replacements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11) A184 Suppl.
- Prowatke, S., y Klemme, S., 2006. Trace element partitioning between apatite and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(17) 4513-4527.

- Putirka, K., 2016. The most-cited journal in mineralogy and petrology (and what scientists can learn from baseball). *American Mineralogist*, 101(3) 497–499.
- Putnis, A., 2002. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine*, 66(5) 689–708.
- Putnis, C. V., Tsukamoto, K. y Nishimura, Y., 2005. Direct observations of pseudomorphism: Compositional and textural evolution at a fluid-solid interface. *American Mineralogist*, 90(11–12) 1909–1912.
- Quan, R. A., Cloke, P. L. y Kesler, S. E., 1987. Chemical analyses of halite trend inclusions from the Granisle porphyry copper deposit, British Columbia. *Economic Geology*, 82(7) 1912–1930.
- Rabbia, O. M., Hernández, L. B., French, D. H., King, R. W. y Ayers, J. C., 2009. The El Teniente porphyry Cu-Mo deposit from a hydrothermal rutile perspective. *Mineralium Deposita*, 44(8) 849–866.
- Rabbia, O.M, Reich, M., Hernández, L.B., King, R. y López Escobar L., 2000. High-Al TTG-like suite at the El Teniente porphyry copper deposit. IX Congreso Geológico Chileno, Puerto Varas. 326-329.
- Rabbia, O.M., 2016. Procesos que controlan la metalogénesis andina. Curso de Postgrado, Universidad Nacional de San Juan. 31 de octubre al 4 de noviembre de 2016.
- Rabbia, O.M., Hernández, L.B., King, R.W., y López-Escobar, L., 2001. Sr-Nd-Pb isotope compositions of felsic intrusions in the El Teniente and Laguna La Huifa areas, central Chile. Extended Abstract, III South American Symposium on isotope geology, 21-24 de Octubre de 2001, Pucón (Chile) en formato CD.
- Rabbia, O.M., Hernández, L.B., Ulrich, T. y London, D., 2012. ATR Mineral Chemistry Applied to the Characterization and Exploration of Andean Type Cu-Mo-Au Ore Deposits. Executive Abstract, AMIRA P972 Project, Confidential Report.
- Rakovan, J. y Reeder, R.J., 1994. Sectoral and Intrasectoral Zoning in Apatite. Rochester Mineralogical Symposium. *Rocks and Minerals*, 69, 133.
- Ramos, V. A., Cristallini, E. e Introcaso, A., 2004. The Andean thrust system latitudinal variations in structural styles and orogenic shortening. In McClay, K. R. (ed.) *The Andean thrust system: latitudinal variations in structural styles and orogenic shortening. Thrust tectonics and hydrocarbon systems*. AAPG Memoir 82, 30–50.
- Reich, M. 2001. Estudio petrográfico, mineraloquímico y geoquímico de los cuerpos intrusivos de Sewell y La Huifa, Yacimiento El Teniente, VI Region, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo, Departamento de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción. 111pp.
- Richards J.P., 2003. Tectono-Magmatic Precursors for Porphyry Cu-(Mo-Au) Deposit Formation. *Economic Geology*, 98, 1515–1533.
- Richards, J. P., 2011. Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins. *Ore Geology Reviews*, 40, 1-26.
- Richards, J. P., 2013. Giant ore deposits formed by optimal alignments and combinations of geological processes. *Nature Geoscience*. Nature Publishing Group, 6(11) 911–916.
- Richards, J.P. y Kerrich, R., 2007. Special Paper: Adakite-Like Rocks: Their Diverse Origins and Questionable Role in Metallogenesis. *Economic Geology*, 102(4) 537–576.
- Richards, J.P., 2004 - Cumulative Factors in the Generation of Giant Calc-alkaline Porphyry Cu Deposits; in Porter, T.M. (Ed.), *Super Porphyry Copper & Gold Deposits: A Global Perspective*; PGC Publishing, Adelaide, 1-20.
- Richards, J.P., 2011. High Sr/Y arc magmas and porphyry Cu-Mo-Au deposits: just add water. *Economic Geology*, 106(7) 1075–1081.
- Richards, J.P., 2011. Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins. *Ore Geology Reviews*, 40(1) 1–26.

- Richards, J.P., 2013. Giant ore deposits formed by optimal alignments and combinations of geological processes. *Nature Geoscience*, 6(11) 911-916.
- Ridolfi, F., y Renzulli, A., 2012. Calcic amphiboles in calc-alkaline and alkaline magmas: thermobarometric and chemometric empirical equations valid up to 1,130°C and 2,2GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 163(5) 877-895.
- Robock, A., 2000. Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics*, 38(2) 191-219.
- Roedder, E. (editor), 1984. Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 12, Mineralogical Society of America.
- Roedder, E. y Bodnar, R.J., 1997. Fluid inclusion studies of hydrothermal ore deposits. In H. L. Barnes, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Wiley, New York, 657-697.
- Roedder, E., 1984. Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy* 12, 1-644.
- Roegge, J.S., Logsdon, M.J., Young, H.S., Barr, H.B., Borcsik, M. y Holland, H.D. 1974. Halogens in apatites from Providencia area, Mexico. *Economic Geology* 69, 229-240.
- Rojas, A., 2002. Petrografía y geoquímica del pórfido dacítico Teniente, yacimiento El Teniente, Provincia de Cachapoal, VI Región, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo, Departamento de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción. 118 p.
- Ronsbo, J. G., 1989. Coupled substitutions involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilimaussaq intrusion, South Greenland, and the petrological implications. *American Mineralogist*, 74(7-8) 896-901.
- Rouse, R.C., y Dunn, P.J., 1982. A contribution to the crystal chemistry of ellestadite and the silicate sulfate apatites. *American Mineralogist* 67, 90-96.
- Rutherford, M. J., Sigurdsson, H., Carey, S. y Davis, A., 1985. The May 18, 1980, eruption of Mount St Helens, 1. Melt composition and experimental phase-equilibria. *Journal of Geophysical Research* 90, 2929-2947.
- Rutherford, M.J. y Hill, M.P., 1993. Magma ascent rates from amphiboles breakdown: an experimental study applied to the 1980-1986 Mount St. Helens eruptions. *Journal of Geophysical Research*, 98, 19667-19685.
- Ryan, C.G., Cousens, D.R., Sie, S.H., Griffin, W.L., Suter, G.F. y Clayton, E., 1990. Quantitative PIXE Microanalysis of Geological Material using the CSIRO Proton Microprobe. *Nuclear Instrument Methods B47:55-71*.
- Ryan, C.G., McInnes, M.B., Williams, P.J., Dong, G., Win, T.T. y Yeats, C.J., 2001. Imaging fluid inclusion contents using the new CSIRO-GEMOC nuclear microprobe. *Nuclear. Int. Meth.* B181, 570-577.
- Sato, H., Holtz, F., Behrens, H., Botcharnikov, R. y Nakada, S., 2005. Experimental petrology of the 1991-1995. Unzen dacite, Japan. Part II: Cl/OH partitioning between hornblende and melt and its implications for the origin of oscillatory zoning of hornblende phenocrysts. *Journal of Petrology*, 46(2) 339-354.
- Sawka, W.N., 1988. REE and trace element variations in accessory minerals and hornblende from the strongly zoned McMurry Meadows pluton, California. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Sciences*, 79, 157-168.
- Scaillet, B. y Evans, B.W., 1999. The 15 June 1991 eruption of Mount Pinatubo. I. Phase equilibria and pre-eruption P-T-fO₂-fH₂O conditions of the dacite magma. *Journal of Petrology*, 40(3) 381-411.
- Schmidt, M.W., 1992. Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 110(2-3) 304-310.
- Sdrolias, M., y Müller, R. D., 2006. Controls on back-arc basin formation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(4) 40 p.
- Self, S. y Blake, S., 2008. Consequences of explosive supereruptions. *Elements*, 4(1) 41-46.

- Selverstone, J., Franz, G., Thomas, S. y Getty, S., 1992. Fluid variability in 2 GPa eclogites as an indicator of fluid behavior during subduction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112(2-3) 341-357.
- Serrano, L., Vargas, R., Stambuk, V., Aguilar, C., Galeb, M., Holmgren, C., Contreras, A., Godoy, S., Vela, I., Skewes, M.A., y Stern, C.R., 1996. The late Miocene to early Pliocene Rio Blanco-Los Bronces copper deposit, Central Chilean Andes: Society of Economic Geologists Special Publication 9, 299-332.
- Sha, L.-K. y Chappell, B. W., 1999. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22) 3861-3881.
- Shepherd, T.J., Rankin, A.H. y Alderton, D.H.M., 1985. A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie, 239 p.
- Shiga, Y. y Urashima, Y., 1987. A sodian sulfatian fluorapatite from an epithermal calcite-quartz vein of the Kushikino Mine, Kagoshima Prefecture, Japan. *Canadian Mineralogist*, 25, 673-681.
- Shinohara, H. y Hedenquist, J.W., 1997. Constraints on Magma Degassing beneath the Far Southeast Porphyry Cu-Au Deposit, Philippines. *Journal of Petrology*, 38(12) 1741-1752.
- Shinohara, H., 1994. Exsolution of immiscible vapor and liquid phases from a crystallizing silicate melt: Implications for chlorine and metal transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 5215-5221.
- Shinohara, H., Iiyama, J.T. y Matsuo, S., 1989. Partition of chlorine compounds between silicate melt and hydrothermal solutions: I. Partition of NaCl-KCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(10) 2617-2630.
- Shinohara, H., Iiyama, J.T. y Matsuo, S., 1989. Partition of chlorine compounds between silicate melt and hidrothermal solutions: 1. Partition of NaCl-KCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2617-2630.
- Signorelli, S. y Carroll, M.R., 2000. Solubility and fluid-melt partitioning of Cl in hydrous phonolitic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(16) 2851-2862.
- Sillitoe, R. H. y Perelló, J., 2005. Andean Copper Province: Tectonomagmatic Settings, Deposit Types, Metallogeny, Exploration and Discovery. *Economic Geology*, 845-890.
- Sillitoe, R. H., 2010. Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, 105, 3-41.
- Sillitoe, R.H., 1972. A Plate Tectonic Model for the Origin of Porphyry Copper Deposits. *Economic Geology*, 67(2) 184-197.
- Sillitoe, R.H., 1973. The tops and bottoms of porphyry copper deposits. *Economic Geology*, 68(6) 799-815.
- Sillitoe, R.H., 1994. Erosion and collapse of volcanoes: Causes of telescoping in intrusion-centered ore deposits. *Geology*, 22, 945-948.
- Sillitoe, R.H., 2014. Geological Criteria for Porphyry Copper Exploration. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, 88(s2) 597-598.
- Simon, A. C., Candela, P. A., Piccoli, P. M., Mengason, M., y Englander, L., 2008. The effect of crystal-melt partitioning on the budgets of Cu, Au, and Ag. *American Mineralogist*, 93(8-9) 1437-1448.
- Simon, A.C., Pettke, T., Candela, P., Piccoli, P. y Heinrich, C.A., 2006. Copper partitioning in a melt-vapor-brine-magnetite-pyrrhotite assemblage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 5583-5600.
- Sinclair, W.D., 2007. Porphyry deposits. In W. D. Goodfellow, ed. *Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods*. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication No. 5, 223-243.
- Singer, D.A., 1995. World class base and precious metal deposits- A quantatative analysis. *Economic Geology*, 90, 88-104.

- Skewes M.A., y Arévalo, A.G., 2000. El complejo de gabros y diabasas que hospeda a las brechas mineralizadas del depósito de cobre El Teniente, Chile central. IX Congreso Geológico Chileno, Puerto Varas, Actas Tomo I: 380-384.
- Skewes, M. A. y Holmgren, C., 1993. Solevantamiento andino, erosión y emplazamiento de brechas mineralizadas en el depósito de cobre porfídico Los Bronces, Chile central (33°S): aplicación de geotermometría de inclusiones fluidas. *Revista Geológica de Chile*, 20(1) 71-83.
- Skewes, M. A. y Stern, C. R., 1995. Genesis of the giant Late Miocene to Pliocene Copper deposits of Central Chile in the context of the Andean magmatic and tectonic evolution. *International Geology Review*, 37, 893-909.
- Skewes, M. A., Holmgren, C. y Stern, C. R., 2003. The Donoso copper-rich, tourmaline-bearing breccia pipe in central Chile: Petrologic, fluid inclusion and stable isotope evidence for an origin from magmatic fluids. *Mineralium Deposita*, 38(1) 2-21.
- Skewes, M.A. y Arévalo, A., 2000. El complejo de gabros y diabasas que hospeda a las brechas mineralizadas del depósito de cobre El Teniente, Chile Central. IX Congreso Geológico Chileno, Puerto Varas, V1, 380-384.
- Skewes, M.A., Arévalo, A., Floody, R., Zúñiga, P. y Stern, C.R., 2002. The Giant El Teniente Breccia Deposit: Hypogene copper distribution and emplacement. *Society of Economic Geologists Special Publication* 9, 299-332.
- Skewes, M.A., Arévalo, A., Floody, R., Zúñiga, P.H. y Stern, C.R., 2005. The El Teniente megabreccia deposit. The world's largest copper deposit. In Porter, T.M., ed. *Super porphyry copper and gold deposits, a global perspective: Adelaide*. PGC Publishing. V.1, 83-113.
- Skewes, M.A., Holmgren, C., y Stern, C.R., 2003. The Donoso copper rich, tourmaline-bearing breccia pipe in central Chile: Petrologic, fluid inclusion and stable isotope evidence for an origin from magmatic fluids. *Mineralium Deposita*, 38, 2-21.
- Slack, J.F., 2002. Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits. In E. Grew y L. Anovitz, eds. *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, (second printing with corrections and additions), 559-644.
- Sourirajan, S. y Kennedy, G.C., 1962. The system H₂O-NaCl at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 260(2) 115-141.
- Spear, F.S. y Pyle, J.M., 2002. Apatite, monazite y xenotime in metamorphic rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 48, 293-336.
- Stern, C. R. y Skewes, M. A., 1995. Miocene to present magmatic evolution at the northern end of the Andean Southern Volcanic Zone, Central Chile. *Andean Geology*, 22(2) 261-272.
- Stern, C. R., Skewes, M. A. y Arévalo, A., 2011. Magmatic evolution of the giant El Teniente Cu-Mo deposit, central Chile. *Journal of Petrology*, 52(7-8) 1591-1617.
- Sterner, S.M., Hall, D.L. y Bodnar, R.J., 1988. Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapour-saturated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 989-1005.
- Stormer, J.C. y Carmichael, I.S.E., 1971. Fluorine-Hydroxyl Exchange in Apatite and Biotite: A Potential Igneous Geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 31, 121-131.
- Stormer, J.C., Jr., Pierson, M.L., y Tacker, R.C. 1993. Variation of F and Cl X-ray intensity due to diffusion in apatite during electron microprobe analysis. *American Mineralogist* 78: 641-648.
- Streck, M. J. y Dilles, J. H., 1998. Sulfur evolution of oxidized arc magmas as recorded in apatite from a porphyry copper batholith. *Geology*, 26(6) 523-526.
- Stumm, W. y Morgan, J. J., 1996. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. Wiley.

- Symonds, R.B., Rose, W.I., Bluth, G., y Gerlach, T.M., 1994. Volcanic gas studies: methods, results, and applications, in Carroll, M.R., and Holloway, J.R., eds., *Volatiles in Magmas: Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, v. 30, 1-66.
- Tacker, R.C. y Stormer, J.C., 1989. A thermodynamic model for apatite solid solutions, applicable to high-temperature geologic problems. *American Mineralogist*, 74(7-8) 877-888.
- Tatsumi, Y., Hamilton, D.L. y Nesbitt, R.W., 1986. Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: Evidence from high-pressure experiments and natural rocks. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 29(1-4) 293-309.
- Tepper, J. H. y Kuehner, S. M., 1999. Complex zoning in apatite from the Idaho batholith: A record of magma mixing and intracrystalline trace element diffusion. *American Mineralogist*, 84(4) 581-595.
- Thng, A., Hmtga, P. y Gwar, F., 2007. Stability of mica, k-feldspar and apatite in water, organic matters and citric acid. *Proceeding of ERE (Earth Resources Engineering)*, 25-28.
- Tomaschek, F., Kennedy, A. K., Villa, I. M., Lagos, M. y Ballhaus, C., 2003. Zircon from Syros, Cyclades, Greece. Recrystallization and Mobilization of Zircon During High-Pressure Metamorphism. *Journal of Petrology*, 44(11) 1977-2002.
- Torab, F. M. y Lehmann, B., 2007. Magnetite-apatite deposits of the Bafq district, Central Iran: apatite geochemistry and monazite geochronology. *Mineralogical Magazine*, 71, 347-363.
- Toro, J. C., Ortuzar, J., Maksaev, V. y Barra, F., 2009. Nuevos antecedentes geocronológicos en la franja de porfidos de Cu-Mo del Mioceno-Plioceno, Chile central: implicancias metalogenicas. XII Congreso Geológico Chileno, 6-8.
- Toro, J. C., Ortúzar, J., Zamorano, J., Cuadra, P., Hermosilla, J. y Spröhnle, C., 2012. Protracted magmatic-hydrothermal history of the Río Blanco-Los Bronces district, Central Chile: Development of world's greatest known concentration of copper. *Geology and Genesis of Major Copper Deposits and Districts of the World: A Tribute to Richard H. Sillitoe*, 105-126.
- Tuttle, O. F. y Bowen, N.L., 1958. Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O. *Geological Society of American. Memoir* 74.
- Ulrich, T., Günther, D. y Heinrich, C. A., 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*, 399, 676-679.
- Van Hoose, A.E., Streck, M.J., Pallister, J.S. y Wälle, M., 2013. Sulfur evolution of the 1991 Pinatubo magmas based on apatite. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 257, 72-89.
- van Rees, H.B., Menegeot, M., y Kostiner, E., 1973. Monoclinic-hexagonal transition in hydroxyapatite and deuterohydroxyapatite single crystals. *Materials Research Bulletin*, 8, 1307-1310.
- Volfinger, M., Robert, J.-L., Vielzeuf, D., y Neiva, A. M. R., 1985. Structural control of the chlorine content of OH-bearing silicates (micas and amphiboles). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(1) 37-48.
- Vry, V. H., Wilkinson, J. J., Seguel, J. y Millán, J., 2010. Multistage intrusion, brecciation, and veining at El Teniente, Chile: Evolution of a nested porphyry system. *Economic Geology*, 105(1) 119-153.
- Wallace, P.J., 2005. Volatiles in subduction zone magmas: Concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 140(1-3) 217-240.
- Watson, E.B. y Green, T.H., 1981. Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium. *Earth and Planetary Science Letters* 56, 405-421.
- Watson, E.B., Harrison, T.M. y Ryerson, F.J., 1985. Diffusion of Sm, Sr and Pb in fluorapatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1813-1823.

- Webster, B. J. D., Mandeville, C. W., Goldoff, B., Coombs, M. L., y Tappen, C., 2006. Augustine Volcano — The Influence of Volatile Components in Magmas Erupted A . D . 2006 to 2 , 100 Years Before Present. U.S. Geological Survey Professional Paper. 383-423.
- Webster, J. D. y Piccoli, P. M., 2015. Magmatic Apatite: A Powerful, Yet Deceptive, Mineral. *Elements*, 11(3) 177-182.
- Webster, J. D., 2004. The exsolution of magmatic hydrosaline chloride liquids. *Chemical Geology*, 210(1-4) 33-48.
- Webster, J. D., Sintoni, M. F., y De Vivo, B., 2009. The partitioning behavior of Cl, S, and H₂O in aqueous vapor- ± saline-liquid saturated phonolitic and trachytic melts at 200 MPa. *Chemical Geology*, 263(1-4) 19-36.
- Webster, J. D., Tappen, C., Mandeville, C., y Harms, C., 2003. Pre-eruptive exsolution of chlorine-enriched volatile phases at Augustine volcano, Alaska: Evidence form silicate melt inclusions and chlorine solubility modelling. In EOS 84 (p. F1585.).
- Webster, J. D., Vetere, F., Botcharnikov, R. E., Goldoff, B., McBirney, A. y Doherty, A. L., 2015. Experimental and modeled chlorine solubilities in aluminosilicate melts at 1 to 7000 bars and 700 to 1250° C: Applications to magmas of Augustine Volcano, Alaska. *American Mineralogist*, 100(2-3) 522-535.
- Webster, J.D. y De Vivo, B., 2002. Experimental and modeled solubilities of chlorine in aluminosilicate melts, consequences of magma evolution, and implications for exsolution of hydrous chloride melt at Mt. Somma-Vesuvius. *American Mineralogist*, 87(8-9) 1046-1061.
- Webster, J.D. y Rebbert, C.R., 2001. The geochemical signature of fluid-saturated magma determined from silicate melt inclusions in Ascension Island granite xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1) 123-136.
- Webster, J.D., 1992a. Fluid-melt interactions involving Cl-rich granites. Experimental study from 2 to 8 Kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (2) 659-678.
- Webster, J.D., 1992b. Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems. Effects of melt composition at 2 Kb and 800°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (2) 679-687.
- Webster, J.D., 1997a. Chloride Solubility in Felsic Melts and the Role of Chloride in Magmatic Degassing. *Journal of Petrology*, 38(12) 1793-1807.
- Webster, J.D., 1997b. Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(5) 1017-1029.
- Webster, J.D., 2004. The exsolution of magmatic hydrosaline chloride liquids. *Chemical Geology*, 210, 33- 48.
- Webster, J.D., 2006. Melt inclusions in plutonic rocks. Preface. In: J.D. Webster, Editor, *Melt Inclusions in Plutonic Rocks*, Mineral. Assoc. Canada, Short Course vol. 36, ix-x.
- Webster, J.D., 2007. Experimental constraints on fluorine and chlorine partitioning in the pseudosystem apatite-silicate melt-fluid(s) and applications to magmatic degassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (15) A1096-A1096 Suppl.
- Webster, J.D., Kinzler, R.J. y Mathez, E.A., 1999. Chloride and water solubility in basalt and andesite melts and implications for magmatic degassing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5) 729-738.
- Webster, J.D., Sintoni, F.M. y De Vivo, B., 2005. Mass transport in S- and Cl-bearing magmatic-hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (10) A656-A656 Suppl.
- Webster, J.D., Sintoni, F.M. y De Vivo, B., 2005. Mass transport in S- and Cl-bearing magmatic-hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (10) A656-A656 Suppl.
- Webster, J.D., Tappen, C., Mandeville, C. y Harms, C., 2003. Pre-eruptive exsolution of chlorine-enriched volatile phases at Augustine volcano, Alaska: Evidence form silicate melt inclusions and chlorine solubility modelling (abs.). EOS 84, F1585.

- White, W. y Nancollas, G. H., 1977. Quantitative study of enamel dissolution under conditions of controlled hydrodynamics. *Journal of dental research*, 56(5) 524–30.
- Wilkinson, J.J., 2013. Triggers for the formation of porphyry ore deposits in magmatic arcs. *Nature Geoscience*, 6(11) 917–925.
- Williams, S. A. y Cesbron, F. P., 1977. Rutile and apatite: Useful prospecting guides for porphyry copper deposits. *Mineralogical Magazine*, 41, 288–292.
- Williams-Jones, A. E. y Heinrich, C. A., 2005. 100th Anniversary Special Paper: Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 100(7) 1287–1312.
- Willmore, C.C., Boudreau, A.E. y Kruger, F.J., 2000. The halogen geochemistry of the Bushveld Complex, Republic of South Africa: Implications for chalcophile element distribution in the lower and critical zones. *Journal of Petrology*, 41(10) 1517-1539.
- Wilson, W.J., Kesler, S.E., Cloke, P.L. y Kelly, W., 1980. Fluid inclusion geochemistry of the Granisle and Bell porphyry copper deposits, Brith Columbia. *Economic Geology*, 75, 45-61.
- 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.
- Wones, D.R. 1989. Significance of the assemblage titanite+magnetite+quartz in granitic rocks. *American Mineralogist* 74, 744-749.
- Wones, D.R. y Gilbert, M.Ch., 1982. Amphiboles in the igneous environment. En *Review in Mineralogy Vol. 9B. Amphiboles: Petrology and experimental phase relations*. Veblen, P. y P.H. Ribbe, eds. Mineralogical Society of America, 355-390.
- Wyllie, P. J., y Tuttle, O. F., 1959. Synthetic carbonatite magma. *Nature*, 183, 770.
- Yang, K. y Bodnar, R.J., 1994. Magmatic-Hydrothermal Evolution in the “Bottoms” of Porphyry Copper Systems: Evidence from Silicate Melt and Aqueous Fluid Inclusions in Granitoid Intrusions in the Gyeongsang Basin, South Korea. *International Geology Review*, 36(7) 608–628.
- Yáñez, G. A., Ranero, C. R., von Huene, R. y Díaz, J., 2001. Magnetic anomaly interpretation across the southern central Andes (32°-34°S): The role of the Juan Fernández Ridge in the late Tertiary evolution of the margin. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 106(B4) 6325–6345.
- Zhu, C., Xu, H., Ilton, E.S., Veblen, D.R., Henry, D., Tivey, M.K. y Thompson, G., 1994. TEM-AEM observations of Cl-rich amphibole and biotite and possible petrologic implications. *American Mineralogist*, 79, 909-920.
- Ziemann, M. a., Förster, H.-J., Harlov, D. E. y Frei, D., 2005. Origin of fluorapatite–monazite assemblages in a metamorphosed, sillimanite bearing pegmatoid, Reinbolt Hills, East Antarctica. *European Journal of Mineralogy*, 17(4) 567–580.

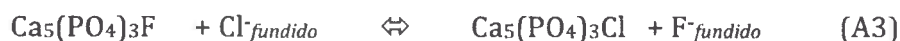
Anexo A:

Conceptos básicos para la interpretación de las apatitas magmáticas

Los aspectos más relevantes de la composición de las apatitas estudiadas son los contenidos inusualmente altos de Cl observadas en algunas de ellas y las variaciones en la concentración de volátiles observadas durante el avance de la cristalización. Para poder explicar lo primero, y comprender estas últimas en el contexto de los procesos magmático-hidrotermales, y su vínculo potencial con los procesos formadores de depósitos minerales de tipo pórfido, es necesario previamente discutir algunos aspectos conceptuales.

A.1. Relación apatita-fundido

El contenido y variación de los elementos volátiles (Cl, F, OH) en apatitas cristalizadas en equilibrio con un fundido silicático o con un fluido, depende de las actividades/fugacidades de dichos elementos en la fase a partir de la cual cristalizan (Korzhinskiy 1981; Candela 1986). Por lo tanto, para el caso general del sistema apatita-fundido, la relación entre la química de la apatita y la química del fundido puede ser definida por las siguientes reacciones de intercambio, donde F⁻, Cl⁻ y OH⁻ son las especies Cl, F y OH en el fundido:



a las que les corresponden las siguiente constantes de equilibrio:

$$K_{(P,T)}^{F-OH} = \frac{a_{F-}^{\text{fundido}} * a_{OHAp}^{Ap}}{a_{OH-}^{\text{fundido}} * a_{FAP}^{Ap}} = \frac{a_{F-}^{\text{fundido}} * X_{OHAp}^{Ap} * \gamma_{OHAp}^{Ap}}{a_{OH-}^{\text{fundido}} * X_{FAP}^{Ap} * \gamma_{FAP}^{Ap}} \quad (A4)$$

$$K_{(P,T)}^{Cl-OH} = \frac{a_{Cl-}^{\text{fundido}} * a_{OHAp}^{Ap}}{a_{OH-}^{\text{fundido}} * a_{ClAp}^{Ap}} = \frac{a_{Cl-}^{\text{fundido}} * X_{OHAp}^{Ap} * \gamma_{OHAp}^{Ap}}{a_{OH-}^{\text{fundido}} * X_{ClAp}^{Ap} * \gamma_{ClAp}^{Ap}} \quad (A5)$$

$$K_{(P,T)}^{Cl-F} = \frac{a_{F-}^{\text{fundido}} * a_{ClAp}^{Ap}}{a_{Cl-}^{\text{fundido}} * a_{FAP}^{Ap}} = \frac{a_{F-}^{\text{fundido}} * X_{ClAp}^{Ap} * \gamma_{ClAp}^{Ap}}{a_{Cl-}^{\text{fundido}} * X_{FAP}^{Ap} * \gamma_{FAP}^{Ap}} \quad (A6)$$

donde X_i^{Ap} es la fracción molar de los respectivos componentes (Cl, F y OH) en la apatita. Por ejemplo, $X_{ClAp}^{Ap} = (Cl/Cl+F+OH)_{molar}$.

Asumiendo que a temperaturas magmáticas, el Cl, el F y el OH se mezclan en la apatita de manera ideal (Tacker y Stormer 1989), los coeficientes de actividad (X_{ClAp}^{Ap} , X_{FAP}^{Ap} y X_{OHAp}^{Ap}) en las ecuaciones A4, A5 y A6, serán iguales a 1, por lo que las constantes de equilibrio quedan reducidas a:

$$K_{(P,T)}^{F-OH} = \frac{a_{F-}^{\text{fundido}} * X_{OHAp}^{Ap}}{a_{OH-}^{\text{fundido}} * X_{FAP}^{Ap}} \quad \text{ó, reordenando:} \quad \frac{a_{F-}^{\text{fundido}}}{a_{OH-}^{\text{fundido}}} = K_{(P,T)}^{F-OH} \frac{X_{FAP}^{Ap}}{X_{OHAp}^{Ap}} \quad (A7)$$

$$K_{(P,T)}^{Cl-OH} = \frac{a_{Cl-}^{\text{fundido}} * X_{OHAp}^{Ap}}{a_{OH-}^{\text{fundido}} * X_{ClAp}^{Ap}} \quad \frac{a_{Cl-}^{\text{fundido}}}{a_{OH-}^{\text{fundido}}} = K_{(P,T)}^{Cl-OH} \frac{X_{ClAp}^{Ap}}{X_{OHAp}^{Ap}} \quad (A8)$$

$$K_{(P,T)}^{Cl-F} = \frac{a_{F-}^{\text{fundido}} * X_{ClAp}^{Ap}}{a_{Cl-}^{\text{fundido}} * X_{FAP}^{Ap}} \quad \frac{a_{Cl-}^{\text{fundido}}}{a_{F-}^{\text{fundido}}} = K_{(P,T)}^{Cl-F} \frac{X_{ClAp}^{Ap}}{X_{FAP}^{Ap}} \quad (A9)$$

Las ecuaciones A7, A8 y A9 simplemente enfatizan que la partición de Cl, F y OH entre la apatita y el fundido depende de las actividades de las especies Cl^- , F^- y OH^- en el fundido; pero, además, asumiendo que K es constante en el rango de temperatura y composición de interés (Piccoli y Candela 1994), se puede deducir que cambios en las relaciones molares Cl/OH, F/OH, Cl/F de la apatita reflejarán los cambios que ocurran en el fundido, en estas mismas relaciones. Este mismo planteamiento general es válido para los equilibrios entre la apatita y una fase fluida (Piccoli y Candela 1994). Estos principios constituyen la base para el uso de la apatita como monitor de volátiles en sistemas magmáticos-hidrotermales.

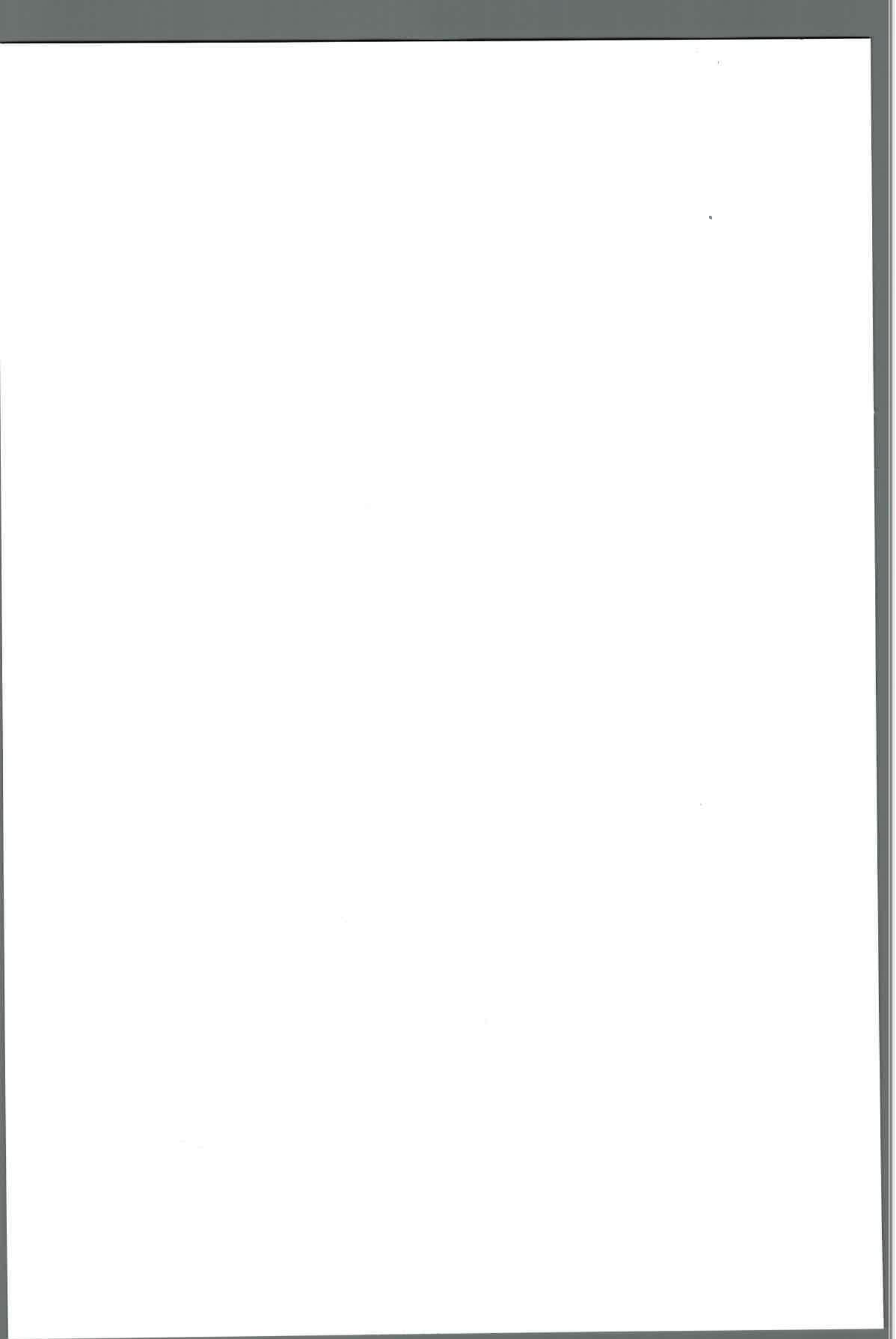
El próximo paso, entonces, es comprender cómo se comportan los halógenos y el H_2O en el fundido a medida que avanza la cristalización, y los equilibrios apatita-fundido y apatita-fluido, en función de la información teórica y experimental disponible.

A.2. Comportamiento de los volátiles en los magmas félsicos

Varios son los factores que controlan el contenido y las variaciones de los elementos volátiles en los fundidos silicáticos, entre los que se mencionan procesos primarios (como la cristalización fraccionada de fases anhidras y/o hidratadas, y la exsolución de volátiles), y propiedades intensivas, como la P y T. Considérense los siguientes escenarios:

A.2.1 Cristalización fraccionada de fases anhidras: Cuando este proceso ocurre en un fundido silicático bajo condiciones de subsaturación de volátiles, el Cl, el F y el H_2O presentan un comportamiento altamente incompatible con las fases que están cristalizando, y por lo tanto, sus respectivos coeficientes de partición mineral/fundido tienden a cero. Esto indica que si bien las concentraciones absolutas de estos elementos en el fundido residual se incrementarán progresivamente con la cristalización, no habrá fraccionamiento entre ellos, y por lo tanto las relaciones Cl:F:OH en el fundido, tenderán a permanecer constantes.

En un gráfico $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{fundido}}$ vs. $[\text{Cl}]_{\text{fundido}}$, por ejemplo, esta evolución estará marcada por una recta que se inicia en los valores de concentración inicial de estos elementos en el



fundido, y se extiende alejándose del origen, hacia valores más altos tanto de Cl como de H₂O (Fig. A1), manteniendo la relación Cl/H₂O inicial del fundido (pendiente de la flecha). Esta tendencia, y por lo tanto la relación Cl/H₂O del fundido, podría verse modificada en el caso en que las fases minerales que se fraccionen durante la cristalización, no sean anhidras.

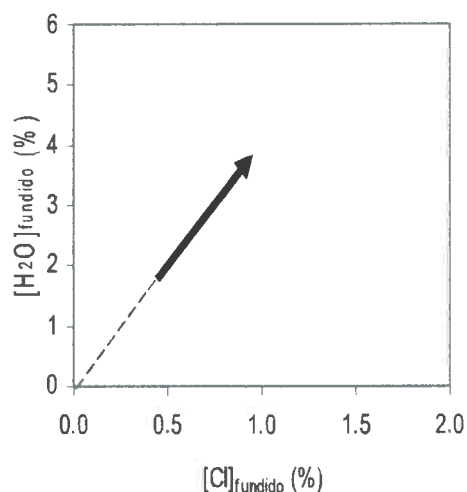


Fig. A1. Tendencia esquemática de cambio de las concentraciones de Cl y H₂O en un fundido silicático por efectos de cristalización fraccionada de fases anhidras, en condiciones de subsaturación de volátiles. La pendiente de la flecha representa la relación Cl/H₂O del fundido.

A.2.2 Cristalización fraccionada de fases hidratadas: Bajo condiciones de subsaturación, el efecto que la cristalización fraccionada de fases hidratadas produce en las concentraciones absolutas de los halógenos y del H₂O en el fundido residual, y en la relación de estos elementos entre sí, dependerá del contenido de H₂O, F y Cl que tomen los minerales hidratados, y de la cantidad que de éstos se fraccione. En los magmas félsicos y altamente oxidados, en los que los minerales ferromagnesianos que se forman presentan altos números de Mg y una relativamente baja proporción modal (~5%), el efecto que su cristalización fraccionada puede producir es reducido; sin embargo, debido a la baja afinidad que muestra el Cl por los anfíboles y micas magnesianas (Volfinger et al. 1985), el fundido residual tenderá a enriquecerse preferencialmente en Cl en relación al F y al OH. Por lo tanto, si bien en términos generales, las concentraciones de Cl, F y OH tienden a aumentar en el fundido residual, lo hacen en distintas proporciones, y las relaciones Cl/OH, y Cl/F, tienden, en mayor o

menor medida, a aumentar (Fig.A2).

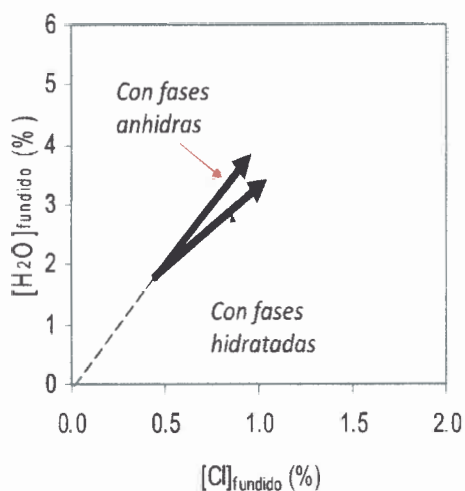


Fig.A2. Tendencia esquemática de cambio de las concentraciones de Cl y H₂O en un fundido silicatado por efectos de la cristalización fraccionada de fases hidratadas, en condiciones de subsaturación de volátiles. La pendiente de la flecha representa la relación Cl/H₂O del fundido. La relación Cl/H₂O se mantendrá igual, o aumentará, de acuerdo a la proporción y relación Cl/H₂O de los minerales hidratados que se fraccionen.

A.2.3 Cristalización fraccionada en presencia de una fase fluida: la formación de una fase volátil a partir de un fundido, ya sea por primera o segunda ebullición, puede causar cambios sustanciales en la abundancia de los halógenos del mismo, debido principalmente a la fuerte tendencia que presenta el Cl a concentrarse en el fluido en relación al fundido ($D_{Cl}^{vapor/fundido} = 10$ a ~ 200 ; Shinohara et al. 1989), mientras que el F tiende a permanecer en el fundido ($D_{F}^{vapor/fundido} = \sim 0.2-0.3$; Kilinc y Burnham 1972; Candela 1986). Este hecho indica que la saturación de un magma en una fase fluida tenderá a disminuir la relación Cl/F en el fundido. Las relaciones entre el Cl y el H₂O en el fundido son más complejas y por lo tanto menos directas de establecer porque ambos pasan a la fase volátil cuando el magma se satura y su comportamiento relativo quedará controlado por la curva de solubilidad del sistema Cl-H₂O. Como comprender este sistema es relevante para la interpretación de las apatitas estudiadas, a continuación se describirán los aspectos más importantes del mismo, compilados a partir de los fundamentos teóricos y experimentales de los siguientes trabajos: Shinohara et al. (1989), Shinohara (1994), Webster (1992 a y b); Webster (1997 a y b), Webster et al. (1999), Signorelli y Carroll (2000), Webster y De Vivo (2002), Webster (2004), Mathez y Webster (2005), Webster y Mandeville (2007), Webster et al. (2009),

Doherty et al. 2014; entre otros.

. *Sistema fundido-Cl-H₂O*: Para el caso de un fundido en condiciones de saturación de volátiles, las concentraciones de Cl y de H₂O en el fundido residual estarán controladas por la curva de saturación del sistema fundido-Cl-H₂O (Fig. A3). En esta figura se muestra de manera esquemática la curva de solubilidad definida experimentalmente, bajo condiciones de presión (en este caso, para 2 Kb), y temperatura supercríticas (curva con línea continua) y subcríticas (curva con línea discontinua).

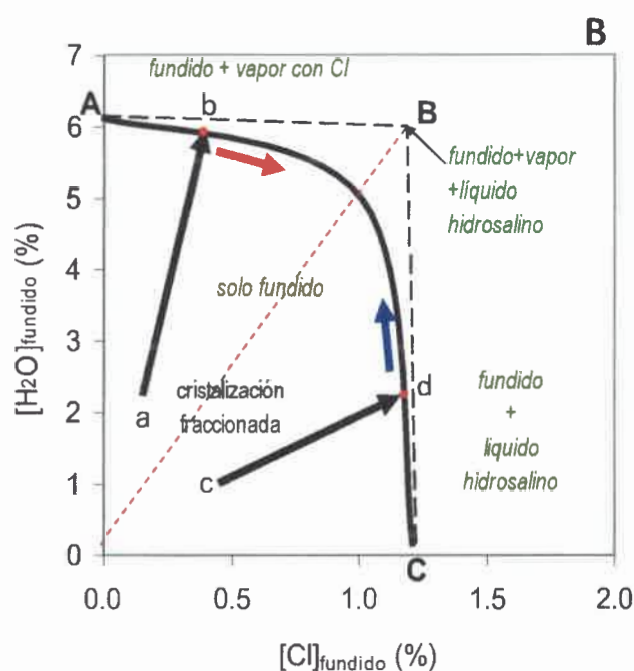
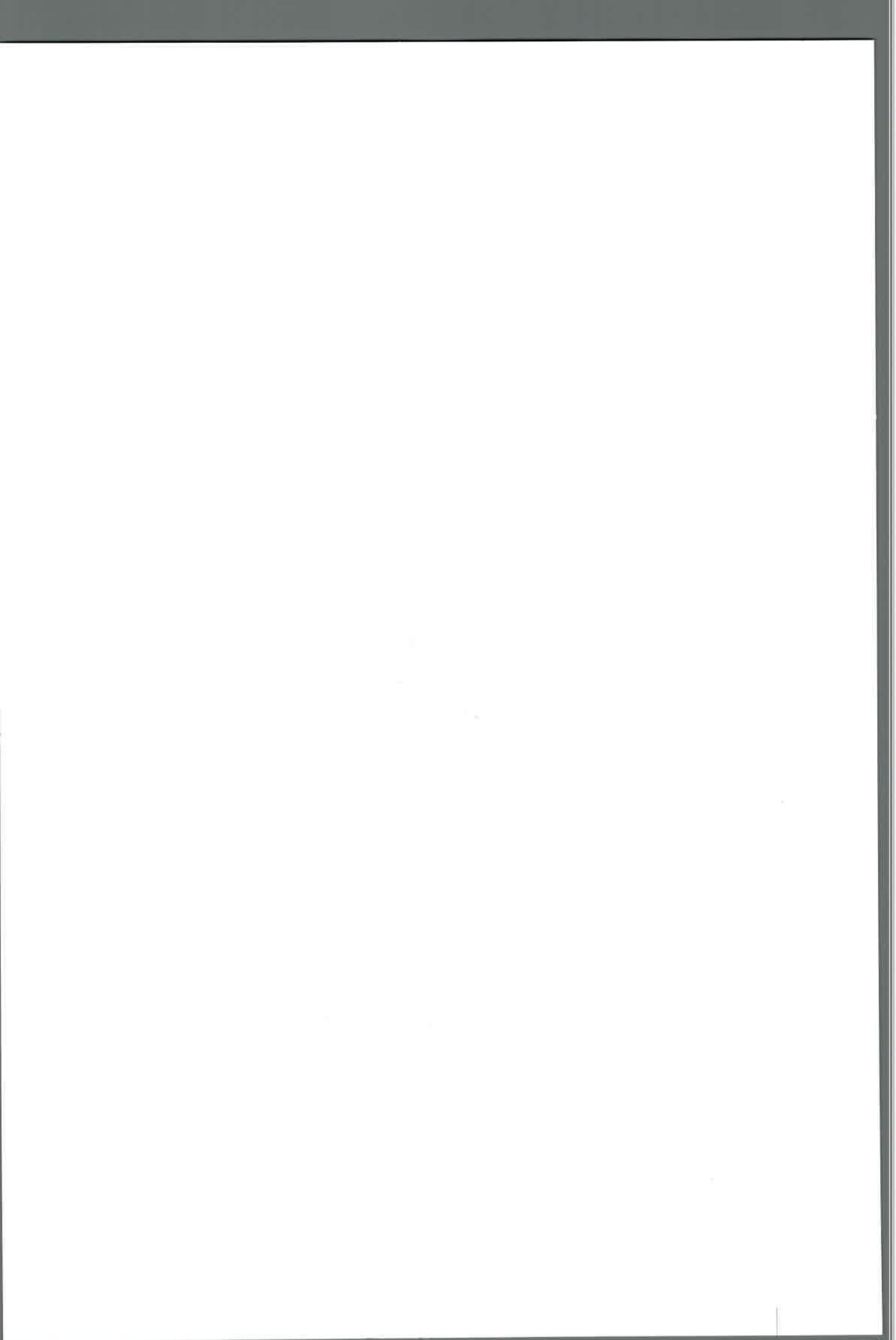


Fig. A3. Diagrama esquemático de la dependencia mutua de las solubilidades de Cl y H₂O en un fundido silicático saturado en volátiles a 2 Kb. Modificado de Webster (2004) y Mathez y Webster (2005). La curva AC con línea continua corresponde a la curva de solubilidad para condiciones de presión y temperatura supercríticas, y la curva ABC, con línea discontinua, condiciones subcríticas (ver texto). El área bajo estas curvas representa condiciones de subsaturación en volátiles bajo las cuales los contenidos de Cl y de H₂O del fundido están controlados esencialmente por el proceso de cristalización fraccionada. a y c son las composiciones iniciales de un fundido pobre y rico en cloro, respectivamente. b y d, indican la composición de Cl y de H₂O en el fundido cuando éste se satura con una fase vapor o con un líquido hidrosalino, respectivamente. La pendiente de las flechas negras indica la relación Cl/H₂O de los magmas correspondientes. La flecha azul indica la dirección en la que evolucionará la composición del fundido, a medida que avanza la cristalización en condiciones de sobresaturación en una fase salina; la flecha roja, la evolución de un fundido saturado en una fase vapor. A. Representa la concentración de H₂O en un fundido sin Cl, saturado en una fase volátil. B. Representa un punto invariante del sistema fundido-Cl-H₂O en el que el fundido coexiste con dos fases volátiles (vapor y líquido hidrosalino), indicando condiciones subcríticas. C. Representa la máxima concentración de Cl que puede disolver un fundido anhidro de una cierta composición, y bajo determinadas condiciones de P y T. La línea roja de puntos, representa la relación Cl/H₂O del fundido por debajo de la cual, la fase volátil que coexiste con el fundido es un líquido hidrosalino, y por encima de la cual, es un vapor acuoso con concentraciones variables de Cl.



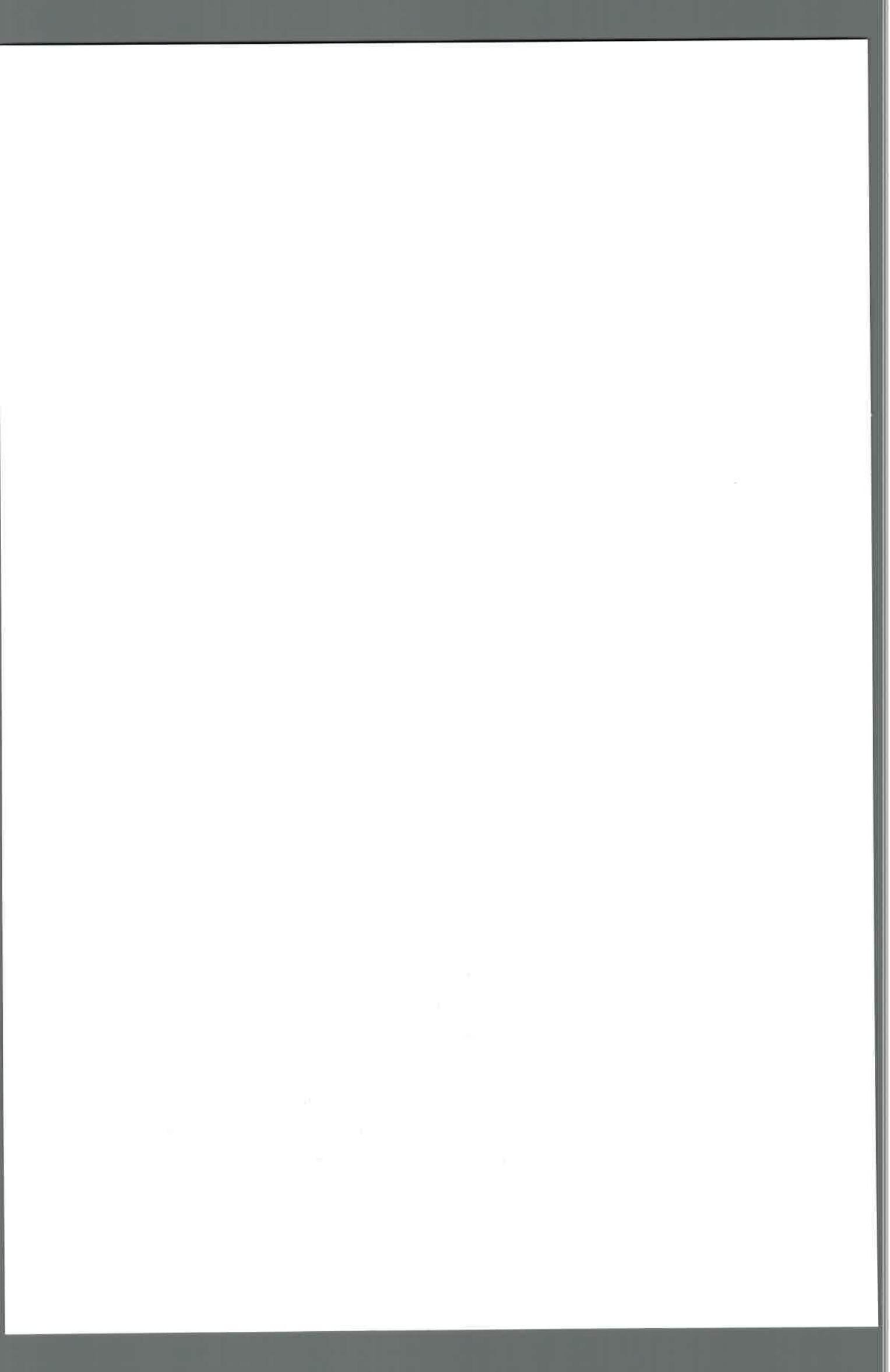
Hay varios aspectos que se pueden extraer de esta figura:

- 1) En el caso extremo en que el fundido no contenga Cl, la saturación en una fase fluida se dará cuando el fundido alcance la concentración máxima de H₂O que puede disolver a determinadas condiciones de presión y temperatura. En este caso, la concentración de H₂O en el fundido estará determinada por la intersección de la curva de solubilidad con el eje de las ordenadas (punto A, en la Fig. A3). En este punto, la fase volátil en equilibrio con el fundido es una sola, y su composición será constante a medida que avanza la cristalización del magma. Lo mismo sucede para el caso ideal en que el fundido silicático sea anhidro y sólo contenga Cl. En este escenario, el contenido de Cl de un fundido en equilibrio con una fase volátil, estará definido por la intersección de la curva de solubilidad en el eje de las abscisas (punto C de la Fig. A3). En este punto, el fundido disuelve la máxima concentración de Cl posible bajo esas condiciones de P, T y composición del fundido. La fase volátil en equilibrio con el fundido es una sola, y su composición se mantendrá constante durante el avance de la cristalización.
- 2) Para todos los casos intermedios, en que el fundido tenga concentraciones variables de H₂O y Cl, la concentración de Cl y H₂O en el fundido en equilibrio con una fase volátil estará definida por las curvas de solubilidad del sistema Cl-H₂O mostradas en la Fig. A3 (línea continua, condiciones supercríticas; línea discontinua, condiciones subcríticas). Lo primero que llama la atención de este gráfico, es la forma de la curva de solubilidad que muestra un fuerte cambio de pendiente para contenidos altos de Cl y H₂O en el fundido, indicando que la solubilidad del H₂O en un fundido desciende fuertemente cuando éste tiene altos contenidos de Cl (segmento sub-vertical de las curvas de la Fig. A3), mientras que cuando el fundido tiene bajos contenidos de Cl, la solubilidad del H₂O se ve poco afectada por variaciones en los contenidos de Cl. De la misma manera, la solubilidad del Cl en el fundido varía fuertemente con contenidos

altos de H₂O pero no con bajos (segmento sub-horizontal de las curvas de la Fig. A3). La región limitada por la fuerte curvatura de la curva de solubilidad (supercrítica) indica condiciones de fuerte dependencia mutua entre las solubilidades del Cl y del H₂O en el fundido.

- 3) En condiciones supercríticas la presencia de Cl disminuye la solubilidad del H₂O, y viceversa, haciendo que, a iguales condiciones de P y T, el fundido se sature en una fase volátil con contenidos menores de Cl y H₂O de los que se requerirían en condiciones en que el fundido contenga solo H₂O o solo Cl. Bajo estas condiciones la curva de solubilidad muestra los contenidos Cl y H₂O en un fundido que coexiste con una sola fase volátil en todas las posibles relaciones Cl/H₂O del sistema. La composición de la fase volátil puede evolucionar gradualmente desde un vapor acuoso de baja salinidad hasta un líquido hidrosalino, a medida que la relación Cl/H₂O del fundido se incrementa, o viceversa (flechas roja y azul).

- 4) Bajo condiciones subcríticas (línea de puntos), el fundido silicático puede estar en equilibrio con: a) una fase vapor (segmento horizontal de la curva), en cuyo caso las concentraciones de Cl en el fundido y en el vapor se incrementan con el avance de la cristalización mientras que la del H₂O en el fundido en equilibrio con un vapor se mantiene relativamente constante; b) con dos fases volátiles en forma simultánea (un vapor acuoso + un líquido hidrosalino, punto B en la Fig. A3); en este caso, que termodinámicamente es un punto invariante por la coexistencia de las dos fases volátiles, las concentraciones de Cl y de H₂O del fundido silicático son máximas, tanto para el Cl como para el H₂O, y bajo condiciones de P y T constantes, se mantienen constantes junto a las del vapor y del líquido hidrosalino a medida que el contenido de Cl de sistema aumenta por el avance de la cristalización. Bajo estas condiciones, lo que varía es la relación líquido hidrosalino/vapor que se está exsolviendo, que irá aumentando a medida que aumenta el contenido de Cl del sistema (o viceversa); y c) un líquido hidrosalino. En este caso, las solubilidades del Cl y del H₂O en el fundido son libres de variar a lo largo del segmento vertical de la curva de solubilidad,



en donde los contenidos de H₂O del fundido disminuyen drásticamente, mientras que los de cloro se incrementan ligeramente.

- 5) "a" y "c", en la Fig. A3, corresponden a composiciones iniciales de Cl y H₂O en fundidos pobres y ricos en Cl, respectivamente. Las flechas negras muestran cómo evolucionaría un fundido por cristalización fraccionada, en condiciones de subsaturación de volátiles (campo "sólo fundido", debajo de las curvas de solubilidad) para producir una fase vapor (punto b) o un líquido hidrosalino (punto d). La pendiente de estas flechas representa la relación Cl/H₂O del fundido respectivo. Por lo tanto, un fundido con baja relación Cl/H₂O tenderá a exsolver inicialmente una fase fluida rica en H₂O, en tanto que un fundido con alta relación Cl/H₂O tenderá a exsolver inicialmente una fase fluida rica en cloro. La línea de puntos roja indica la relación Cl/H₂O límite por encima de la cual, la fase volátil que se exsuelva será un líquido hidrosalino, y por debajo de la cual será un vapor rico en H₂O.

En resumen, la relación Cl/H₂O de un fundido controla el tipo de fase volátil que se exsolverá, en tanto que la abundancia inicial de tales elementos en el fundido (puntos a y c), controla la evolución del fundido antes de la saturación en una fase fluida, y por lo tanto controla el momento relativo en que se producirá la exsolución de una fase volátil, en relación al avance de la cristalización del magma (Webster 2004). Esto último se vería reflejado en la Fig. A3, en flechas con diferentes longitudes. Altos contenidos iniciales de Cl y H₂O, inducirán a la formación de una fase volátil más tempranamente (a un porcentaje menor de cristalización del fundido; las flechas serían más cortas), que aquellos con bajos contenidos.

- 6) La flecha azul indica el sentido de la evolución de la composición del fundido saturado a medida que avanza la cristalización. Por lo tanto, para un fundido en equilibrio con una sola fase volátil, a medida que avanza la cristalización, la relación Cl/H₂O en el fundido irá aumentando, en el caso de fundido pobres en Cl, y disminuirá en aquellos ricos en Cl.

Todo lo hasta aquí mencionado, entonces, indica no solo cómo variarán los contenidos de Cl y H₂O en un fundido bajo distintas condiciones, sino también, que es posible que un líquido hidrosalino se exsuelva directamente a partir de un fundido silicático, y no que éste pueda producirse únicamente mediante la desmezcla en dos fases inmiscibles (vapor+brine) a partir de un fluido supercrítico de composición variable. Como estas fases altamente salinas son consideradas importantes en el proceso de extracción de metales a partir de un fundido silicático, es relevante conocer qué factores pueden afectar su formación. En este sentido, la exsolución de un líquido hidrosalino está controlada predominantemente por las solubilidades del Cl y el H₂O en los fundidos silicáticos, las que a su vez dependen de la composición del fundido, y en menor medida por los cambios de presión y temperatura (Webster 2004).

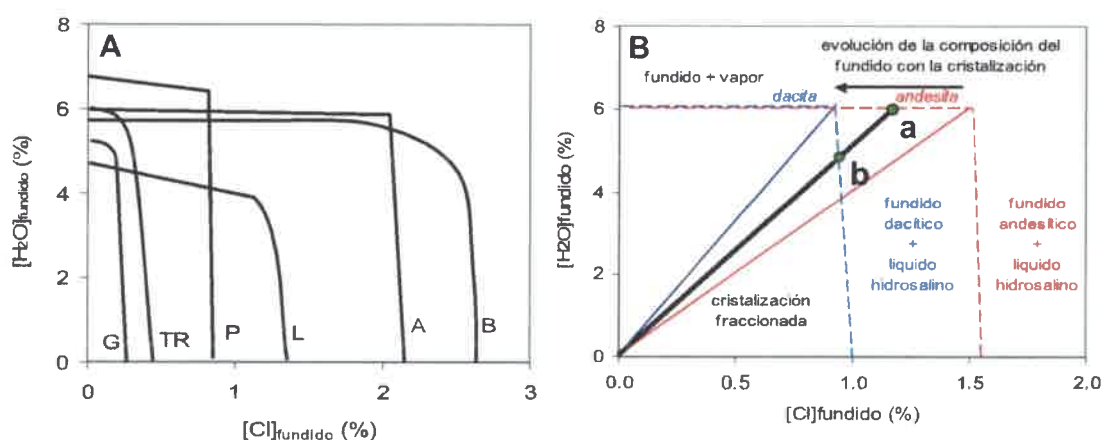


Fig. A4. Efecto de la composición en las curvas de solubilidad del sistema Cl-H₂O. A. Curvas de solubilidad de Cl y H₂O de granito (G), riolita con topacio (TR), fonolita (P), latita (L), andesita (A) y basalto (B) (modificado de Webster 2004). Nótese la baja diferencia en la solubilidad del H₂O en los fundidos de diversa composición y a bajos contenidos en Cl, mientras que la solubilidad del Cl, a bajos contenidos de H₂O, muestra diferencias significativas en función de la composición del fundido. B. Gráfico de valores de saturación de Cl en un fundido en equilibrio con un líquido hidrosalino, a 2Kb, calculados según Webster y De Vivo (2002) (líneas de puntos verticales, roja y azul, para andesitas y dacitas, respectivamente). Las líneas roja y azul continuas, indican el valor límite de la relación Cl/H₂O para saturar a un fundido andesítico y dácítico, respectivamente, en un líquido hidrosalino. La línea negra continua muestra la relación Cl/H₂O de un fundido andesítico hipotético, que a esta presión puede exsolver una fase vapor (punto a). La evolución química del fundido por cristalización fraccionada de andesita a dacita producirá, en respuesta al cambio composicional respectivo, una fuerte disminución de la solubilidad del Cl (línea de puntos azul, vertical), disminuyendo la concentración requerida para la exsolución de una fase hidrosalina, y favoreciendo por lo tanto su formación (punto b).

. *Efecto de la composición del fundido*: La Fig. A4 muestra las curvas de solubilidad del Cl y el H₂O, determinadas experimentalmente en fundidos que varían en composición desde basaltos hasta aplogranitos, a una presión constante de 2Kb, y temperaturas variables entre 800 y 1170°C. Se puede apreciar que la solubilidad del H₂O en los fundidos pobres en Cl varía solo marginalmente para el rango completo de composiciones mencionadas. Sin embargo, en el caso del Cl, su solubilidad en fundidos pobres en H₂O depende fuertemente de la composición del fundido; en particular, varía de manera directamente proporcional a los contenidos de Mg, Ca, Fe, Al, Na, K, y F, e inversamente proporcional a los contenidos de Si, Ti, y P (Webster y De Vivo 2002 y Webster et al. 2015; estos últimos autores disponen de una planilla Excel en el repositorio de datos). Esto explica, por lo tanto, el hecho que los fundidos basálticos tengan valores de saturación de Cl un orden de magnitud superior a los de los fundidos graníticos (2,8% en peso de Cl vs. 0,28% en peso, respectivamente). Esta fuerte dependencia de la solubilidad del Cl con la composición del fundido, tiene importantes consecuencias porque indica que la solubilidad del Cl irá disminuyendo a medida que el fundido evoluciona por cristalización fraccionada, intensificando el rol del Cl en el proceso de exsolución, y potenciando la probabilidad de que se exsuelva una fase hidrosalina (Figura A4B).

. *Efecto de la temperatura*: La temperatura también influye en el tipo de fase volátil que se exsuelve a partir de un fundido. En la Fig. A5, se muestran de manera esquemática las curvas de solubilidad de Cl y H₂O en un fundido silicático a diferentes temperaturas (T1 a T5, siendo T1 la mayor, y T5, la menor).

En condiciones isobáricas, la máxima temperatura corresponde a condiciones subcríticas, en las que el fundido está en equilibrio con dos fases volátiles (T1). Las demás curvas, representan condiciones supercríticas en las que el fundido está en equilibrio con una sola fase. Mientras mayor es la temperatura, las mezclas de Cl y H₂O correspondientes a la región de una sola fase se tornan cada vez menos ideales, lo que se manifiesta en una curvatura más pronunciada de las curvas de solubilidad, indicando que el sistema se encuentra más cercano al punto crítico del sistema NaCl-H₂O, y viceversa (Mathez y Webster 2005). A medida que la temperatura disminuye,

la región de las curvas de solubilidad correspondiente a altos contenidos mínimos de H₂O y de Cl en el fundido, se acerca progresivamente hacia el origen, disminuyendo los contenidos mínimos de Cl y H₂O que se requieren en fundidos ricos en Cl y H₂O para exsolver una fase volátil. Por lo tanto, en fundidos ricos en Cl y H₂O, la probabilidad de exsolver una fase volátil altamente salina será mayor, mientras menor sea la temperatura.

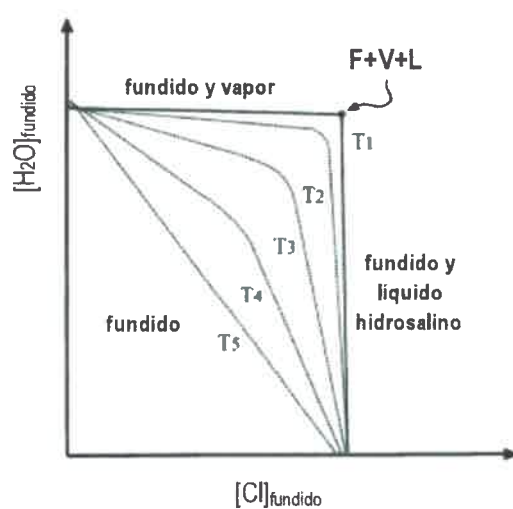


Fig. A5. Diagrama esquemático del efecto de la temperatura en las solubilidades de Cl y H₂O (modificado de Webster et al. 1999). T1 corresponde a la mayor temperatura y T5 a la menor. Nótese que a medida que la temperatura disminuye lo hacen también los contenidos mínimos de Cl y H₂O requeridos en un fundido rico para exsolver una fase volátil, favoreciendo la exsolución de una fase volátil a menores temperaturas.

. *Efecto de la presión:* Los trabajos experimentales realizados para determinar la solubilidad del Cl y H₂O en fundidos silicáticos a diferentes presiones indican que una disminución de presión (por ejemplo de 2Kb a 0,5 Kb), producirá un fuerte efecto en la solubilidad del H₂O, en tanto que la del Cl se verá marginalmente disminuida (figura A6). En consecuencia, un fundido con una relación Cl/H₂O tal que a 2Kb esté en condiciones de exsolver un líquido hidrosalino (punto "a" de la figura A6) a 0,5 Kb exsolverá una fase vapor (punto b). Es decir, para poder exsolver una fase hidrosalina a bajas presiones se requieren de mayores relaciones Cl/H₂O en el fundido; o dicho de otra manera, la probabilidad de exsolver una fase hidrosalina a partir de un fundido, es mayor, a mayor presión. Por otra parte, mientras mayor es la presión, mayor es también el coeficiente de partición del Cl entre la fase volátil y el fundido ($D_{Cl}^{vapor/fundido}$) (Shinohara 1994; Kilinc y Burnham 1972), por lo tanto, mientras mayor sea la presión

a la cual se comienza a exsolver una fase fluida rica en Cl, mayor será el contenido de cloro que pasa hacia la fase volátil, y por lo tanto al sistema hidrotermal.

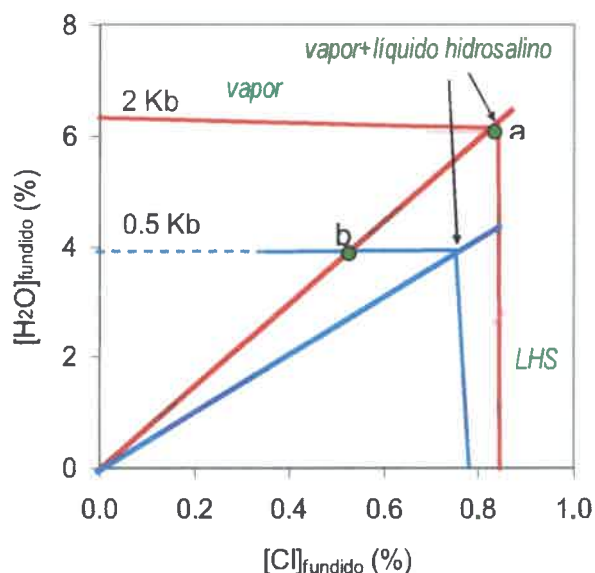


Fig. A6. Efecto de la presión en las curvas de solubilidad del sistema Cl-H₂O. Gráfico de concentraciones de Cl y H₂O en un fundido fonolítico saturado a dos presiones diferentes (0,5 Kb, curva azul; 2 Kb, curva roja), basado en Webster et al. 2003. Las líneas diagonales, roja y azul, delimitan las relaciones Cl/H₂O mínimas requeridas para saturar al fundido en una fase hidrosalina a 2Kb y 0,5 Kb, respectivamente. A menores presiones, se necesitan mayores relaciones Cl/H₂O para saturar al fundido en una fase hidrosalina, por lo tanto, la tendencia a exsolver una fase hidrosalina vs. un vapor, a partir de un fundido silicático rico en Cl, es mayor a mayor presión. Un magma con una dada relación Cl/H₂O podría exsolver una fase vapor a baja presión (0,5 Kb) y una hidrosalina a alta (2Kb)

Finalmente, un aspecto que puede afectar significativamente tanto el proceso de exsolución de una fase volátil como a la asociación de fases volátiles que se estabilizan, es la presencia de concentraciones elevadas de otros volátiles como por ejemplo el azufre. Desafortunadamente existe poca información experimental sobre sistemas mixtos ricos en H₂O, Cl y SO₂. Los resultados preliminares de trabajos experimentales realizados en fundidos fonolíticos y bajo condiciones oxidantes (Webster et al. 2004), indican que la adición de pequeñas cantidades de SO₃ (0,2-0,4% en peso) en un fundido fonolítico saturado en volátiles produce una disminución dramática de la solubilidad del Cl en éste, sugiriendo que la partición del Cl entre el fundido y la/s fase/s volátil/es varía en función del contenido de S del sistema. En consecuencia, la exsolución inicial de volátiles en un magma fonolítico con Cl y S generará fluidos acuosos fuertemente enriquecidos en Cl y S debido a que el contenido de Cl de esos fluidos será significativamente mayor que aquellos exsueitos a partir de magmas enriquecidos en

Handwritten text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is extremely faint and illegible.

Cl pero pobres en S (De Vivo et al. 2005).

En composiciones riodacíticas, más cercanas a las composiciones de los magmas vinculados a los pórfidos de Cu que los magmas fonolíticos, se ha observado experimentalmente (bajo condiciones de 2Kb, 850°C, fO_2 : NNO) que a bajas relaciones Cl/H₂O (<0.02) la adición de S afecta mínimamente la solubilidad del Cl, en tanto que su efecto es ligeramente mayor a mayores relaciones Cl/H₂O (Botcharnikov et al. 2003). Por el contrario, se observó que la solubilidad del S en el fundido se ve fuertemente incrementada (por un factor de 2 ó 3) con los primeros pequeños contenidos de Cl que se adicionan al sistema fundido-S-H₂O. La adición de mayores contenidos de Cl prácticamente no tienen efecto en la solubilidad del S sugiriendo, según estos autores, que el Cl y el S podrían formar complejos en el fundido y que el hecho de que la solubilidad de S se viera más afectada que la del Cl es debido a la menor proporción de S con respecto al Cl (1-2 órdenes de magnitud menor). Sin embargo, es posible que estas relaciones mutuas entre estos volátiles cambien cuando se realicen experimentos bajo condiciones de fugacidad de oxígeno mayores a las de este experimento (NNO) debido al efecto que puede tener la especiación del azufre en la solubilidad y partición de éste y otros elementos volátiles en los fundidos silicáticos.

Es importante destacar que si bien las concentraciones de Cl y H₂O necesarias para la exsolución de una fase volátil rica en Cl depende de los parámetros mencionados, no son geológicamente extremas o inusuales (Webster 1997a).

Anexo B: Metodología analítica

Las muestras fueron preparadas como cortes transparentes pulidos y fueron estudiadas con microscopio óptico para identificar, marcar y fotografiar granos de apatitas en diferentes posiciones texturales (inclusiones en distintos minerales formadores de roca y óxidos, y como microfenocristales y/o microlitos en la masa fundamental).

Posteriormente, los granos identificados fueron analizados mediante microsonda electrónica para establecer aspectos texturales y composicionales, y con LA-ICP-MS para determinar los contenidos de elementos traza en algunas apatitas.

B1. Análisis mediante microsonda electrónica (EPMA)

Para el trabajo textural y composicional (elementos mayoritarios y minoritarios) se utilizó la microsonda JEOL JXA-8600M, del Instituto GEA, Universidad de Concepción (Chile). Este instrumento está equipado con cinco espectrómetros de dispersión de longitud de onda y un espectrómetro dispersor de energía (EDS) Bruker modelo XFLASH 5010, con resolución de 123 eV para Mn, con una ventana de entrada ultrafina que permite la detección de elementos livianos.

Las texturas de los granos fueron registradas mediante el uso de imágenes de electrones retrodispersados. El estudio se realizó esencialmente en dos etapas. En la primera, el objetivo esencial fue encontrar un criterio que permitiera distinguir apatitas magmáticas inalteradas, de aquellas que pudieron haber sufrido algún tipo de modificación composicional con posterioridad a su formación. En la segunda etapa, el objetivo esencial fue caracterizar la composición de las apatitas magmáticas en términos de sus componentes volátiles.

Para la primera parte de este estudio, se seleccionó la muestra más fresca disponible.

Se analizaron nueve elementos minoritarios (Si, La, Ce, Fe, Mn, Mg, Sr, Na y S) junto a los mayoritarios (Ca, P, F y Cl) tanto en las apatitas magmáticas como en las metasomáticas. Especial cuidado se tuvo en evitar incorporar inclusiones en el área de análisis, seleccionando los sectores a analizar con el uso simultáneo de imágenes tomadas con microscopio óptico e imágenes de electrones retrodispersados.

Elemento	Línea	Cristal	Estándar	3- σ MDL*
Na	K α	TAP	Hornblende Kakanui, New Zealand USNM 143965	0.02
Si	K α	TAP	Fayalite, Rockport, Ma USNM 85276	0.02
F	K α	LDE1	Apatite, Durango MX USNM 104021	0.14
Fe	K α	LIF	Fayalite, Rockport, Ma USNM 85276	0.04
Mn	K α	LIF	Rhodonite, locality unknown, ASTIMEX Scientific Ltd.	0.04
Ca	K α	PET	Apatite, Durango MX USNM 104021	0.02
S	K α	PET	Anhydrite, Locality unkown ASTIMEX Scientific Ltd.	0.03
P	K α	PET	Apatite, Durango MX USNM 104021	0.03
Cl	K α	PET	Tugtupite, Locality unkown ASTIMEX Scientific Ltd.	0.01

Tabla B1. Condiciones y límites de detección para los análisis cuantitativos con microsonda electrónica. * MDL: mínimo límite de detección a 3σ por encima del ruido de fondo promedio; expresado en porcentaje en peso del óxido para todos los elementos excepto el Cl y el F que se expresan en porcentaje en peso del elemento. Las estándares USNM fueron donadas por el Instituto Smithsonian, USA.

Las condiciones analíticas empleadas en la cuantificación de los distintos elementos fueron: voltaje de aceleración de 15 kV, corriente del haz de electrones de 20nA, tiempos de conteo de 20/5 y 40/40 a 100/100 (peak/background) segundos, para los elementos mayoritarios y minoritarios respectivamente, de acuerdo con sus abundancias relativas. Los límites de detección para cada elemento figuran en la Tabla B1. Los análisis se efectuaron siguiendo el procedimiento sugerido por Piccoli y Candela (1994), realizando un barrido con magnificación 12000X (área explorada $\sim 10 \times 12\mu$) para reducir al máximo los efectos de difusión del F y del Na (Stormer et al. 1993). La interferencia entre la línea K α de 1er orden del F, de la línea K α de 3er orden de P, fue resuelta mediante el uso del analizador de altura de pulso (PHA). Se usaron estándares tanto naturales como sintéticos (Tabla B1). Para el cálculo de los porcentajes en peso de los óxidos de los distintos elementos, se aplicaron las

correcciones de matriz ZAF, por efectos de número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F). La fórmula química fue calculada asumiendo solo F, Cl y OH en la posición Z. Las proporciones atómicas se normalizaron en base a 10 cationes en el sitio M (Federico et al. 1994).

B2. LA ICPMS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

Los análisis de elementos traza en apatita fueron realizados en el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Laurentian University, en Sudbury, Canadá. El equipo ICP-MS utilizado fue un cuadrupolo Thermo XSeries 2 y el láser, un New Wave Nd: YAG de 213 nm.

B2.1. Procedimiento analítico

La ablación de la muestra se efectuó bajo una atmósfera de He que también sirvió como gas portador. El Ar se mezcló con el gas portador antes del ingreso al sistema de ICP. Los parámetros de ablación (principalmente fluencia y tamaño de los puntos) fue baja (4mJ) para evitar la ablación incontrolada y la espalación (fragmentación) de la muestra. El modo de análisis se ajustó al análisis de puntos (*one by one*). Los tamaños de los puntos se ajustaron en función del tamaño del grano mineral variando en su mayoría entre 17 y 24 μm . Cuando el tamaño de los granos lo permitía, se realizaron varios análisis en un mismo grano. La velocidad de ablación fue de 10Hz con el láser Nd:YAG de 213nm. El estándar externo utilizado para la calibración fue el vidrio NIST610 que tiene concentraciones en el rango de 400-500 ppm, para más de 40 elementos. Este estándar fue analizado, bajo las mismas condiciones experimentales que las muestras, al comienzo y al final de series de 10-15 mediciones en las muestras. El tiempo de análisis varió entre 45-60 segundos, considerando 25 segundos de adquisición de fondo y 20-25 segundos de tiempo de ablación.

Los elementos analizados fueron: Mg, Ca, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sb, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Pb, Th y U.

B2.2. Procesamiento de datos

La determinación de los valores absolutos de concentración requiere del uso de un elemento como estándar interno, cuya concentración es determinada mediante un método independiente. En este caso se utilizó el Ca como estándar interno. Su valor promedio fue determinado mediante microsonda electrónica, y corresponde a 39%.

La intensidad bruta de salida fue corregida por el ruido de fondo y todas las señales fueron procesadas usando el software 'Iolite' (Hellstrom et al. 2008). El procesamiento de datos incluyó la selección de una porción apropiada de la señal para la integración (Fig. B1). Iolite utiliza la ecuación fundamental para el cálculo de la concentración absoluta para análisis de LA-ICPMS dados por Longerich et al. (1996) y Heinrich et al. (2003). Las concentraciones de los elementos se expresan en ppm. Los límites de detección se calcularon como 3 veces la desviación estándar del fondo del blanco (gas en blanco, véase Longerich et al. 1996). Para los elementos con conteo de fondo de 0 no se indica ningún límite de detección, pero es probable que se encuentre en el intervalo de ppb.

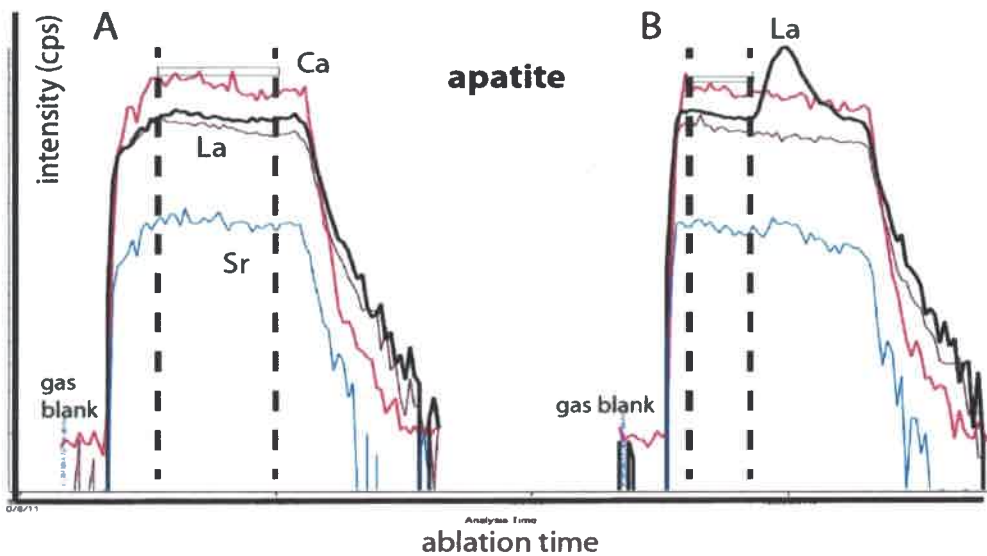


Fig. B1. Señales de LA-ICPMS que muestran la selección de áreas de integración (entre líneas discontinuas) para procesamiento de datos A) señal de apatita "limpia", B) señal de apatita con inclusión de LREE (rica en La, posiblemente monacita). El área de integración se elige, en consecuencia, para excluir la inclusión, lo que de otro modo resultaría en una concentración de LREE artificialmente elevada para una apatita.

Elemento	Límite de detección	Elemento	Límite de detección
Mg	0.58	La	0.02
P	143.2	Ce	0
Ca	574.3	Pr	0.011
V	0.555	Nd	0
Cr	2.724	Sm	0
Ni	2.282	Eu	0
Cu	1.355	Gd	0
Zn	0.963	Tb	0.003
As	14.47	Dy	0
Rb	0.258	Ho	0
Sr	0.032	Er	0
Y	0.01	Tm	0
Zr	0.018	Yb	0
Mo	0.647	Lu	0
Sb	0.116		

Tabla B2. Límites de detección con LA-ICPMS para los distintos elementos medidos en apatita. Los valores están expresados en ppm.

B2.3. Limitaciones

Aunque la ablación láser ofrece una buena resolución espacial, existe un compromiso entre elegir un pequeño tamaño de punto (resolución máxima) y la pérdida de sensibilidad asociada con tamaños de puntos más pequeños que se refleja en altos límites de detección. El peligro de usar un punto que es igual o ligeramente mayor que los granos a analizar es que el material circundante es ablacionado, contribuyendo así a la señal de ablación. En el 99% de los análisis los tamaños de los puntos fueron menores que los granos, evitando la ablación de cualquier material circundante. Sin embargo, también ocurrió que los granos eran muy finos y que el láser perforaba una fase mineral subyacente, lo que contribuía a la señal de ablación. Estos aspectos se abordaron inspeccionando cada señal para detectar posibles elementos que indican la incorporación de material huésped (por ejemplo, aumento de Si o Rb, indicativo de cuarzo o plagioclasa, respectivamente). En los casos en que se detectó material

huésped en la señal, se seleccionaron los límites de integración para excluir la contribución del material huésped (véase Fig. B1). Los análisis con ICPMS pueden sufrir interferencias de masa, dependiendo de las matrices de muestra. El uso de la ablación con láser produce un plasma seco y consecuentemente se minimizan las interferencias poliatómicas como OH. Además, la afinación del instrumento se optimizó para una baja producción de óxido mediante el control de la relación ThO^+/Th^+ .

Anexo C: Listado de muestras estudiadas

C1. Listado de muestras analizadas en La Huifa-La Negra

NOMBRE	UNIDAD	UBICACIÓN INICIO SONDAJE		
		UTM E	UTM N	
ES1-250	Pórfido dacítico	378035.00	6231325.00	
ES1-267	Pórfido dacítico grueso	378035.00	6231325.00	
ES1-282.4	Pórfido dacítico grueso	378035.00	6231325.00	
ES1-302.8	Pórfido dacítico	378035.00	6231325.00	
ES1-314	Pórfido dacítico	378035.00	6231325.00	
ES1-318	Pórfido dacítico	378035.00	6231325.00	
ES1-331	Pórfido andesítico	378035.00	6231325.00	
ES1-369	Pórfido andesítico	378035.00	6231325.00	
ES1-396	Pórfido dacítico	378035.00	6231325.00	
LHES1-243	Pórfido dacítico	378035.00	6231325.00	
LHES1-344.5	Pórfido dacítico	378035.00	6231325.00	
LHES1-364	Pórfido dacítico	378035.00	6231325.00	
LHES147-119.5	Pórfido dacítico	379182.00	6230296.00	
LHES147-122.75	Pórfido dacítico	379182.00	6230296.00	
LHES147-68.17	Pórfido dacítico	379182.00	6230296.00	
LHES147-72	Pórfido dacítico	379182.00	6230296.00	
LHES149-101.5	Pórfido dacítico	378395.00	6229762.00	
LHES149-743	Pórfido dacítico	378395.00	6229762.00	
LHES151-711.3	Pórfido monzonítico?	379143.00	6230111.00	
LHES23-234.6	Pórfido dacítico	377581.00	6230528.00	
LHES6-50.5	Pórfido dacítico	377239.00	6230444.00	
LHN10A1	Pórfido dacítico	378129.53	6231233.16	muestra de superficie
LHN11	Pórfido dacítico	377142.49	6230250.43	muestra de superficie

Tabla C1. Listado de muestras analizadas en La Huifa-La Negra.

C2. Listado de muestras analizadas en El Teniente

NOMBRE	UNIDAD	UBICACIÓN	
		WGS84-Longitud	WGS84-Latitud
ET1068-2565f	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1068-2639f	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1125-280	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1326 267-270	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1326 267-270,5	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1514-218m	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1525-30	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1561-136,5	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1716 563-566	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1943-215	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1943-273-276	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1943-637-640.5	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°
ET1943-671B	Pórfido Teniente	-70.352561°	-34.085502°

Tabla C2. Listado de muestras analizadas en El Teniente, correspondientes al Pórfido Teniente.

C3. Listado de muestras analizadas en Río Blanco

NOMBRE	UNIDAD	EDAD*	UBICACIÓN INICIO SONDAJE		
			UTM E	UTM N	
AN-D170/63.53	GDRB	11.96 Ma	383389.53	6334834.88	
AN-D173/12.5	GDRB	11.96 Ma	381299.43	6334393.68	
AN-D174/203.05	GDRB	11.96 Ma	381030.93	6334373.66	
GDRB1A	GDRB	11.96 Ma	383277.00	6334688.62	muestra de superficie
GDRB1B	GDRB	11.96 Ma	383259.00	6334682.34	muestra de superficie
AN-143/252	GDCC	8.4 Ma	383571.83	6329592.25	
AN-702/271	GDCC	8.4 Ma	383059.92	6331254.83	
AN-D16/359.85	DIOR	8.16 Ma	383399.52	6330823.75	
AN-D176/488	DIOR	8.16 Ma	383265.72	6331514.01	
AN-617/486.85	PQM	6.32 Ma	382741.94	6332027.79	
AN-344/72.04	PQM	6.32 Ma	382130.69	6332388.60	
AN-673/249.89	PF	5.84 Ma	383061.91	6331186.96	
AN-737/65	PF	5.84 Ma	383032.93	6331512.30	
AN-D85/438.16	PF	5.84 Ma	383101.56	6331619.60	
AN-D148 / 477.89	PDL	5.23 Ma	382546.28	6331386.19	
AN-375 / 198.7	PDL	5.23 Ma	382330.24	6331789.41	
AN-375 / 246.1	PDL	5.23 Ma	382330.24	6331789.41	
AN-616 / 186.97	PDL	5.23 Ma	382544.11	6331720.17	
AN-746 / 337.57	PDL	5.23 Ma	383023.42	6331644.04	
AN-746 / 344.15	PDL	5.23 Ma	383023.42	6331644.04	

Tabla C3. Listado de muestras analizadas en Río Blanco. GDRB: Granodiorita Río Blanco; GDCC: Granodiorita Cascada; DIO: diorita; PQM: Pórfido Qz-Monzonítico; PF: Pórfido Feldespático; PDL: Pórfido Don Luis. * Edades según Deckart et al. 2005.

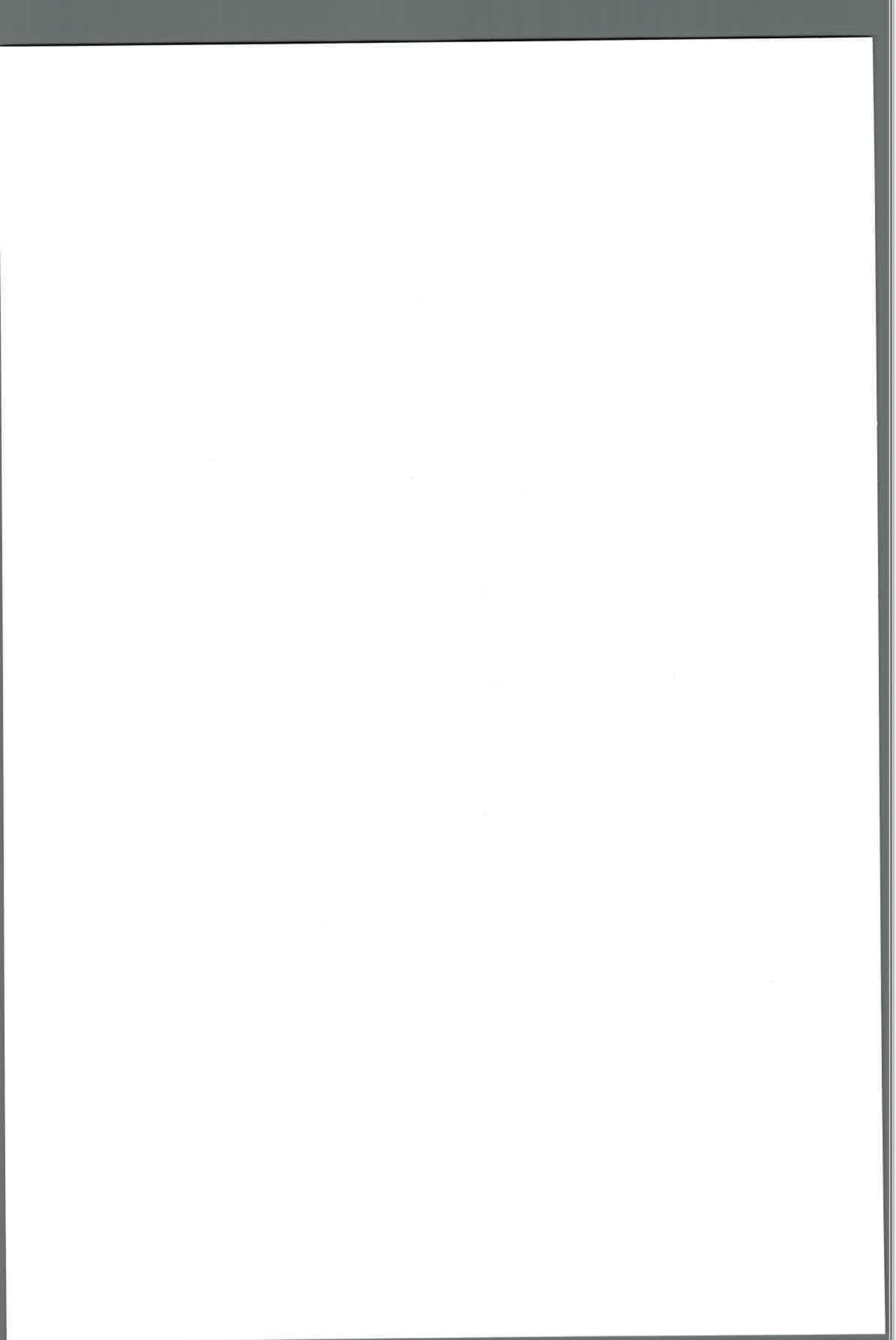
Anexo D:

Análisis de volátiles en apatitas magmáticas

Las siguientes tablas corresponden a los análisis de volátiles realizados en apatitas magmáticas de los tres depósitos estudiados. XFap es la fracción molar de fluorapatita en apatita, calculada según: $XFap = CFap/3,767$, donde CFap es la concentración de F medida en la apatita en porcentaje en peso; XClAp es la fracción molar de cloroapatita en apatita, calculada según: $XClAp = CClAp/6,809$, donde CClAp es la concentración de Cl medida en la apatita en porcentaje en peso; y XOHAp es la fracción molar de hidroxapatita en apatita, calculada según: $XOHAp = 1 - XFap - XClAp$. Este recálculo implica asumir que el sitio de los halógenos en la apatita es llenado sólo por F, Cl y OH (Piccoli y Candela, 1994).

D1. Análisis de volátiles en apatitas magmáticas de La Huifa-La Negra

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
1	LHN-10A(1)	en opaco	0.31	2.75	1.04	0.039	0.322	0.403	0.275
2	LHN-10A(10)	en pasta	0.20	2.10	1.44	0.026	0.310	0.309	0.382
3	LHN-10A(10)	en pasta	0.21	2.34	1.45	0.027	0.272	0.344	0.384
4	LHN-10A(13)	en Pl	0.23	2.33	1.55	0.030	0.246	0.342	0.412
5	LHN-10A(13)	en Pl	0.27	2.40	1.70	0.035	0.197	0.352	0.451
6	LHN-10A(14)	en Pl	0.25	1.81	1.56	0.031	0.320	0.266	0.414
7	LHN-10A(17)	en Pl	0.19	1.77	1.61	0.023	0.314	0.260	0.426
8	LHN-10A(19)	en opaco	0.22	2.56	1.20	0.028	0.305	0.377	0.318
9	LHN-10A(2)	en Pl	0.22	1.97	1.45	0.027	0.326	0.289	0.385
10	LHN-10A(24)	en Pl	0.16	2.77	1.27	0.020	0.257	0.407	0.336
11	LHN-10A(5)	en Pl	0.18	1.82	1.29	0.023	0.391	0.267	0.342
12	LHN-10A(6)	microfenox	0.16	2.65	1.29	0.020	0.270	0.389	0.342
13	LHN-10A(6)	microfenox	0.19	2.66	1.32	0.024	0.259	0.390	0.351
14	LHN-10A(6)	microfenox	0.20	2.53	1.25	0.026	0.298	0.371	0.331
15	LHN-10A(6)	microfenox	0.22	2.63	1.39	0.028	0.246	0.386	0.368
16	LHN-10A(6)	microfenox	0.22	2.64	1.35	0.028	0.255	0.388	0.357
17	LHN-10A(7)	en Pl	0.16	1.84	1.50	0.020	0.331	0.271	0.398
18	LHN-10A(7)	en Pl	0.25	1.82	1.65	0.031	0.296	0.268	0.437
19	LHN-10A(8)	en Pl	0.18	2.05	1.53	0.023	0.293	0.301	0.406
20	LHN-10A(8)	en Pl	0.20	2.28	1.56	0.026	0.251	0.335	0.414
21	LHN-10A(9)	microfenox	0.09	2.49	1.17	0.012	0.325	0.366	0.309
22	LHN-10A(9)	microfenox	0.17	2.53	1.18	0.021	0.315	0.371	0.314
23	LHN10A1(1)-1m	en Fe-Mg	0.37	2.50	1.23	0.047	0.307	0.366	0.326
24	LHN10A1(12)	en pasta	0.27	2.53	1.43	0.034	0.248	0.371	0.381
25	LHN10A1(14)-1	en opaco	0.32	2.65	1.27	0.040	0.276	0.389	0.336
26	LHN10A1(14)-2	en opaco	0.22	2.55	1.14	0.028	0.323	0.375	0.303
27	LHN10A1(14)-3	en opaco	0.24	2.30	1.23	0.030	0.336	0.338	0.326
28	LHN10A1(14)-4	en opaco	0.23	2.20	1.31	0.029	0.330	0.323	0.347
29	LHN10A1(19)m	Fenox de Ap	0.22	2.56	1.20	0.028	0.305	0.377	0.318
30	LHN10A1(2)m	en Pl	0.22	1.97	1.45	0.027	0.326	0.289	0.385
31	LHN10A1(22)-1 m	en Fe-Mg	0.22	2.60	1.38	0.028	0.251	0.382	0.367
32	LHN10A1(22)-2 m	en Fe-Mg	0.17	1.59	2.26	0.022	0.168	0.233	0.599
33	LHN10A1(24)-1m	en Fe-Mg	0.35	2.52	1.31	0.044	0.282	0.370	0.349
34	LHN10A1(26)-1m	en Fe-Mg	0.34	2.11	1.62	0.043	0.260	0.309	0.430
35	LHN10A1(26)-2m	en Fe-Mg	0.27	1.93	1.61	0.035	0.290	0.284	0.427
36	LHN10A1(26)-3m	en Fe-Mg	0.24	2.56	1.46	0.030	0.237	0.376	0.388
37	LHN10A1(5)-1	en Pl	0.23	2.30	1.49	0.030	0.266	0.337	0.397
38	LHN10A1(5)-1m	en Pl	0.22	1.68	1.37	0.027	0.389	0.247	0.364
39	LHN10A1(5)-2	en Pl	0.26	2.33	1.50	0.033	0.261	0.342	0.397
40	LHN10A1(7)	en Pl	0.20	2.56	1.15	0.025	0.321	0.375	0.304
41	LHN10A1(8)-1	en Pl	0.23	2.31	1.39	0.029	0.292	0.339	0.369
42	LHN10A1(8)-2	en Pl	0.21	2.34	1.40	0.027	0.284	0.344	0.372
43	LHN10A1(9)	en pasta	0.23	2.37	1.58	0.030	0.233	0.348	0.418
44	LNH-10A(5)	en Pl	0.22	1.68	1.37	0.027	0.389	0.247	0.364



ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
45	LHN11 (1)	en Pl	0.34	1.82	1.43	0.043	0.354	0.267	0.379
46	LHN11 (10)	en Pl	0.35	1.60	1.45	0.045	0.380	0.234	0.386
47	LHN11 (11)-1	en pasta	0.12	1.69	1.70	0.016	0.299	0.249	0.452
48	LHN11 (2a)	en Pl	0.63	1.43	1.72	0.080	0.335	0.210	0.455
49	LHN11 (2b)	en pasta	0.14	1.98	1.34	0.017	0.355	0.290	0.355
50	LHN11 (2c)	en pasta	0.10	1.65	1.44	0.013	0.375	0.242	0.382
51	LHN11 (3)-1	en Pl	0.34	3.77	0.74	0.044	0.249	0.554	0.197
52	LHN11 (4)-1	en pasta	0.11	1.72	1.54	0.014	0.338	0.252	0.410
53	LHN11 (5a)	en Pl	0.31	1.71	1.34	0.039	0.393	0.252	0.355
54	LHN11 (5b)	en Pl	0.30	1.58	1.40	0.038	0.395	0.232	0.373
55	LHN11 (6)	en pasta	0.13	1.73	1.75	0.016	0.282	0.254	0.464
56	LHN11 (7)-1	en pasta	0.17	2.75	0.79	0.022	0.388	0.404	0.208
57	LHN11 (8a)-1	en opaco	0.47	3.56	0.58	0.060	0.324	0.523	0.153
58	LHN11 (8b)	en opaco	0.26	3.43	0.72	0.034	0.306	0.504	0.190
59	LHN11 (8c)	en opaco	0.27	3.31	0.80	0.034	0.303	0.486	0.211
60	LHN11 (8d)	en opaco	0.35	1.78	1.01	0.045	0.470	0.261	0.269
61	LHN-11(1)	en pasta	0.13	1.47	1.93	0.017	0.272	0.216	0.512
62	LHN-11(13)	microfenox	0.15	2.69	1.18	0.019	0.292	0.395	0.313
63	LHN-11(13)	en opacos	0.29	3.94	0.81	0.038	0.207	0.579	0.215
64	LHN-11(13)	en opacos	0.32	3.78	0.86	0.042	0.217	0.555	0.228
65	LHN-11(13)	en opacos	0.34	3.67	0.92	0.044	0.218	0.539	0.243
66	LHN-11(13)	en opacos	0.54	4.52	0.61	0.069	0.175	0.664	0.162
67	LHN-11(14)	microfenox	0.13	2.06	1.35	0.017	0.338	0.302	0.360
68	LHN-11(15)	en Pl	0.46	1.84	1.54	0.059	0.320	0.270	0.410
69	LHN-11(15)	en Pl	0.98	1.99	1.42	0.125	0.331	0.293	0.376
70	LHN-11(18)	en Pl	0.44	1.83	1.41	0.057	0.358	0.269	0.373
71	LHN-11(18)	en Pl	0.58	1.93	1.48	0.075	0.322	0.284	0.394
72	LHN-11(18)	en Pl	0.82	1.96	1.40	0.105	0.340	0.288	0.372
73	LHN-11(19)	en pasta	0.10	1.41	1.91	0.012	0.287	0.206	0.507
74	LHN-11(2)	en Pl	0.53	1.82	1.54	0.069	0.323	0.268	0.409
75	LHN-11(22)	en Pl	0.29	2.04	1.43	0.038	0.323	0.299	0.378
76	LHN-11(22)	en Pl	0.35	1.86	1.40	0.045	0.356	0.274	0.370
77	LHN-11(23)	en opacos	0.32	2.40	1.43	0.042	0.267	0.353	0.380
78	LHN-11(25)	microfenox	0.11	2.18	1.55	0.014	0.268	0.321	0.412
79	LHN-11(26)	microfenox	0.16	2.35	1.31	0.021	0.308	0.345	0.347
80	LHN-11(27)	en Pl	0.57	2.67	1.42	0.074	0.231	0.392	0.377
81	LHN-11(3)	en Pl	0.46	2.15	1.59	0.060	0.263	0.316	0.421
82	LHN-11(6)	en Pl	0.32	1.89	1.69	0.042	0.275	0.277	0.448
83	LHN-11(6)	en Pl	0.38	1.67	1.57	0.049	0.339	0.246	0.415
84	LHN-11(9)	en Pl	0.35	4.46	0.77	0.045	0.140	0.655	0.205
85	LHES1-243 (1)-1	en pasta	0.03	0.48	2.53	0.004	0.257	0.071	0.672
86	LHES1-243 (1)-2	en pasta	0.04	0.50	2.60	0.005	0.236	0.073	0.691
87	LHES1-243 (1)-3	en pasta	0.03	0.50	2.80	0.004	0.183	0.074	0.743
88	LHES1-243 (3)-1	en pasta	0.04	0.82	2.61	0.006	0.187	0.121	0.692
89	LHES1-243 (4)-1	con opaco	0.02	0.38	2.76	0.003	0.213	0.056	0.732
90	LHES1-243 (4)-2	con opaco	0.01	0.45	2.92	0.002	0.160	0.065	0.774
91	LHES1-243 (4)-3	con opaco	0.02	0.45	2.58	0.003	0.249	0.066	0.685
92	LHES1-243 (5)	en Pl	0.19	2.10	1.66	0.024	0.251	0.309	0.440
93	ES-1 250(1)	en Pl	0.24	1.69	1.82	0.031	0.268	0.249	0.483
94	ES-1 250(11)	en opaco	0.11	1.54	1.86	0.014	0.281	0.226	0.493
95	ES-1 250(11)	en opaco	0.13	1.12	2.10	0.017	0.279	0.165	0.556
96	ES-1 250(11)	en opaco	0.16	1.45	2.07	0.020	0.237	0.213	0.550

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
97	ES-1 250(11)	en opaco	0.20	1.61	1.76	0.026	0.296	0.237	0.467
98	ES-1 250(12)	en Pl	0.09	1.27	2.22	0.012	0.224	0.187	0.589
99	ES-1 250(12)	en Pl	0.20	1.63	1.55	0.026	0.348	0.240	0.412
100	ES-1 250(12)	en Pl	0.25	2.26	1.46	0.032	0.280	0.332	0.388
101	ES-1 250(12)	en Pl	0.27	2.02	1.60	0.035	0.278	0.296	0.426
102	ES-1 250(12)	en Pl	0.28	1.59	1.59	0.037	0.344	0.234	0.422
103	ES-1 250(12)	en Pl	0.29	2.24	1.31	0.037	0.323	0.329	0.348
104	ES-1 250(14)	en Pl	0.12	2.01	1.63	0.016	0.273	0.295	0.432
105	ES-1 250(14)	en Pl	0.47	2.34	1.46	0.061	0.267	0.344	0.388
106	ES-1 250(15)	microfenox	0.03	0.49	2.25	0.004	0.331	0.072	0.597
107	ES-1 250(16)	en pasta	0.04	0.69	2.31	0.005	0.285	0.101	0.614
108	ES-1 250(16)	microfenox	0.07	0.63	2.05	0.009	0.362	0.093	0.545
109	ES-1 250(17)	en opaco	0.14	1.43	1.80	0.018	0.312	0.210	0.479
110	ES-1 250(17)	en Pl	0.16	1.46	1.82	0.021	0.302	0.215	0.483
111	ES-1 250(17)	en opaco	0.21	1.16	1.87	0.027	0.333	0.170	0.497
112	ES-1 250(17)	en opaco	0.22	1.74	1.52	0.028	0.340	0.256	0.404
113	ES-1 250(17)	en Pl	0.25	1.83	1.81	0.032	0.249	0.269	0.482
114	ES-1 250(17)	en Pl	0.26	1.83	1.94	0.034	0.217	0.269	0.514
115	ES-1 250(17)	en Pl	0.30	1.78	2.30	0.038	0.128	0.262	0.610
116	ES-1 250(18)	en Pl	0.17	2.14	1.46	0.022	0.299	0.315	0.387
117	ES-1 250(19)	en Pl	0.16	1.32	1.96	0.021	0.286	0.193	0.521
118	ES-1 250(21)	en Pl	0.26	1.97	1.65	0.034	0.273	0.289	0.438
119	ES-1 250(22)	en opaco	0.20	2.92	1.16	0.026	0.263	0.429	0.307
120	ES-1 250(24)	microfenox	0.03	0.62	2.12	0.004	0.347	0.091	0.562
121	ES-1 250(26)	en Pl	0.04	1.19	1.88	0.005	0.326	0.175	0.499
122	ES-1 250(26)	en Pl	0.05	1.19	1.80	0.007	0.348	0.175	0.477
123	ES-1 250(26)	en Pl	0.20	2.11	1.60	0.026	0.267	0.310	0.423
124	ES-1 250(26)	en Pl	0.20	2.36	1.53	0.026	0.247	0.347	0.406
125	ES-1 250(26)	en Pl	0.21	2.02	1.79	0.027	0.229	0.296	0.474
126	ES-1 250(26)	en Pl	0.31	2.43	1.30	0.040	0.299	0.356	0.344
127	ES-1 250(27)	microfenox	<ld.	0.55	2.28	0.001	0.313	0.081	0.606
128	ES-1 250(28)	microfenox	0.02	0.88	1.83	0.002	0.385	0.129	0.485
129	ES-1 250(3)	en Pl	0.34	2.67	1.42	0.044	0.230	0.392	0.378
130	ES-1 250(4)	microfenox	0.06	1.06	2.28	0.008	0.239	0.155	0.605
131	ES-1 250(5)	en pasta	0.16	0.97	2.31	0.020	0.244	0.142	0.614
132	ES-1 250(7)	en Pl	0.20	2.16	1.71	0.025	0.229	0.317	0.454
133	ES-1 250(7)	en Pl	0.23	2.14	1.41	0.030	0.313	0.314	0.374
134	ES-1 250(7)	en Pl	0.25	2.35	1.69	0.032	0.205	0.346	0.449
135	ES-1 250(7)	en Pl	0.26	2.14	1.38	0.034	0.320	0.314	0.366
136	ES-1 250(7)	en Pl	0.30	2.42	1.55	0.039	0.232	0.356	0.413
137	ES-1 250(8)	microfenox	0.06	1.03	2.06	0.008	0.303	0.151	0.546
138	ES-1 250(8)	microfenox	0.20	1.56	1.79	0.026	0.296	0.229	0.475
139	ES-1 250(8)	microfenox	<ld.	0.42	2.25	0.002	0.340	0.062	0.597
140	ES1-250 (1)-1	en Pl	0.32	2.59	1.32	0.041	0.269	0.381	0.350
141	ES1-250 (1)-2	en pasta	0.08	1.39	1.70	0.010	0.344	0.204	0.452
142	ES1-250 (10)	en Pl	0.04	0.75	2.17	0.005	0.315	0.110	0.575
143	ES1-250 (2)-1	en Pl	0.27	2.37	1.25	0.034	0.321	0.347	0.332
144	ES1-250 (2)-2	en Pl	0.23	1.83	1.49	0.029	0.335	0.269	0.397
145	ES1-250 (4)-1	en pasta	0.25	1.59	1.74	0.032	0.303	0.234	0.463
146	ES1-250 (4)-3	en opaco	0.28	1.31	1.87	0.035	0.310	0.193	0.498
147	ES1-250 (5)	en Pl	0.08	1.80	1.52	0.010	0.333	0.264	0.403
148	ES1-250 (7)-1	en Pl	0.24	2.51	1.31	0.031	0.283	0.369	0.347

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{AP}	X _{Cl} ^{AP}	X _F ^{AP}
			% en peso			Proporciones atómicas			
149	ES1-250 (7)-2	en Pl	0.31	1.72	1.59	0.040	0.325	0.253	0.422
150	ES1-250 (9)-1	en opaco	0.18	3.02	0.83	0.023	0.337	0.444	0.220
151	ES1-250 (9)-2	en opaco	0.13	0.73	2.09	0.016	0.339	0.107	0.554
152	ES1-250 (9)-3	en opaco	0.16	0.74	2.41	0.020	0.252	0.108	0.639
153	ES1-282.4 (1)-1	en pasta	0.15	1.80	1.50	0.019	0.338	0.265	0.397
154	ES1-282.4 (2)	en Pl	0.43	2.30	1.49	0.054	0.268	0.337	0.394
155	ES1-282.4 (3)-2	en Qz	0.19	2.11	1.39	0.024	0.321	0.309	0.370
156	ES1-282.4 (3)-3	en pasta	0.17	1.39	2.13	0.021	0.230	0.204	0.566
157	ES1-282.4 (3)-4	en pasta	0.20	1.06	2.29	0.025	0.236	0.155	0.608
158	ES1-282.4 (4)-1	en pasta	0.17	1.01	2.19	0.021	0.270	0.148	0.581
159	ES1-282.4 (5)	en Pl	0.29	2.26	1.46	0.037	0.281	0.332	0.387
160	ES1-282.4 (6)-1	en Pl	0.30	1.39	2.04	0.039	0.254	0.204	0.542
161	ES1-282.4 (6)-2	en Pl	0.36	1.60	1.90	0.046	0.261	0.235	0.504
162	ES1-282.4 (6)-3	en Pl	0.07	0.40	2.61	0.009	0.249	0.059	0.692
163	ES1-282.4 (7)-1	en pasta	0.14	1.12	2.12	0.017	0.273	0.165	0.562
164	ES1-282.4 (8)-2	en Pl	0.18	0.83	2.29	0.023	0.269	0.122	0.608
165	ES1-282.4 (9)	en Pl	0.22	1.63	1.78	0.028	0.289	0.239	0.472
166	ES1-282.4 (10)-1	en pasta	0.18	1.12	2.07	0.023	0.287	0.165	0.548
167	ES1-282.4 (10)-3	en pasta	0.17	1.47	2.07	0.021	0.236	0.215	0.549
168	ES1-302.8 (1)-1	en Pl	0.26	1.85	1.70	0.033	0.276	0.272	0.452
169	ES1-302.8 (1)-2	en pasta	0.03	0.72	2.29	0.003	0.286	0.106	0.608
170	ES1-302.8 (1)-3	en pasta	0.03	0.77	2.34	0.003	0.265	0.113	0.622
171	ES1-302.8 (2)-1	en pasta	0.11	1.06	2.17	0.013	0.269	0.156	0.575
172	ES1-302.8 (3)-1	en Qz	0.20	2.21	1.24	0.025	0.347	0.325	0.328
173	ES1-302.8 (4)-1	en Pl	0.16	1.95	1.44	0.020	0.332	0.286	0.382
174	ES1-302.8 (4)-2	en Pl	0.06	0.96	1.90	0.007	0.354	0.141	0.505
175	ES1-302.8 (5)	en Pl	0.18	1.53	1.83	0.023	0.289	0.225	0.486
176	ES1-302.8 (6)	en Pl	0.20	2.17	1.25	0.025	0.349	0.319	0.332
177	ES1-302.8 (7)-1	en Pl	0.14	1.84	1.40	0.018	0.358	0.270	0.372
178	ES1-302.8 (8)	en pasta	0.05	1.19	2.26	0.006	0.226	0.175	0.599
179	ES1-302.8 (9)	en Qz	0.19	1.68	1.52	0.025	0.349	0.247	0.404
180	ES1-302.8 (11)-1	en pasta	0.06	0.90	2.05	0.007	0.323	0.133	0.545
181	ES1-302.8 (12)-1	en pasta	0.26	1.80	1.53	0.033	0.329	0.265	0.406
182	ES1-314 (1)	en Pl	0.05	0.83	2.49	0.006	0.218	0.121	0.661
183	ES1-314 (2)	en Pl	0.02	0.70	2.33	0.003	0.279	0.103	0.618
184	ES1-314(1)	en Pl	0.27	1.22	2.08	0.035	0.269	0.179	0.552
185	ES1-314(1)	en Pl	0.17	1.18	2.32	0.022	0.210	0.173	0.617
186	ES1-314(11)	en Pl	0.06	3.33	1.20	0.008	0.194	0.489	0.317
187	ES1-314(11)	en Pl	0.27	2.45	1.45	0.034	0.254	0.360	0.386
188	ES1-314(11)	en Pl	0.17	1.83	1.78	0.022	0.258	0.268	0.473
189	ES1-314(11)	en Pl	0.22	0.91	2.55	0.028	0.190	0.133	0.677
190	ES1-314(11)	en Pl	0.02	0.55	2.40	0.003	0.283	0.081	0.636
191	ES1-314(12)	en Pl	0.20	0.98	2.24	0.026	0.260	0.145	0.595
192	ES1-314(15)-1	microfenox	0.11	0.61	2.76	0.014	0.177	0.090	0.734
193	ES1-314(15)-2	microfenox	0.08	0.69	2.75	0.010	0.167	0.102	0.731
194	ES1-314(3)	microfenox	0.04	0.84	3.18	0.006	0.032	0.124	0.844
195	ES1-314(5)	en Pl	0.18	1.12	1.67	0.024	0.392	0.164	0.444
196	ES1-314(5)	en Pl	0.06	0.55	2.60	0.007	0.228	0.081	0.691
197	ES1-314(5)	en Pl	0.13	0.46	2.76	0.017	0.199	0.067	0.733

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
198	ES1-314(5)	en Pl	0.05	0.45	2.57	0.006	0.253	0.066	0.681
199	ES1-314(8)-1	microfenox	0.02	0.45	2.72	0.003	0.211	0.066	0.723
200	ES1-314(8)-2	microfenox	0.05	0.42	2.63	0.007	0.241	0.062	0.697
201	ES1-314(8)-3	microfenox	0.03	0.59	2.60	0.004	0.224	0.086	0.690
202	ES1-314(9a)	en Pl	0.02	0.42	2.38	0.003	0.308	0.061	0.631
203	ES1-314(9b)	en Pl	0.03	0.29	3.47	0.004	0.037	0.042	0.921
204	ES1-318 (1)-1	en pasta	0.25	1.04	2.07	0.032	0.300	0.152	0.548
205	ES1-318 (3)	en pasta	0.19	0.89	2.17	0.024	0.293	0.130	0.577
206	ES1-318 (4)	en Pl	0.08	1.00	2.20	0.010	0.269	0.147	0.584
207	ES1-318 (6)-1	en pasta	0.15	1.18	1.84	0.019	0.339	0.173	0.488
208	ES1-318 (7)	en Pl	0.24	0.90	2.48	0.030	0.208	0.132	0.660
209	ES1-318 (8)	en pasta	0.07	1.08	2.37	0.008	0.213	0.159	0.628
210	ES1-318 (9)	en Pl	0.23	1.39	1.87	0.029	0.300	0.205	0.496
211	ES1-318 (10)-1	en Pl	0.26	1.68	1.88	0.033	0.253	0.247	0.500
212	ES1-318 (10)-2	en Pl	0.08	1.20	2.24	0.010	0.229	0.177	0.595
213	ES1-331 (1)-1	en Pl	0.77	1.89	1.89	0.097	0.222	0.277	0.501
214	ES1-331 (3)	en Pl	0.29	0.84	2.85	0.038	0.120	0.123	0.757
215	ES1-331 (6)-1	en pasta	0.30	0.71	2.99	0.038	0.102	0.105	0.793
216	LHES1-344.5 (1)	en pasta	0.10	1.02	1.90	0.013	0.345	0.150	0.505
217	LHES1-344.5 (2)	en Pl	0.19	1.90	1.79	0.024	0.246	0.278	0.475
218	LHES1-344.5 (3)	en Pl	0.32	2.46	1.47	0.041	0.248	0.361	0.391
219	LHES1-344.5 (5)	en Pl	0.25	2.22	1.54	0.032	0.264	0.326	0.409
220	LHES1-344.5 (6)	en Pl	0.30	2.99	1.21	0.038	0.238	0.439	0.322
221	LHES1-344.5 (7)	en Pl	0.23	2.02	1.68	0.029	0.257	0.296	0.447
222	LHES1-344.5 (8)	en Pl	0.27	2.63	1.16	0.035	0.307	0.386	0.307
223	LHES1-344.5 (9)	en Pl	0.30	1.79	1.80	0.038	0.261	0.262	0.477
224	LHES1-364 (1)	en Pl	0.06	0.60	2.11	0.007	0.353	0.088	0.559
225	LHES1-364 (2)	en Pl	0.28	1.80	1.71	0.035	0.283	0.264	0.453
226	LHES1-364 (3)	en Pl	0.05	1.37	1.61	0.006	0.372	0.202	0.427
227	LHES1-364 (4)	en pasta	0.07	0.57	2.34	0.009	0.295	0.084	0.620
228	LHES1-364 (7)-1	en opaco	0.38	0.97	2.06	0.049	0.310	0.142	0.548
229	LHES1-364 (7)-2	en opaco	0.05	0.58	2.31	0.007	0.301	0.085	0.614
230	LHES1-364 (7)-3	en opaco	0.28	0.64	2.28	0.036	0.301	0.094	0.605
231	LHES1-364 (8)-2	en pasta	0.11	1.04	1.78	0.013	0.375	0.152	0.473
232	LHES1-364 (9)-1	en Pl	0.18	1.58	1.52	0.023	0.365	0.232	0.404
233	LHES1-364 (9)-2	en Pl	0.20	1.81	1.46	0.026	0.347	0.266	0.387
234	ES1-369(1)	en Pl	0.27	2.07	1.67	0.035	0.252	0.305	0.444
235	ES1-369(1)	en Pl	0.37	0.71	2.48	0.048	0.236	0.105	0.659
236	ES1-369(1)-1	en pasta	0.20	0.79	2.25	0.026	0.287	0.115	0.597
237	ES1-369(1)-2	en pasta	0.22	1.21	1.89	0.028	0.321	0.178	0.501
238	ES1-369(10)	en Pl	0.29	1.60	1.77	0.038	0.296	0.235	0.469
239	ES1-369(10)	en Qz	0.30	1.12	1.79	0.039	0.360	0.165	0.476
240	ES1-369(11)	en Pl	0.19	1.18	2.25	0.025	0.230	0.174	0.597
241	ES1-369(11)	en Pl	0.26	1.17	2.11	0.033	0.267	0.172	0.561
242	ES1-369(12)	microfenox	0.01	0.54	2.33	0.002	0.303	0.079	0.618

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
243	ES1-369(12)	microfenox	0.20	0.85	2.41	0.026	0.237	0.125	0.639
244	ES1-369(12)	microfenox	0.23	0.76	2.19	0.030	0.307	0.111	0.582
245	ES1-369(12)-1	en Pl	0.02	0.72	2.17	0.003	0.320	0.105	0.575
246	ES1-369(12)-2	en Pl	0.28	0.78	2.34	0.035	0.263	0.115	0.622
247	ES1-369(12)-3	en Pl	0.10	0.71	2.38	0.012	0.262	0.105	0.633
248	ES1-369(13)	en pasta	0.15	0.99	2.07	0.020	0.305	0.145	0.550
249	ES1-369(14)-1	en pasta	0.15	0.75	2.29	0.019	0.282	0.110	0.608
250	ES1-369(14)-2	en pasta	0.18	0.56	2.48	0.023	0.260	0.082	0.658
251	ES1-369(15)	microfenox	0.21	0.90	2.17	0.027	0.290	0.132	0.577
252	ES1-369(15)	microfenox	0.25	0.93	2.19	0.032	0.282	0.136	0.581
253	ES1-369(15)-2	en Pl	0.17	0.75	2.48	0.021	0.233	0.110	0.657
254	ES1-369(15)-3	en Pl	0.85	1.98	1.77	0.108	0.240	0.291	0.469
255	ES1-369(15)-4	en Pl	0.28	1.55	1.76	0.035	0.305	0.228	0.467
256	ES1-369(16)	en Pl	0.23	2.04	1.62	0.030	0.271	0.299	0.430
257	ES1-369(16)	en Pl	0.31	1.95	1.62	0.040	0.284	0.286	0.430
258	ES1-369(16)-1	en opaco	0.22	0.58	2.24	0.027	0.320	0.086	0.595
259	ES1-369(16)-2	en opaco	0.09	0.75	2.30	0.011	0.278	0.111	0.611
260	ES1-369(16)-3	en opaco	0.04	0.21	2.36	0.006	0.343	0.031	0.626
261	ES1-369(16)-4	en opaco	0.18	0.71	2.51	0.023	0.229	0.105	0.666
262	ES1-369(17)	microfenox	0.04	0.86	1.95	0.006	0.357	0.127	0.517
263	ES1-369(17)	microfenox	0.14	1.04	2.02	0.019	0.311	0.152	0.536
264	ES1-369(18)	en pasta	0.23	0.91	2.19	0.030	0.285	0.133	0.582
265	ES1-369(19)	microfenox	0.17	0.70	2.24	0.022	0.303	0.103	0.594
266	ES1-369(2)	microfenox	0.15	0.65	2.33	0.019	0.286	0.095	0.619
267	ES1-369(2)	en Pl	0.15	2.02	1.74	0.019	0.242	0.297	0.461
268	ES1-369(2)	microfenox	0.19	0.72	2.29	0.025	0.287	0.105	0.608
269	ES1-369(2)	microfenox	0.21	0.60	2.08	0.027	0.360	0.089	0.551
270	ES1-369(2)	microfenox	0.21	0.65	2.30	0.027	0.294	0.095	0.611
271	ES1-369(2)	microfenox	0.21	0.70	2.30	0.028	0.288	0.102	0.610
272	ES1-369(2)	en Pl	0.23	1.10	2.16	0.029	0.265	0.162	0.573
273	ES1-369(20)	en Pl	0.42	1.84	1.53	0.055	0.322	0.270	0.407
274	ES1-369(22)	microfenox	0.12	0.66	2.24	0.015	0.309	0.097	0.594
275	ES1-369(23)	microfenox	0.03	0.71	2.27	0.004	0.294	0.105	0.601
276	ES1-369(24)	en Pl	0.23	2.14	1.57	0.030	0.269	0.315	0.416
277	ES1-369(24)	en Pl	0.24	1.65	2.05	0.031	0.215	0.242	0.543
278	ES1-369(25)	en Pl	0.70	2.29	1.67	0.089	0.219	0.337	0.444
279	ES1-369(26)	microfenox	0.19	0.70	2.50	0.024	0.233	0.103	0.664
280	ES1-369(26)	en opacos	0.20	0.76	2.32	0.026	0.273	0.112	0.615
281	ES1-369(26)	en pasta	0.36	0.80	2.38	0.047	0.252	0.117	0.631
282	ES1-369(26)	en pasta	0.57	0.77	2.37	0.073	0.258	0.112	0.630
283	ES1-369(28)	en Pl	0.24	1.25	2.15	0.031	0.245	0.184	0.571
284	ES1-369(3)	microfenox	0.18	0.92	2.49	0.024	0.205	0.135	0.660
285	ES1-369(3)	microfenox	0.20	1.03	2.38	0.026	0.219	0.151	0.631
286	ES1-369(3)	en pasta	0.20	1.01	2.37	0.026	0.224	0.148	0.628
287	ES1-369(30)	en Pl	0.31	2.01	1.91	0.040	0.199	0.295	0.506
288	ES1-369(31)	en Pl	0.30	1.92	1.48	0.038	0.324	0.282	0.394
289	ES1-369(32)	microfenox	0.03	0.89	2.38	0.004	0.237	0.130	0.632
290	ES1-369(33)	en Pl	0.27	2.11	1.68	0.035	0.243	0.310	0.447
291	ES1-369(33)	en pasta	0.28	0.78	2.48	0.036	0.229	0.114	0.657
292	ES1-369(34)	en Pl	0.22	0.68	2.42	0.029	0.258	0.100	0.642

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
293	ES1-369(34)	en Pl	0.34	0.75	2.35	0.044	0.265	0.110	0.625
294	ES1-369(34)	en Pl	0.37	1.27	2.10	0.047	0.256	0.187	0.557
295	ES1-369(35)	microfenox	0.19	0.83	2.29	0.025	0.269	0.122	0.609
296	ES1-369(35)	en opacos	0.22	0.71	2.30	0.029	0.287	0.104	0.609
297	ES1-369(35)	microfenox	0.23	0.69	2.42	0.029	0.256	0.101	0.642
298	ES1-369(4)	microfenox	0.01	0.70	2.78	0.001	0.160	0.103	0.738
299	ES1-369(4)	microfenox	0.17	0.81	2.28	0.023	0.275	0.119	0.606
300	ES1-369(4)	microfenox	0.22	0.72	2.28	0.028	0.290	0.105	0.604
301	ES1-369(4)	en Pl	0.25	1.65	1.92	0.032	0.248	0.242	0.510
302	ES1-369(5)-1	con Hb	0.02	0.27	2.65	0.003	0.256	0.039	0.705
303	ES1-369(6)	microfenox	0.03	0.77	2.43	0.004	0.244	0.112	0.644
304	ES1-369(6)	microfenox	0.05	0.66	2.55	0.006	0.228	0.097	0.676
305	ES1-369(6)	microfenox	0.31	0.68	2.30	0.040	0.289	0.100	0.611
306	ES1-369(6)-1	en pasta	0.16	1.23	2.53	0.020	0.148	0.181	0.672
307	ES1-369(7)	en pasta	0.19	0.72	2.35	0.024	0.271	0.106	0.623
308	ES1-369(7)-1	en Pl	0.20	1.61	2.02	0.025	0.227	0.236	0.537
309	ES1-369(7)-2	en Pl	0.23	1.57	1.96	0.029	0.249	0.230	0.521
310	ES1-369(7)-3	en Pl	0.21	0.70	2.55	0.027	0.219	0.103	0.678
311	ES1-369(8)	microfenox	0.15	0.62	2.57	0.019	0.226	0.091	0.683
312	ES1-369(8)	en Pl	0.26	1.87	1.68	0.033	0.279	0.274	0.447
313	ES1-369(9)	en Pl	0.27	1.75	1.71	0.034	0.289	0.257	0.455
314	ES1-369(9)-1	en pasta	0.19	1.45	1.81	0.024	0.308	0.212	0.479
315	ES1-396 (2)	en Pl	0.15	0.95	2.49	0.019	0.200	0.140	0.660
316	ES1-396 (4)-1	en Pl	0.03	0.98	2.03	0.004	0.316	0.144	0.540
317	ES1-396 (4)-2	en Pl	0.12	1.13	1.96	0.016	0.313	0.166	0.522
318	ES1-396 (4)-3	en Pl	0.05	1.14	2.10	0.006	0.274	0.168	0.558
319	ES1-396 (5)-1	en Pl	0.34	2.20	1.35	0.044	0.318	0.324	0.358
320	ES1-396 (5)-2	en Pl	0.44	2.22	1.45	0.056	0.288	0.325	0.386
321	ES1-396 (7)-2	en Pl	0.25	2.53	1.21	0.032	0.308	0.371	0.321
322	LHES6-50.5 (1)-1	en pasta	0.05	1.41	2.01	0.006	0.261	0.206	0.533
323	LHES6-50.5 (2)-1	en pasta	0.03	1.46	1.58	0.004	0.366	0.214	0.420
324	LHES6-50.5 (3)	en pasta	0.02	1.43	1.76	0.002	0.323	0.209	0.467
325	LHES6-50.5 (4)-1	en Pl	0.36	2.80	1.25	0.046	0.257	0.412	0.331
326	LHES6-50.5 (4)-2	en Pl	0.07	1.64	1.67	0.008	0.317	0.241	0.443
327	LHES6-50.5 (8)-1	en pasta	0.08	1.42	1.96	0.010	0.269	0.209	0.522
328	LHES6-50.5 (8)-2	en pasta	0.05	1.24	2.04	0.006	0.278	0.182	0.540
329	LHES6-50.5 (9)-1	en pasta	0.06	1.34	1.72	0.007	0.346	0.196	0.457
330	LHES147-68.17 (4)-1	en Pl	0.31	2.56	1.26	0.039	0.290	0.376	0.334
331	LHES147-68.17 (6)	en Pl	0.21	2.11	1.46	0.027	0.302	0.310	0.388
332	LHES147-68.17 (8)-1	en Pl	0.19	2.47	1.30	0.024	0.292	0.363	0.345
333	LHES147-68.17 (8)-2	en Pl	0.22	2.50	1.21	0.028	0.311	0.367	0.322
334	LHES147-68.17 (9)	en Pl	0.03	1.76	1.85	0.004	0.250	0.259	0.491
335	LHES147-68.17 (10)-1	en pasta	0.24	2.86	1.17	0.031	0.269	0.421	0.311
336	LHES147-68.17 (12)	en Pl	0.31	2.49	1.37	0.039	0.271	0.365	0.363
337	LHES147-68.17 (15)	en pasta	0.16	2.27	1.61	0.021	0.238	0.333	0.429
340	LHES147-72 (1)	en Pl	0.23	2.53	1.44	0.029	0.247	0.371	0.382
341	LHES147-72 (2)	en Pl	0.25	2.17	1.53	0.032	0.275	0.319	0.405

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
342	LHES147-72 (3)-1	en Pl	0.21	0.93	2.40	0.026	0.225	0.137	0.638
343	LHES147-72 (3)-2	en Pl	0.05	0.65	2.30	0.006	0.293	0.096	0.611
344	LHES147-72 (3)-3	en Pl	0.22	2.73	1.30	0.028	0.255	0.401	0.344
345	LHES147-72 (4)-1	en pasta	0.08	0.73	2.57	0.010	0.210	0.108	0.682
346	LHES147-72 (4)-2	en pasta	0.13	0.80	2.54	0.016	0.209	0.118	0.673
347	LHES147-72 (5)-1	en Pl	0.22	0.85	2.94	0.028	0.095	0.125	0.781
348	LHES147-72 (5)-2	en Pl	0.12	2.27	1.53	0.015	0.259	0.334	0.407
349	LHES147-122.75 (1)	en Pl	0.07	1.91	1.35	0.008	0.362	0.280	0.358
350	LHES147-122.75 (6)	en Pl	0.21	2.71	1.01	0.027	0.333	0.398	0.269
351	LHES149-101.5 (1)-1	en pasta	0.07	1.35	1.68	0.009	0.358	0.198	0.445
352	LHES149-101.5 (1)-2	en pasta	0.22	1.48	1.69	0.028	0.334	0.217	0.449
353	LHES149-101.5 (2)-1	en Pl	0.57	2.91	1.25	0.072	0.239	0.428	0.333
354	LHES149-101.5 (2)-2	en Pl	0.09	1.54	1.94	0.012	0.258	0.226	0.516
355	LHES149-101.5 (4)-1	en pasta	0.18	1.59	1.75	0.023	0.301	0.234	0.465
356	LHES149-101.5 (5)	en Pl	0.10	1.33	1.95	0.012	0.286	0.196	0.518
357	LHES149-101.5 (7)-1	en opaco	0.22	2.31	1.47	0.028	0.270	0.339	0.390
358	LHES149-101.5 (7)-2	en opaco	0.40	1.44	1.89	0.051	0.287	0.212	0.502
359	LHES149-101.5 (7)-3	en opaco	0.19	1.51	1.57	0.025	0.361	0.221	0.418
360	LHES149-101.5 (7)-4	en opaco	0.05	1.37	1.93	0.007	0.286	0.201	0.513
361	LHES149-101.5 (8)	en Pl	0.26	1.65	1.70	0.033	0.306	0.242	0.452
362	LHES149-101.5 (9)	en Pl	0.16	1.37	2.00	0.021	0.268	0.201	0.531
363	LHES149-101.5 (10)	en Pl	0.07	1.35	2.14	0.009	0.235	0.198	0.567
364	LHES149-101.5 (11)-1	en pasta	0.07	1.34	1.87	0.009	0.307	0.197	0.497
365	LHES149-743 (1)-1	en Pl	0.13	2.62	1.24	0.017	0.286	0.385	0.329
366	LHES149-743 (1)-2	en Pl	0.25	2.60	1.23	0.032	0.293	0.381	0.326
367	LHES149-743 (3)	en Pl	0.12	2.77	1.10	0.015	0.302	0.407	0.291
368	LHES149-743 (4)-1	en Pl	0.25	2.66	1.40	0.032	0.239	0.390	0.371
369	LHES149-743 (5)-1	en Pl	0.42	2.76	1.19	0.053	0.279	0.405	0.317
370	LHES149-743 (5)-2	en Pl	0.15	2.56	1.37	0.019	0.260	0.376	0.364
371	LHES149-743 (10)-1	en Pl	0.11	2.11	1.63	0.014	0.257	0.310	0.433
372	LHES149-743 (10)-3	en Pl	0.05	1.72	1.67	0.007	0.305	0.252	0.442
373	LHES149-743 (11)	en opaco	0.05	0.94	2.60	0.007	0.172	0.138	0.690
374	LHES149-743 (12)-1	en Pl	0.24	2.06	1.67	0.030	0.252	0.303	0.445
375	LHES149-743 (12)-2	en Pl	0.25	2.13	1.58	0.031	0.266	0.313	0.421
376	LHES149-743 (14)-1	en opaco	0.21	2.01	1.59	0.027	0.283	0.296	0.421
377	LHES149-743 (14)-2	en opaco	0.24	1.94	1.58	0.031	0.295	0.286	0.419
378	LHES151-711.3 (1)	en Pl	0.20	2.58	1.38	0.026	0.255	0.379	0.366
379	LHES151-711.3 (3)-1	en Pl	0.14	2.53	1.24	0.018	0.299	0.372	0.329
380	LHES151-711.3 (3)-2	en Pl	0.15	2.49	1.46	0.019	0.246	0.366	0.388
381	LHES151-711.3 (3)-3	en Pl	0.15	2.48	1.37	0.019	0.273	0.364	0.363
382	LHES151-711.3 (4)	en Pl	0.12	2.48	1.46	0.015	0.249	0.364	0.386
383	LHES151-711.3 (6)	en Pl	0.28	2.60	1.28	0.036	0.278	0.382	0.340

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

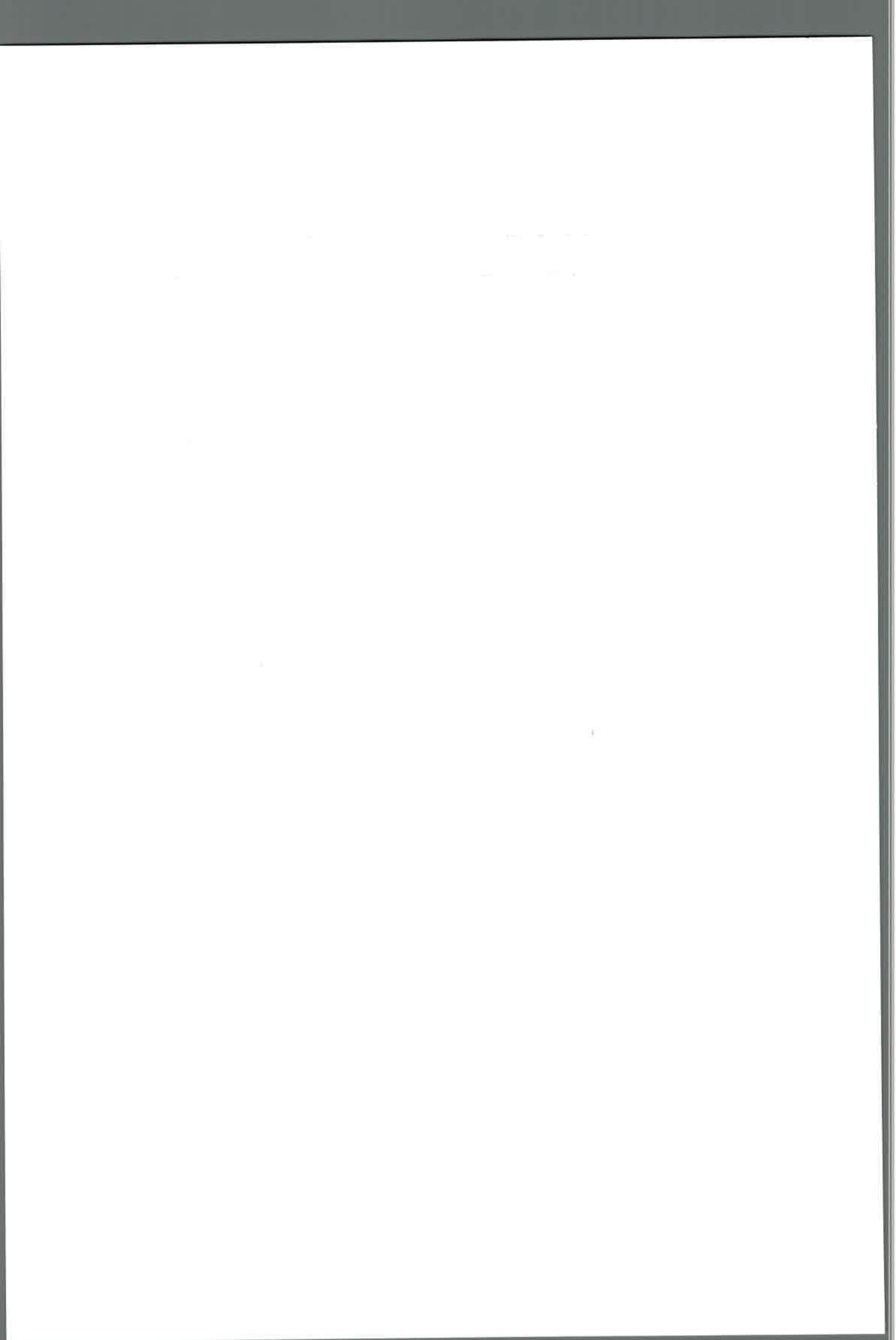
Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
384	LHES151-711.3 (7)	en Pl	0.27	2.52	1.37	0.034	0.267	0.370	0.363
385	LHES151-711.3 (8)	en Pl	0.28	2.55	1.26	0.036	0.291	0.375	0.334
386	LHES151-711.3 (9)	en Pl	0.26	2.50	1.41	0.033	0.259	0.367	0.374
387	LHES151-711.3 (10)	en Pl	0.12	2.17	1.46	0.016	0.294	0.319	0.388

Tabla D1. Análisis cuantitativos de volátiles en apatitas magmáticas de La Huifa-La Negra. Pl: plagioclasa; Hb: hornblenda; Bt: biotita; FK: Feldespato potásico; Qz: cuarzo; microfenox: microfenocristal de apatita. <d.l.. por debajo del límite de detección.



D2. Análisis de volátiles en apatitas magmáticas de El Teniente

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
1	ET1068-2565f(1)-1	en pasta	0.53	0.43	2.85	0.068	0.18	0.06	0.76
2	ET1068-2565f(10)-1	en Pl	0.43	0.43	3.32	0.054	0.05	0.06	0.88
3	ET1068-2565f(11)-1	en pasta	0.54	0.39	2.88	0.068	0.18	0.06	0.76
4	ET1068-2565f(12)-1	en pasta	0.13	0.43	2.86	0.016	0.18	0.06	0.76
5	ET1068-2565f(13)-1	en pasta	0.18	0.42	2.89	0.022	0.17	0.06	0.77
6	ET1068-2565f(13)-2	en pasta	0.42	0.37	3.06	0.053	0.13	0.05	0.81
7	ET1068-2565f(13)-3	en pasta	0.65	0.43	2.85	0.081	0.18	0.06	0.76
8	ET1068-2565f(2)-1	en pasta	0.39	0.41	2.86	0.049	0.18	0.06	0.76
9	ET1068-2565f(3)-1	en pasta	0.24	0.52	2.79	0.031	0.18	0.08	0.74
10	ET1068-2565f(4)-1	en pasta	0.35	0.38	3.05	0.043	0.13	0.06	0.81
11	ET1068-2565f(5)-1	en pasta	0.10	0.41	2.88	0.013	0.17	0.06	0.77
12	ET1068-2565f(6)-1	en pasta	0.75	0.49	3.02	0.094	0.12	0.07	0.80
13	ET1068-2565f(7)-1	en pasta	0.68	0.48	3.19	0.085	0.08	0.07	0.85
14	ET1068-2565f(8)-1	en pasta	0.18	0.45	2.84	0.022	0.18	0.07	0.75
15	ET1068-2565f(9)-1	en pasta	0.18	0.52	2.49	0.022	0.26	0.08	0.66
16	ET1068-2639f(1)-2	en Pl	0.17	0.52	2.88	0.021	0.16	0.08	0.76
17	ET1068-2639f(10)-1	en pasta	0.13	0.51	2.57	0.017	0.24	0.07	0.68
18	ET1068-2639f(11)-1	en pasta	0.17	0.50	3.03	0.021	0.12	0.07	0.80
19	ET1068-2639f(11)-2	en pasta	0.15	0.47	3.10	0.019	0.11	0.07	0.82
20	ET1068-2639f(12)-1	en Pl	0.97	0.49	2.93	0.123	0.15	0.07	0.78
21	ET1068-2639f(2)-1	en pasta	0.16	0.43	3.35	0.020	0.05	0.06	0.89
22	ET1068-2639f(3)-1	en Pl	0.50	0.39	2.70	0.063	0.23	0.06	0.72
23	ET1068-2639f(4)-1	en pasta	0.14	0.54	2.75	0.017	0.19	0.08	0.73
24	ET1068-2639f(6)-1	en pasta	1.05	0.57	2.87	0.132	0.15	0.08	0.76
25	ET1068-2639f(6)-2	en pasta	0.46	0.48	2.96	0.059	0.15	0.07	0.78
26	ET1068-2639f(7)-1	en Bt	0.75	0.47	2.84	0.094	0.18	0.07	0.75
27	ET1068-2639f(7)-2	en Bt	0.18	0.51	2.72	0.022	0.20	0.08	0.72
28	ET1068-2639f(8)-2	en Pl	0.51	0.51	2.55	0.064	0.25	0.07	0.68
29	ET1068-2639f(9)-1	en pasta	0.18	0.56	2.66	0.022	0.21	0.08	0.71
30	ET1125-280(10)1	en Pl	0.69	0.83	3.14	0.089	0.04	0.12	0.83
31	ET1125-280(2)3	en Pl	0.70	0.63	3.38	0.089	0.01	0.09	0.90
32	ET1125-280(7)1	en Pl	0.43	0.68	3.10	0.055	0.08	0.10	0.82
33	ET1125-280(8)1	en Pl	0.23	0.47	3.30	0.028	0.05	0.07	0.88
34	ET1125-280(9)1	en Pl	0.47	0.96	2.77	0.059	0.12	0.14	0.74
35	ET1326 267-270 (1)-1	en Pl	0.18	0.33	1.95	0.023	0.43	0.05	0.52
36	ET1326 267-270 (1)-2	en Pl	0.60	0.43	2.17	0.075	0.36	0.06	0.58
37	ET1326 267-270 (1)-3	en Pl	0.12	0.31	1.78	0.015	0.48	0.05	0.47
38	ET1326 267-270 (2)-1(en Bt	0.14	0.43	1.73	0.018	0.48	0.06	0.46
39	ET1326 267-270 (2)-1(en Bt	0.14	0.40	1.87	0.017	0.44	0.06	0.50
40	ET1326 267-270 (2)-1(en Bt	0.15	0.33	1.90	0.019	0.45	0.05	0.50
41	ET1326 267-270 (2)-6	en Bt	0.17	0.54	1.82	0.021	0.44	0.08	0.48



ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
47	ET1514-218m(2)-1	en Pl	0.11	0.74	3.09	0.014	0.07	0.11	0.82
48	ET1514-218m(5)-1	en Bt	0.28	0.68	3.05	0.036	0.09	0.10	0.81
49	ET1514-218m(5)-2	en Bt	0.14	0.78	2.92	0.018	0.11	0.11	0.77
50	ET1514-218m(8)-1	en Pl	0.26	0.56	3.16	0.033	0.08	0.08	0.84
51	ET1525-30(2)-1	en pasta	0.12	0.82	2.78	0.015	0.14	0.12	0.74
52	ET1525-30(2)-2	en pasta	0.11	0.79	2.98	0.014	0.09	0.12	0.79
53	ET1561-136,5(1)-1	en Pl	0.13	0.35	1.62	0.017	0.52	0.05	0.43
54	ET1561-136,5(1)-2	en Pl	0.19	0.38	1.78	0.024	0.47	0.06	0.47
55	ET1561-136,5(2)-1	en Bt	0.11	0.39	1.62	0.014	0.51	0.06	0.43
56	ET1561-136,5(2)-11	en opaco	0.45	0.58	1.92	0.057	0.41	0.08	0.51
57	ET1561-136,5(2)-12	en opaco	0.29	0.44	2.05	0.036	0.39	0.06	0.54
58	ET1561-136,5(2)-2	en Bt	0.08	0.28	1.75	0.009	0.49	0.04	0.47
59	ET1561-136,5(2)-3	en Bt	0.10	0.30	1.85	0.013	0.46	0.04	0.49
60	ET1561-136,5(2)-6	en Bt	0.18	0.37	2.21	0.022	0.36	0.05	0.59
61	ET1561-136,5(2)-7	en Bt	0.13	0.31	2.37	0.017	0.32	0.05	0.63
62	ET1561-136,5(2)-8	en Bt	0.28	0.42	1.58	0.035	0.52	0.06	0.42
63	ET1716 563-566(1)	en Pl	0.15	0.54	1.92	0.019	0.41	0.08	0.51
64	ET1716 563-566(2)	en Bt	0.18	0.60	1.85	0.022	0.42	0.09	0.49
65	ET1716 563-566(3)-1	en Bt	0.66	0.73	1.75	0.083	0.43	0.11	0.46
66	ET1716 563-566(3)-2	en Bt	0.49	0.72	1.73	0.061	0.43	0.11	0.46
67	ET1716 563-566(3)-3	en Bt	0.23	0.70	1.89	0.029	0.39	0.10	0.50
68	ET1716 563-566(3)-4	en Bt	0.66	0.65	1.59	0.083	0.48	0.09	0.42
69	ET1716 563-566(4)-1	feno	0.15	0.67	1.71	0.019	0.45	0.10	0.45
70	ET1716 563-566(5)-1	en pasta	0.12	0.64	1.80	0.015	0.43	0.09	0.48
71	ET1716 563-566(5)-3	en pasta	0.15	0.67	1.66	0.019	0.46	0.10	0.44
72	ET1716 563-566(6)-3	en pasta	0.13	0.77	1.94	0.017	0.37	0.11	0.52
73	ET1716 563-566(7)-1	microfenox	0.16	0.70	2.29	0.020	0.29	0.10	0.61
74	ET1716 563-566(7)-2	microfenox	0.15	0.66	2.35	0.019	0.28	0.10	0.62
75	ET1716 563-566(7)-3	microfenox	0.38	0.67	2.56	0.048	0.22	0.10	0.68
76	ET1716 563-566(7)-4	microfenox	0.17	0.68	2.31	0.022	0.29	0.10	0.61
77	ET1716 563-566(7)-5	microfenox	0.17	0.64	2.08	0.022	0.36	0.09	0.55
78	ET1716 563-566(7)-6	microfenox	0.17	0.64	2.48	0.038	0.25	0.09	0.66
79	ET1716-563-566(11)-1	en pasta	0.13	0.81	3.01	0.016	0.08	0.12	0.80
80	ET1716-563-566(11)-2	en pasta	0.20	0.85	2.97	0.025	0.09	0.12	0.79
81	ET1716-563-566(15)-1	en pasta	0.37	0.67	3.14	0.048	0.07	0.10	0.83
82	ET1716-563-566(16)-1	en pasta	0.18	0.73	2.91	0.023	0.12	0.11	0.77
83	ET1716-563-566(16)-2	en pasta	0.21	0.78	2.97	0.027	0.10	0.11	0.79
84	ET1716-563-566(16)-3	en pasta	0.16	0.74	3.03	0.020	0.09	0.11	0.80
85	ET1716-563-566(2)-1	en pasta	0.15	0.68	2.77	0.019	0.17	0.10	0.73
86	ET1716-563-566(2)-3	en pasta	0.18	0.77	2.85	0.022	0.13	0.11	0.76
87	ET1716-563-566(4)-1	en pasta	0.11	0.78	2.92	0.014	0.11	0.11	0.78
88	ET1716-563-566(5)-1	en Pl	0.79	0.68	2.89	0.101	0.13	0.10	0.77
89	ET1716-563-566(6)-1	en Pl	0.44	0.60	2.93	0.055	0.13	0.09	0.78
90	ET1943-215(1)-1	en Pl	0.09	0.60	1.68	0.011	0.47	0.09	0.45
91	ET1943-215(1)-2	en Pl	0.05	0.50	1.75	0.007	0.46	0.07	0.47
92	ET1943-215(12)-1	en hb	0.23	0.73	2.33	0.030	0.27	0.11	0.62
93	ET1943-215(12)-2	en hb	0.05	0.26	2.50	0.007	0.30	0.04	0.66
94	ET1943-215(12)-3	en hb	0.38	0.58	2.22	0.047	0.33	0.09	0.59

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{AP}	X _{Cl} ^{AP}	X _F ^{AP}
			% en peso			Proporciones atómicas			
95	ET1943-215(12)-4	en hb	0.14	0.50	2.61	0.017	0.23	0.07	0.69
96	ET1943-215(12)-5	en hb	0.11	0.56	2.61	0.013	0.23	0.08	0.69
97	ET1943-215(14)-1	en Pl	0.22	0.20	2.17	0.028	0.39	0.03	0.58
98	ET1943-215(15)-2	microfenox	0.11	0.37	2.27	0.014	0.34	0.05	0.60
99	ET1943-215(15)-3	microfenox	0.14	0.42	2.18	0.017	0.36	0.06	0.58
100	ET1943-215(16)-3	microfenox	0.09	0.57	1.91	0.012	0.41	0.08	0.51
101	ET1943-215(16)-4	microfenox	0.20	0.72	1.75	0.025	0.43	0.11	0.46
102	ET1943-215(17)-1	en Pl	0.09	0.42	2.82	0.011	0.19	0.06	0.75
103	ET1943-215(19)-1	en Pl	0.25	0.74	1.96	0.032	0.37	0.11	0.52
104	ET1943-215(19)-2	en Pl	0.17	0.71	1.98	0.022	0.37	0.10	0.53
105	ET1943-215(19)-3	en Pl	0.23	0.75	2.12	0.029	0.33	0.11	0.56
106	ET1943-215(19)-4	en Pl	0.31	0.73	2.00	0.040	0.36	0.11	0.53
107	ET1943-215(20)-2	en Pl	0.14	0.50	2.15	0.018	0.36	0.07	0.57
108	ET1943-215(3)-1	microfenox	0.17	0.77	1.79	0.022	0.41	0.11	0.48
109	ET1943-215(3)-2	microfenox	0.13	0.65	1.96	0.016	0.39	0.09	0.52
110	ET1943-215(4)-1	en Pl	0.62	0.30	2.59	0.078	0.27	0.04	0.69
111	ET1943-215(4)-2	en Pl	0.32	0.28	2.57	0.041	0.28	0.04	0.68
112	ET1943-215(4)-3	en Pl	0.69	0.31	2.61	0.086	0.26	0.05	0.69
113	ET1943-215(4)-4	en Pl	0.47	0.33	2.63	0.059	0.25	0.05	0.70
114	ET1943-215(5)-1	microfenox	0.30	0.34	2.86	0.038	0.19	0.05	0.76
115	ET1943-215(5)-2	microfenox	0.18	0.34	2.79	0.023	0.21	0.05	0.74
116	ET1943-215(5)-3	microfenox	0.19	0.32	2.90	0.024	0.18	0.05	0.77
117	ET1943-215(5)-4	microfenox	0.16	0.32	2.86	0.021	0.19	0.05	0.76
118	ET1943-215(6)-1	en pasta	0.17	0.29	2.42	0.021	0.31	0.04	0.64
119	ET1943-215(6)-2	en pasta	0.13	0.29	2.43	0.016	0.31	0.04	0.64
120	ET1943-215(7)-1	en pasta	0.15	0.78	2.40	0.018	0.25	0.11	0.64
121	ET1943-215(7)-2	en pasta	0.14	0.68	2.57	0.017	0.22	0.10	0.68
122	ET1943-215(7)-3	en pasta	0.44	0.73	2.44	0.056	0.25	0.11	0.65
123	ET1943-215(7)-4	en pasta	0.13	0.33	2.49	0.017	0.29	0.05	0.66
124	ET1943-215(8)-3	en pasta	0.14	0.82	1.77	0.017	0.41	0.12	0.47
125	ET1943-215(8)-4	en pasta	0.19	0.70	1.77	0.024	0.43	0.10	0.47
126	ET1943-215(8)-5	en pasta	0.14	0.67	1.82	0.017	0.42	0.10	0.48
127	ET1943-215(8)-6	en pasta	0.32	0.61	1.92	0.041	0.40	0.09	0.51
128	ET1943-215(9)-1	en pasta	0.04	0.68	1.68	0.005	0.45	0.10	0.45
129	ET1943-215B(1)-1	en Pl	0.22	0.89	2.93	0.029	0.09	0.13	0.78
130	ET1943-215B(11)-1	en pasta	0.21	0.54	3.19	0.027	0.07	0.08	0.85
131	ET1943-215B(11)-2	en Pl	0.18	0.88	3.18	0.023	0.03	0.13	0.84
132	ET1943-215B(12)-1	en pasta	0.23	0.85	2.89	0.029	0.11	0.13	0.77
133	ET1943-215B(5)-1	en Pl	0.48	0.45	3.14	0.062	0.10	0.07	0.83
134	ET1943-215B(8)-1	en Pl	0.20	0.92	2.77	0.026	0.13	0.14	0.73
135	ET1943-215B(8)-1	en Pl	0.20	0.92	2.77	0.026	0.13	0.14	0.73
136	ET1943-215B(9)-2	en pasta	0.68	0.75	3.30	0.087	0.01	0.11	0.88
137	ET1943-215C(2)1	en Pl	0.12	0.85	3.25	0.015	0.01	0.12	0.86
138	ET1943-215C(2)2	en pasta	0.11	0.74	3.30	0.014	0.02	0.11	0.87
139	ET1943-215C(5)-1	en pasta	0.16	0.93	2.90	0.021	0.09	0.14	0.77
140	ET1943-215C(5)-2	en pasta	0.14	0.93	2.95	0.018	0.08	0.14	0.78
141	ET1943-215C(5)-3	en pasta	0.21	0.90	2.99	0.027	0.07	0.13	0.79
142	ET1943-215C(7)-2	en Pl	0.20	0.41	3.14	0.026	0.11	0.06	0.83

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Anal. #	Muestra	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
143	ET1943-273-276(2)-1	en Pl	0.50	0.50	3.46	0.063	0.01	0.07	0.92
144	ET1943-273-276(4)-1	en Bt	0.12	0.62	3.31	0.015	0.03	0.09	0.88
145	ET1943-273-276(5)-1	en Pl	0.24	0.58	3.37	0.030	0.02	0.09	0.89
146	ET1943-637(1)-1	microfenox	0.22	0.74	1.56	0.028	0.48	0.11	0.41
147	ET1943-637(1)-2	microfenox	0.16	0.70	1.64	0.020	0.46	0.10	0.43
148	ET1943-637(1)-3	microfenox	0.15	0.56	1.59	0.019	0.50	0.08	0.42
149	ET1943-637(3)-1	en pasta	0.10	0.50	1.98	0.013	0.40	0.07	0.53
150	ET1943-637(3)-2	en pasta	0.09	0.41	1.94	0.011	0.42	0.06	0.52
151	ET1943-637(3)-3	en pasta	0.12	0.65	1.92	0.015	0.39	0.10	0.51
152	ET1943-637-640.5(1)-1	en Pl	0.24	0.61	3.20	0.031	0.06	0.09	0.85
153	ET1943-637-640.5(2)-1	en pasta	0.18	0.74	3.03	0.023	0.09	0.11	0.80
154	ET1943-637-640.5(4)-1	en pasta	0.12	0.62	3.09	0.015	0.09	0.09	0.82
155	ET1943-637-640.5(4)-2	en pasta	0.19	0.68	2.91	0.024	0.13	0.10	0.77
156	ET1943-637-640.5(5)-1	en pasta	0.15	0.67	3.01	0.019	0.10	0.10	0.80
157	ET1943-637-640.5(7)-1	en Pl	0.45	0.57	3.11	0.056	0.09	0.08	0.83
158	ET1943-637-640.5(7)-2	en Pl	0.14	0.63	2.98	0.018	0.12	0.09	0.79
159	ET1943-637-640.5(8)-1	en pasta	0.17	0.56	3.27	0.022	0.05	0.08	0.87
160	ET1943-637-640.5(8)-2	en pasta	0.14	0.70	3.23	0.018	0.04	0.10	0.86
161	ET1943-637-640.5(9)-1	en pasta	0.11	0.58	3.25	0.014	0.05	0.08	0.86
162	ET1943-637-640.5(9)-2	en pasta	0.15	0.71	2.96	0.019	0.11	0.10	0.78
163	ET1943-671B(1)-1	en pasta	0.15	1.02	2.88	0.019	0.09	0.15	0.76
164	ET1943-671B(10)-1	en pasta	0.15	1.01	3.00	0.019	0.05	0.15	0.80
165	ET1943-671B(2)-1	en pasta	0.31	0.95	3.22	0.039	0.01	0.14	0.85
166	ET1943-671B(3)-1	en pasta	0.16	1.03	3.06	0.020	0.04	0.15	0.81
167	ET1943-671B(5)-1	en pasta	0.15	0.96	2.99	0.018	0.07	0.14	0.79
168	ET1943-671B(6)-1	en Pl	0.15	0.53	3.08	0.018	0.10	0.08	0.82
169	ET1943-671B(9)-1	en Pl	0.30	0.83	2.99	0.038	0.09	0.12	0.79

Tabla D2. Análisis cuantitativos de volátiles en apatitas magmáticas de El Teniente. Pl: plagioclasa; Hb: hornblenda; Bt: biotita; FK: Feldespato potásico; Qz: cuarzo; microfenox: microfenocristal de apatita.

D3. Análisis de volátiles en apatitas magmáticas de Río Blanco

Muestra	Unidad	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
AN170-63.53(1)-1	GDRB	en Pl	0.07	1.32	1.53	0.008	0.399	0.193	0.407
AN170-63.53(1)-2	GDRB	en Pl	0.05	0.94	1.99	0.006	0.334	0.138	0.527
AN170-63.53(10)-1	GDRB	en Pl	0.02	0.47	2.26	0.003	0.331	0.070	0.600
AN170-63.53(11)-1	GDRB	en Pl	0.06	1.05	2.06	0.008	0.299	0.154	0.548
AN170-63.53(11)-2	GDRB	en FK	0.08	1.98	1.61	0.010	0.280	0.291	0.429
AN170-63.53(12)-1	GDRB	en Pl	0.03	0.58	2.35	0.004	0.289	0.086	0.625
AN170-63.53(12)-2	GDRB	con opaco	0.03	0.49	2.29	0.004	0.320	0.072	0.608
AN170-63.53(2)-1	GDRB	en Pl	0.34	1.95	1.52	0.043	0.310	0.286	0.405
AN170-63.53(3)-1	GDRB	entre Pl y FK	0.03	0.47	2.49	0.004	0.270	0.069	0.660
AN170-63.53(3)-2	GDRB	en FK	0.03	0.84	2.08	0.004	0.325	0.123	0.551
AN170-63.53(4)-1	GDRB	en Pl	0.17	2.89	1.13	0.023	0.276	0.424	0.299
AN170-63.53(4)-2	GDRB	en Pl	0.25	2.56	1.31	0.032	0.277	0.376	0.347
AN170-63.53(4)-3	GDRB	en Pl	0.31	2.76	1.17	0.039	0.283	0.405	0.312
AN170-63.53(5)-1	GDRB	en Pl	0.16	2.15	1.58	0.020	0.265	0.315	0.420
AN170-63.53(5)-2	GDRB	en Pl	0.08	0.51	2.16	0.011	0.352	0.075	0.572
AN170-63.53(6)-1	GDRB	en Pl	0.14	1.75	1.83	0.018	0.258	0.256	0.486
AN170-63.53(6)-2	GDRB	en Pl	0.21	2.17	1.46	0.026	0.295	0.319	0.386
AN170-63.53(7)-1	GDRB	con opaco	0.03	0.59	2.22	0.003	0.324	0.086	0.589
AN170-63.53(7)-2	GDRB	con opaco	0.03	0.64	2.51	0.004	0.240	0.095	0.666
AN170-63.53(9)-1	GDRB	en Pl	0.04	0.73	2.30	0.005	0.282	0.106	0.611
AN173-12.5(1)-1	GDRB	en Pl	0.08	0.88	1.96	0.011	0.351	0.130	0.519
AN173-12.5(10)-1	GDRB	en Pl	0.01	0.73	2.29	0.001	0.286	0.107	0.607
AN173-12.5(11)-1	GDRB	en Pl	0.07	1.12	1.95	0.009	0.318	0.165	0.517
AN173-12.5(12)-1	GDRB	en Pl	0.05	1.00	2.42	0.006	0.210	0.147	0.643
AN173-12.5(13)-1	GDRB	en Pl	0.04	1.14	2.21	0.005	0.246	0.167	0.587
AN173-12.5(2)-1	GDRB	en Pl	0.34	2.55	1.37	0.044	0.261	0.375	0.364
AN173-12.5(2)-2	GDRB	en Pl	0.04	1.20	1.80	0.005	0.344	0.177	0.479
AN173-12.5(3)-1	GDRB	en Pl	0.04	1.02	2.22	0.005	0.262	0.150	0.588
AN173-12.5(4)-1	GDRB	en Pl	0.12	0.96	2.16	0.015	0.285	0.141	0.574
AN173-12.5(5)-1	GDRB	en Pl	0.28	1.22	1.84	0.036	0.333	0.179	0.487
AN173-12.5(7)-1	GDRB	en Pl	0.07	1.05	2.05	0.009	0.301	0.154	0.545
AN173-12.5(8)-1	GDRB	en Pl	0.03	0.96	2.08	0.004	0.308	0.141	0.551
AN173-12.5(9)-1	GDRB	en Pl	0.06	0.96	2.31	0.007	0.246	0.141	0.612
AN174-203.05(1)-1	GDRB	en Pl	0.04	1.48	1.67	0.005	0.340	0.218	0.442
AN174-203.05(10)-1	GDRB	en Qz	0.04	1.37	1.37	0.005	0.435	0.202	0.363
AN174-203.05(10)-2	GDRB	en Qz	0.04	1.24	1.32	0.005	0.468	0.182	0.350
AN174-203.05(11)-1	GDRB	en Pl	0.03	0.92	1.89	0.004	0.364	0.135	0.502
AN174-203.05(12)-1	GDRB	en FK	0.03	1.43	1.63	0.004	0.357	0.210	0.433
AN174-203.05(14)-1	GDRB	en Pl	0.07	1.80	1.40	0.009	0.364	0.265	0.371
AN174-203.05(14)-2	GDRB	en Pl	0.13	0.81	2.01	0.016	0.346	0.119	0.535
AN174-203.05(3)-1	GDRB	en Pl	0.05	1.94	1.49	0.007	0.320	0.285	0.395
AN174-203.05(5)-1	GDRB	en Pl	0.04	1.70	1.64	0.005	0.315	0.250	0.435
AN174-203.05(6)-1	GDRB	en Pl	0.03	1.64	1.58	0.003	0.339	0.241	0.420
AN174-203.05(7)-1	GDRB	en Pl	0.02	1.94	1.63	0.002	0.284	0.285	0.432
AN174-203.05(7)-2	GDRB	en Pl	0.02	0.66	1.98	0.002	0.379	0.097	0.525
AN174-203.05(8)-1	GDRB	en FK	0.03	1.29	1.53	0.004	0.405	0.189	0.406
AN174-203.05(8)-2	GDRB	en FK	0.04	1.39	1.57	0.005	0.380	0.205	0.416

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Muestra	Unidad	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
GDRB-1-A(1)-1	GDRB	en Pl	0.06	2.79	1.20	0.008	0.271	0.410	0.320
GDRB-1-A(10)-1	GDRB	en Pl	0.26	2.73	1.28	0.033	0.260	0.401	0.339
GDRB-1-A(11)-1	GDRB	en Pl	0.25	3.10	1.02	0.032	0.273	0.455	0.272
GDRB-1-A(12)-1	GDRB	en Pl	0.02	0.78	2.57	0.002	0.205	0.114	0.681
GDRB-1-A(13)-1	GDRB	en Pl	1.15	2.78	1.11	0.149	0.296	0.409	0.296
GDRB-1-A(14)-1	GDRB	en Pl	0.30	2.49	1.28	0.038	0.294	0.366	0.340
GDRB-1-A(2)-1	GDRB	en Pl	0.31	2.82	1.09	0.041	0.296	0.414	0.290
GDRB-1-A(3)-1	GDRB	en Pl	0.35	2.81	1.12	0.045	0.291	0.412	0.296
GDRB-1-A(3)-2	GDRB	en Pl	0.58	2.83	1.20	0.074	0.265	0.416	0.319
GDRB-1-A(4)-1	GDRB	en Pl	0.32	2.76	1.13	0.041	0.294	0.405	0.301
GDRB-1-A(6)-1	GDRB	en Pl	0.36	2.69	1.19	0.046	0.290	0.396	0.315
GDRB-1-A(6)-2	GDRB	en FK	0.03	0.12	3.18	0.003	0.139	0.018	0.844
GDRB-1-A(7)-1	GDRB	en Pl	0.04	3.50	0.93	0.005	0.238	0.515	0.248
GDRB-1-A(7)-2	GDRB	en Pl	0.04	2.93	1.22	0.005	0.246	0.431	0.324
GDRB-1-A(9)-1	GDRB	en FK	0.04	1.11	2.34	0.005	0.215	0.163	0.622
GDRB-1-A(9)-2	GDRB	en Qz	0.02	1.86	1.53	0.003	0.320	0.274	0.406
GDRB-1-A(9)-3	GDRB	en Pl	0.01	1.19	2.53	0.002	0.153	0.174	0.672
GDRB-1-B (1)-1	GDRB	en Pl	0.20	2.53	1.24	0.026	0.299	0.372	0.329
GDRB-1-B (1)-2	GDRB	en Pl	0.05	2.64	1.16	0.007	0.303	0.388	0.309
GDRB-1-B (10)-1	GDRB	en Pl	0.42	2.64	1.10	0.055	0.320	0.388	0.292
GDRB-1-B (11)-1	GDRB	en Pl	0.33	2.43	1.17	0.042	0.331	0.357	0.311
GDRB-1-B (12)-1	GDRB	en Pl	0.15	2.50	1.30	0.020	0.289	0.367	0.344
GDRB-1-B (13)-1	GDRB	en Pl	0.23	2.57	1.23	0.029	0.296	0.377	0.327
GDRB-1-B (15) -1	GDRB	en Pl	0.06	2.19	1.30	0.008	0.334	0.322	0.344
GDRB-1-B (16)-1	GDRB	en Pl	0.29	2.73	1.09	0.038	0.309	0.401	0.290
GDRB-1-B (2)-1	GDRB	en Pl	0.02	1.96	1.46	0.003	0.325	0.288	0.387
GDRB-1-B (3)-1	GDRB	en Pl	0.06	2.74	1.10	0.007	0.307	0.402	0.291
GDRB-1-B (4)-1	GDRB	en Pl	0.21	2.08	1.38	0.026	0.329	0.305	0.366
GDRB-1-B (4)-2	GDRB	en Pl	0.46	2.34	1.32	0.059	0.305	0.344	0.352
GDRB-1-B (5)-1	GDRB	en Pl	0.22	2.36	1.16	0.028	0.344	0.347	0.309
GDRB-1-B (6)-1	GDRB	en Pl	0.20	2.94	1.20	0.025	0.250	0.432	0.318
GDRB-1-B (7)-1	GDRB	en Pl	0.16	2.61	1.35	0.021	0.260	0.383	0.357
GDRB-1-B (8)-1	GDRB	en Pl	0.02	1.76	1.76	0.003	0.273	0.258	0.468
GDRB-1-B (9)-1	GDRB	en Pl	0.03	3.05	1.12	0.004	0.255	0.448	0.297
GDRB-1-B (9)-2	GDRB	en Pl	0.05	3.33	0.92	0.007	0.266	0.489	0.245
AN-143-252(15)-1	GDCC	en Pl	0.28	0.74	2.10	0.036	0.336	0.108	0.556
AN-143-252(15)-2	GDCC	en Pl	0.24	0.68	1.88	0.031	0.402	0.100	0.498
AN-143-252(17)-2	GDCC	en borde de opaco	0.42	0.69	2.35	0.055	0.274	0.102	0.624
AN-143-252(19)-1	GDCC	en Pl	0.20	0.74	1.95	0.025	0.374	0.109	0.517
AN-143-252(19)-2	GDCC	en Pl	0.73	0.84	2.17	0.092	0.301	0.124	0.576
AN-143-252(2)-1	GDCC	en FK	0.64	0.91	1.95	0.083	0.350	0.134	0.516
AN-143-252(20)-1	GDCC	en Pl	0.45	0.86	2.32	0.056	0.257	0.126	0.617
AN-143-252(20)-2	GDCC	en Pl	0.22	0.57	2.71	0.027	0.197	0.084	0.719
AN-143-252(22)-1	GDCC	en borde de Hb	0.27	0.83	2.16	0.035	0.304	0.122	0.574
AN-143-252(3)-2	GDCC	en Pl	0.19	0.56	2.28	0.025	0.312	0.082	0.607
AN-143-252(4)-1	GDCC	en Pl	0.41	0.82	2.01	0.052	0.346	0.120	0.534
AN-143-252(8)-1	GDCC	en Pl	0.25	0.90	2.27	0.032	0.265	0.132	0.603
AN-143-252(9)-1	GDCC	en Pl	0.26	0.77	2.07	0.033	0.337	0.113	0.549
AN-143-252(9)-2	GDCC	en Pl	0.23	0.60	2.19	0.029	0.331	0.088	0.581

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Muestra	Unidad	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
AN-143-252(1)-1	GDCC	en Pl	0.43	0.78	2.12	0.054	0.322	0.114	0.563
AN-143-252(10)-1	GDCC	en Pl	0.13	0.97	2.55	0.016	0.180	0.143	0.677
AN-143-252(10)-2	GDCC	en Pl	0.09	1.06	2.11	0.012	0.285	0.155	0.560
AN-143-252(11)-1	GDCC	en Pl	0.23	0.71	2.20	0.029	0.312	0.104	0.584
AN-143-252(12)-1	GDCC	en Pl	0.17	0.62	2.41	0.022	0.269	0.091	0.640
AN-143-252(12)-2	GDCC	en Pl	0.22	0.71	2.20	0.028	0.312	0.104	0.584
AN-143-252(13)-1	GDCC	en Pl	0.46	0.74	2.17	0.057	0.314	0.109	0.577
AN-143-252(14)-1	GDCC	en Pl	0.35	0.64	2.24	0.045	0.312	0.094	0.594
AN-143-252(14)-2	GDCC	en Pl	0.86	0.80	1.98	0.108	0.357	0.117	0.525
AN-143-252(17)-1	GDCC	en Pl	0.35	0.78	2.09	0.044	0.331	0.114	0.555
AN-143-252(17)-3	GDCC	en borde de opaco	0.15	0.63	2.28	0.019	0.302	0.092	0.606
AN-143-252(18)-1	GDCC	en Pl	0.11	1.39	1.80	0.014	0.318	0.204	0.478
AN-143-252(18)-2	GDCC	en Pl	0.70	1.68	1.82	0.089	0.272	0.246	0.482
AN-143-252(21)-1	GDCC	en Pl	0.54	0.75	2.13	0.068	0.324	0.111	0.566
AN-143-252(21)-2	GDCC	en Pl	0.20	1.14	1.83	0.026	0.347	0.167	0.486
AN-143-252(21)-3	GDCC	en Pl	0.05	0.78	1.92	0.006	0.375	0.114	0.510
AN-143-252(22)-2	GDCC	en borde de Qz	0.43	0.96	2.15	0.054	0.289	0.141	0.570
AN-143-252(23)-1	GDCC	en Pl	0.26	0.82	2.08	0.033	0.328	0.121	0.551
AN-143-252(23)-2	GDCC	en Pl	0.31	0.79	2.09	0.040	0.330	0.116	0.555
AN-143-252(3)-1	GDCC	en Pl	0.39	0.81	2.21	0.049	0.294	0.119	0.587
AN-143-252(6)-1	GDCC	en Pl	0.32	0.88	1.88	0.041	0.370	0.129	0.500
AN-143-252(6)-2	GDCC	en Pl	0.33	0.86	2.05	0.042	0.330	0.126	0.544
AN-143-252(6)-3	GDCC	en Pl	0.06	0.22	2.62	0.007	0.273	0.032	0.695
AN-143-252(7)-1	GDCC	en Pl	0.42	0.86	2.16	0.054	0.299	0.126	0.574
AN-143-252(7)-2	GDCC	en Pl	0.28	0.58	2.20	0.035	0.330	0.086	0.584
AN-143-252(7)-3	GDCC	en Pl	0.39	0.83	2.18	0.049	0.301	0.122	0.578
AN-143-252(8)-2	GDCC	en Pl	0.03	0.35	2.55	0.004	0.270	0.052	0.678
AN702-271(10)-1	GDCC	en Pl	0.27	0.34	2.37	0.034	0.322	0.050	0.628
AN702-271(12)-1	GDCC	en Qz	0.17	0.41	2.23	0.022	0.348	0.060	0.592
AN702-271(13)-1	GDCC	en Pl	0.18	0.39	2.45	0.023	0.291	0.057	0.651
AN702-271(14)-1	GDCC	en Pl	0.05	0.23	2.47	0.006	0.310	0.034	0.657
AN702-271(16)-1	GDCC	en Pl	0.03	0.38	2.32	0.004	0.327	0.056	0.617
AN702-271(17)-1	GDCC	en Pl	0.02	0.30	2.30	0.003	0.345	0.045	0.611
AN702-271(18)-1	GDCC	entre Qz y Bt	0.11	0.32	2.13	0.014	0.387	0.048	0.566
AN702-271(19)-1	GDCC	en Pl	0.07	0.42	2.22	0.009	0.350	0.061	0.589
AN702-271(2)-1	GDCC	en Pl	0.61	0.50	2.27	0.077	0.325	0.073	0.602
AN702-271(20)-1	GDCC	en Pl	0.57	0.37	2.17	0.073	0.370	0.054	0.576
AN702-271(21)-1	GDCC	en Pl	0.37	0.32	2.46	0.047	0.301	0.047	0.652
AN702-271(22)-1	GDCC	en Qz	0.33	0.32	2.45	0.042	0.303	0.047	0.650
AN702-271(23)-1	GDCC	en Qz	0.48	0.36	2.53	0.060	0.275	0.053	0.672
AN702-271(3)-1	GDCC	en Pl	0.20	0.37	2.21	0.026	0.358	0.055	0.587
AN702-271(6)-1	GDCC	en Pl	0.25	0.46	2.35	0.032	0.310	0.067	0.623
AN702-271(7)-1	GDCC	en Qz	0.02	0.35	2.22	0.002	0.359	0.051	0.590
AN702-271(7)-2	GDCC	en Qz	0.03	0.31	2.27	0.004	0.352	0.045	0.603
AN702-271(8)-1	GDCC	en Pl	0.09	0.33	2.48	0.012	0.293	0.048	0.659
AN702-271(9) -1	GDCC	en Pl	0.23	0.27	2.42	0.029	0.317	0.039	0.644
AN176-488(10)-3	DIOR	en Pl	0.05	0.65	2.25	0.007	0.308	0.096	0.596
AN176-488(11)-1	DIOR	en Pl	0.06	0.79	2.20	0.007	0.299	0.116	0.585
AN176-488(12)-1	DIOR	en Pl	0.15	0.66	2.30	0.019	0.292	0.098	0.611
AN176-488(12)-2	DIOR	en Pl	0.15	0.74	2.23	0.019	0.300	0.109	0.591
AN176-488(7)-1	DIOR	con opaco	0.08	0.67	2.23	0.010	0.310	0.098	0.592

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Muestra	Unidad	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
AN176-488(10)-1	DIOR	entre Pl y Qz	0.02	0.62	2.03	0.003	0.370	0.091	0.538
AN176-488(10)-2	DIOR	entre Pl y Qz	0.04	0.61	2.05	0.005	0.365	0.090	0.545
AN176-488(13)-1	DIOR	en Pl	0.15	0.63	2.33	0.019	0.289	0.093	0.618
AN176-488(13)-2	DIOR	en Pl	0.30	0.63	2.04	0.038	0.364	0.093	0.543
AN176-488(13)-3	DIOR	en Pl	0.03	0.47	2.54	0.004	0.255	0.070	0.675
AN176-488(14)-1	DIOR	en Pl	0.16	0.71	1.95	0.021	0.378	0.105	0.517
AN176-488(15)-1	DIOR	en Qz	0.16	0.79	2.00	0.021	0.354	0.117	0.530
AN176-488(15)-2	DIOR	en Qz	0.11	0.70	2.16	0.013	0.325	0.103	0.572
AN176-488(16)-1	DIOR	entre Pl y Qz	0.28	0.94	1.71	0.036	0.409	0.138	0.453
AN176-488(17)-1	DIOR	en Pl	0.13	0.90	1.95	0.017	0.352	0.131	0.517
AN176-488(18)-1	DIOR	en Pl	0.46	0.80	1.99	0.058	0.354	0.117	0.529
AN176-488(2)-1	DIOR	en Qz	0.34	0.81	1.98	0.043	0.355	0.118	0.527
AN176-488(2)-2	DIOR	en Pl	0.03	0.70	2.27	0.004	0.295	0.102	0.602
AN176-488(3)-1	DIOR	en Pl	0.23	0.75	1.91	0.029	0.382	0.110	0.508
AN176-488(3)-2	DIOR	en Pl	0.09	0.87	1.67	0.011	0.428	0.128	0.444
AN176-488(3)-3	DIOR	en Pl	0.07	0.59	1.85	0.009	0.423	0.086	0.491
AN176-488(4)-1	DIOR	en Pl	0.04	0.62	1.78	0.005	0.437	0.091	0.472
AN176-488(4)-2	DIOR	en Pl	0.20	0.55	2.12	0.025	0.356	0.081	0.564
AN176-488(6)-1	DIOR	en Pl	0.04	0.62	1.95	0.004	0.392	0.091	0.517
AN176-488(6)-2	DIOR	en Pl	0.03	0.69	2.02	0.004	0.362	0.101	0.537
AN176-488(8)-1	DIOR	en Qz	0.07	0.58	2.32	0.008	0.299	0.085	0.616
AN176-488(9)-1	DIOR	en Pl	0.20	0.99	1.83	0.026	0.369	0.146	0.485
AN176-488(9)-2	DIOR	entre Pl y Qz	0.20	0.71	1.97	0.025	0.374	0.104	0.522
AN176-488(9)-3	DIOR	en Qz	0.23	0.80	2.19	0.029	0.302	0.117	0.582
AN-D-16-359.85(1)-1	DIOR	con opaco	0.00	0.34	2.50	0.000	0.286	0.049	0.665
AN-D-16-359.85(10)-1	DIOR	en Pl	0.15	0.43	2.38	0.019	0.306	0.063	0.631
AN-D-16-359.85(11)-1	DIOR	en Pl?	0.03	0.36	2.54	0.004	0.274	0.053	0.673
AN-D-16-359.85(12)-1	DIOR	en Pl?	0.05	0.44	2.97	0.006	0.148	0.064	0.788
AN-D-16-359.85(13)-1	DIOR	con opaco	0.02	0.50	2.23	0.002	0.335	0.073	0.592
AN-D-16-359.85(14)-1	DIOR	entre Pl y Qz	0.04	0.46	2.53	0.005	0.260	0.068	0.672
AN-D-16-359.85(15)-1	DIOR	en Qz	0.10	0.42	2.24	0.012	0.345	0.061	0.594
AN-D-16-359.85(2)-1	DIOR	en Pl	0.22	0.57	2.24	0.028	0.323	0.084	0.593
AN-D-16-359.85(2)-2	DIOR	en Pl	0.29	0.51	2.26	0.036	0.325	0.075	0.600
AN-D-16-359.85(2)-3	DIOR	en Pl	0.03	0.47	2.57	0.004	0.247	0.070	0.683
AN-D-16-359.85(3)-1	DIOR	en Pl	0.01	0.46	2.39	0.002	0.298	0.068	0.634
AN-D-16-359.85(3)-2	DIOR	en Qz	0.08	0.54	2.33	0.010	0.303	0.080	0.617
AN-D-16-359.85(4)-1	DIOR	en Qz	0.04	0.38	2.58	0.005	0.259	0.056	0.686
AN-D-16-359.85(5)-1	DIOR	en Pl	0.14	0.40	2.53	0.018	0.269	0.059	0.672
AN-D-16-359.85(5)-2	DIOR	en Pl	0.04	0.36	2.49	0.005	0.285	0.053	0.662
AN-D-16-359.85(6)-1	DIOR	en Pl	0.02	0.34	2.81	0.003	0.205	0.050	0.745
AN-D-16-359.85(6)-2	DIOR	en Pl	0.04	0.41	2.73	0.005	0.216	0.060	0.724
AN-D-16-359.85(7)-1	DIOR	en Pl	0.27	0.68	2.30	0.034	0.290	0.100	0.610
AN-D-16-359.85(8)-1	DIOR	en Qz	0.07	0.48	2.43	0.008	0.285	0.070	0.645
AN-D-16-359.85(8)-3	DIOR	en Qz	0.42	0.60	2.41	0.053	0.274	0.087	0.639
AN-D-16-359.85(9)-1	DIOR	en Pl	0.10	0.33	2.74	0.012	0.225	0.048	0.727
AN344-72.04m B(1)-1	PQM	en Pl	0.09	0.27	2.50	0.012	0.296	0.040	0.665
AN344-72.04m B(2)-1	PQM	en pasta	0.08	0.25	2.41	0.010	0.323	0.036	0.640
AN344-72.04m B(3)-1	PQM	en pasta	0.13	0.39	2.31	0.016	0.330	0.057	0.612
AN344-72.04m B(3)-2	PQM	en pasta	0.14	0.35	2.57	0.017	0.267	0.051	0.682
AN344-72.04m B(4)-1	PQM	en pasta	0.09	0.22	2.63	0.011	0.269	0.033	0.698
AN344-72.04m B(4)-2	PQM	en pasta	0.05	0.20	2.71	0.006	0.250	0.030	0.720
AN344-72.04m B(5)-1	PQM	en Pl	0.15	0.30	2.79	0.026	0.215	0.045	0.741

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Muestra	Unidad	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
AN344-72.04m B(6)-1	PQM	en pasta	0.24	0.34	2.37	0.030	0.322	0.050	0.629
AN344-72.04m B(7)-1	PQM	en pasta	0.16	0.29	2.76	0.021	0.226	0.042	0.731
AN617-486.85(12)-1	PQM	en pasta	0.56	0.22	3.22	0.071	0.111	0.033	0.856
AN617-486.85(13)-1	PQM	en pasta	0.17	0.21	3.31	0.022	0.091	0.031	0.878
AN617-486.85(13)-2	PQM	en pasta	0.48	0.17	2.88	0.062	0.210	0.025	0.764
AN617-486.85(14)-2	PQM	en pasta	0.38	0.18	2.98	0.048	0.181	0.027	0.792
AN617-486.85(15)-1	PQM	en pasta	0.62	0.19	2.99	0.078	0.179	0.028	0.793
AN617-486.85(16)-1	PQM	en pasta	0.36	0.20	3.17	0.045	0.128	0.029	0.842
AN617-486.85(17)-1	PQM	en pasta	0.40	0.13	3.37	0.051	0.087	0.019	0.893
AN617-486.85(19)-1	PQM	en pasta	0.04	0.18	3.52	0.006	0.040	0.026	0.934
AN617-486.85(20)-1	PQM	en pasta	0.14	0.17	3.67	0.017	0.001	0.025	0.974
AN617-486.85(21)-1	PQM	en pasta	0.75	0.23	3.43	0.094	0.055	0.034	0.911
AN617-486.85(3)-1	PQM	en pasta	0.15	0.17	3.17	0.019	0.135	0.024	0.840
AN617-486.85(3)-2	PQM	en pasta	0.11	0.17	3.39	0.015	0.075	0.024	0.901
AN617-486.85(5)-1	PQM	en pasta	0.09	0.22	3.44	0.011	0.056	0.032	0.913
AN617-486.85(6)-1	PQM	en pasta	0.15	0.19	2.96	0.019	0.187	0.027	0.785
AN617-486.85(7)-1	PQM	en pasta	0.41	0.17	3.19	0.052	0.129	0.025	0.846
AN617-486.85(8)-1	PQM	en pasta	0.26	0.10	3.23	0.033	0.128	0.015	0.858
AN617-486.85(9)-1	PQM	en pasta	0.13	0.19	3.12	0.016	0.143	0.028	0.829
AN673-249.89(10)-1	PF	en pasta	0.16	0.25	2.69	0.021	0.249	0.037	0.714
AN673-249.89(11)-1	PF	en pasta	0.72	0.33	2.63	0.091	0.254	0.049	0.698
AN673-249.89(12)-1	PF	en Pl	0.31	0.21	3.38	0.040	0.073	0.030	0.896
AN673-249.89(12)-2	PF	en Pl	0.50	0.30	2.74	0.065	0.229	0.044	0.726
AN673-249.89(13)-1	PF	en Pl	0.34	0.26	2.62	0.043	0.266	0.038	0.696
AN673-249.89(14)-1	PF	en Pl	0.27	0.26	2.76	0.034	0.228	0.039	0.733
AN673-249.89(16)-1	PF	en FK?	0.36	0.21	2.53	0.046	0.297	0.031	0.672
AN673-249.89(16)-2	PF	en Pl	0.16	0.26	2.73	0.021	0.236	0.038	0.726
AN673-249.89(19)-1	PF	en Pl	0.43	0.27	2.44	0.055	0.313	0.039	0.647
AN673-249.89(2)-1	PF	en pasta	0.13	0.18	2.95	0.017	0.190	0.026	0.784
AN673-249.89(2)-2	PF	en pasta	0.13	0.20	3.14	0.017	0.138	0.029	0.833
AN673-249.89(22)-1	PF	en Pl	0.16	0.24	2.72	0.020	0.243	0.035	0.722
AN673-249.89(3)-1	PF	en Pl	0.15	0.28	3.04	0.019	0.151	0.041	0.808
AN673-249.89(3)-2	PF	en Pl	0.29	0.17	2.72	0.037	0.252	0.025	0.723
AN673-249.89(8)-1	PF	en Pl	0.69	0.19	3.00	0.117	0.177	0.027	0.795
AN673-249.89(9)-1	PF	en pasta	0.93	0.34	3.06	0.118	0.138	0.051	0.811
AN673-249.89(9-2)	PF	en pasta	0.83	0.32	2.98	0.106	0.163	0.048	0.790
AN737-65(1)-1	PF	en pasta	0.09	0.34	2.88	0.012	0.186	0.050	0.764
AN737-65(10)-1	PF	en pasta	0.08	0.34	2.99	0.010	0.156	0.049	0.795
AN737-65(11)-1	PF	en pasta	0.13	0.33	2.72	0.017	0.230	0.049	0.721
AN737-65(12)-1	PF	en pasta	0.05	0.27	2.81	0.007	0.215	0.039	0.746
AN737-65(13)-1	PF	en pasta	0.06	0.27	2.54	0.008	0.285	0.040	0.675
AN737-65(14)-1	PF	en pasta	0.14	0.38	2.80	0.018	0.201	0.055	0.744
AN737-65(15)-1	PF	en pasta	0.17	0.31	2.78	0.021	0.217	0.046	0.737
AN737-65(16)-1	PF	en pasta	0.05	0.28	2.81	0.006	0.212	0.041	0.746
AN737-65(16)-2	PF	en pasta	0.05	0.27	2.73	0.006	0.238	0.039	0.723
AN737-65(17)-1	PF	en pasta	0.09	0.39	2.55	0.012	0.267	0.057	0.677
AN737-65(2)-1	PF	en pasta	0.18	0.43	2.48	0.023	0.278	0.063	0.659
AN737-65(2)-2	PF	en pasta	0.24	0.36	2.52	0.030	0.278	0.052	0.669
AN737-65(3)-1	PF	en pasta	0.09	0.29	3.02	0.012	0.157	0.042	0.801
AN737-65(3)-2	PF	en pasta	0.03	0.18	2.78	0.004	0.236	0.027	0.737
AN737-65(4)-1	PF	en pasta	0.02	0.23	2.83	0.002	0.214	0.034	0.752
AN737-65(4)-2	PF	en pasta	0.02	0.34	2.80	0.003	0.207	0.050	0.744

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Muestra	Unidad	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
AN737-65(5)-1	PF	en pasta	0.03	0.28	3.12	0.004	0.130	0.041	0.829
AN737-65(6)-1	PF	en pasta	0.13	0.28	3.03	0.017	0.155	0.041	0.804
AN737-65(7)-1	PF	en pasta	0.08	0.34	3.02	0.010	0.147	0.050	0.803
AN737-65(8)-1	PF	en pasta	0.07	0.34	3.04	0.008	0.142	0.050	0.808
AN737-65(9)-1	PF	en pasta	0.14	0.35	3.01	0.018	0.150	0.051	0.800
AN-D-851-438.16(4)-1	PF?	en Pl	0.69	0.12	2.80	0.087	0.240	0.017	0.743
AN-D-851-438.16(4)-2	PF?	en Pl	0.16	0.13	2.84	0.020	0.227	0.020	0.753
AN-D-851-438.16(4)-3	PF?	en Pl	0.76	0.20	3.35	0.096	0.081	0.029	0.890
AN-D-851-438.16(6)-1	PF?	en Pl	0.68	0.16	3.17	0.087	0.135	0.024	0.841
AN-D-851-438.16(7)-1	PF?	en Pl	0.53	0.16	3.26	0.067	0.111	0.024	0.865
AN_D_148-477.89(1)-1	PDL	en Pl	0.13	0.13	3.37	0.017	0.086	0.019	0.896
AN_D_148-477.89(2)-1	PDL	en Pl	0.38	0.14	2.90	0.047	0.210	0.020	0.770
AN_D_148-477.89(3)-1	PDL	en Pl	0.57	0.17	3.57	0.072	0.027	0.025	0.949
AN_D_148-477.89(4)-1	PDL	en FK?	0.27	0.11	2.69	0.035	0.268	0.016	0.715
AN_D_148-477.89(5)-1	PDL	en Pl	0.16	0.13	3.34	0.020	0.095	0.019	0.886
AN375-198.7m A(3)-1	PDL	en Pl	0.05	0.19	3.35	0.007	0.082	0.028	0.890
AN375-198.7m B(4)-1	PDL	en pasta	0.31	0.12	2.81	0.038	0.237	0.017	0.746
AN375-246.1m(1)-1	PDL	en Pl	0.28	0.24	3.11	0.037	0.138	0.036	0.826
AN375-246.1m(2)-1	PDL	en pasta	0.24	0.17	2.64	0.030	0.275	0.026	0.700
AN375-246.1m(2)-2	PDL	en pasta	0.07	0.13	2.73	0.009	0.256	0.018	0.725
AN375-246.1m(2)-3	PDL	en pasta	0.14	0.14	2.90	0.018	0.210	0.021	0.770
AN375-246.1m(3)-1	PDL	en pasta	0.04	0.19	2.90	0.005	0.203	0.028	0.769
AN375-246.1m(3)-2	PDL	en pasta	0.10	0.18	2.86	0.012	0.213	0.027	0.760
AN375-246.1m(4)-1	PDL	en pasta	0.14	0.19	3.23	0.017	0.115	0.028	0.857
AN375-246.1m(4)-2	PDL	en pasta	0.13	0.18	3.21	0.017	0.120	0.027	0.853
AN375-246.1m(5)-1	PDL	en Pl	0.25	0.19	2.89	0.033	0.205	0.028	0.768
AN375-246.1m(5)-2	PDL	en Pl	0.90	0.25	3.08	0.115	0.145	0.036	0.818
AN375-246.1m(6)-1	PDL	en pasta	0.08	0.16	3.25	0.010	0.115	0.023	0.862
AN375-246.1m(7)-1	PDL	en pasta	0.13	0.13	3.64	0.016	0.015	0.019	0.967
AN375-246.1m(7)-2	PDL	en pasta	0.15	0.17	2.90	0.019	0.206	0.025	0.770
AN375-246.1m(8)-1	PDL	en Qz	0.16	0.27	3.05	0.021	0.151	0.040	0.810
AN616-186.97(2)-1	PDL	en pasta	0.09	0.29	2.64	0.012	0.256	0.042	0.702
AN616-186.97(2)-2	PDL	en pasta	0.08	0.14	3.49	0.010	0.053	0.020	0.927
AN616-186.97(3)-1	PDL	en pasta	0.15	0.47	2.77	0.019	0.196	0.069	0.735
AN616-186.97(4)-1	PDL	en pasta	0.99	0.33	3.37	0.125	0.057	0.048	0.895
AN746-337.57(4)-1	PDL	en Pl	0.45	0.14	3.12	0.056	0.151	0.021	0.828
AN746-337.57(5)-1	PDL	en Pl	0.19	0.14	3.49	0.024	0.052	0.020	0.927
AN-746-344.15(2)-1	PDL	en Pl	0.47	0.15	2.98	0.059	0.188	0.022	0.790
AN-746-344.15(4)-1	PDL	en Pl	0.35	0.15	3.00	0.044	0.183	0.021	0.796
AN-746-344.15(5)-1	PDL	en Pl	0.49	0.34	3.26	0.062	0.084	0.050	0.866
AN-746-344.15(7)-1	PDL	en pasta	0.80	0.20	2.77	0.101	0.235	0.029	0.736
AN-746-344.15(7)-2	PDL	en pasta	0.11	0.15	2.94	0.014	0.197	0.022	0.781

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Muestra	Unidad	observaciones	SO ₃	Cl	F	S	X _{OH} ^{Ap}	X _{Cl} ^{Ap}	X _F ^{Ap}
			% en peso			Proporciones atómicas			
AN-746-344.15(7)-3	PDL	en pasta	0.20	0.15	3.74	0.026	-0.015	0.023	0.992
AN-746-344.15(8)-1	PDL	en pasta	0.54	0.17	3.56	0.068	0.031	0.025	0.944
AN-746-344.15(8)-2	PDL	en pasta	0.10	0.15	3.16	0.013	0.141	0.022	0.838
AN-746-344.15(8)-3	PDL	en pasta	0.17	0.15	3.51	0.021	0.047	0.022	0.931
AN-746-344.15(8)-4	PDL	en Pl	0.56	0.17	3.12	0.071	0.147	0.024	0.828

Tabla D3. Análisis cuantitativos de volátiles en apatitas magmáticas de Río Blanco. CDRG: Granodiorita Río Blanco; GDCC: Granodiorita Cascada; DIOR: diorita; PQM: Pórfido qz-monzonítico; PF: Pórfido feldespático; PDL: Pórfido Don Luis. Pl: plagioclasa; Hb: hornblenda; Bt: biotita; FK: Feldespato potásico; Qz: cuarzo.

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

La salinidad de las inclusiones bifásicas, expresada en % en peso de NaCl equivalente, fue determinada mediante la ecuación de Bodnar (1993). Para determinar la salinidad en de las inclusiones polifásicas multisólidos con halita, se utilizó la ecuación de Sterner et al. (1988), en tanto que en aquellas con halita y silvita, se utilizó el procedimiento descrito por Roedder (1984), válido para el sistema ternario H₂O-NaCl-KCl. La densidad del fluido de las inclusiones, se determinó según proporciones volumétricas y aplicación de ecuaciones correspondientes, según Shepherd et al (1985).

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS			GRADO DE LLENADO				MICROTHERMOMETRÍA (°C)						SALINIDAD				
Tamaño (micrones)	Carácter	Fases	L	V	S				Congela.		Fusión		Homog. Burbuja		% NaCl equiv.	% KCl equiv.	
					halita	silvita	anhidri	opaco	Tc	Te	Tfh	Silvita	Halita	A gas			A líquido
Inclusiones de Tipo I (L+V)																	
25	P	L+V	0.9	0.1												383	9.1
16	P	L+V	0.8	0.2												396	13.5
14	P	L+V	0.8	0.2												400	16.1
12	P	L+V	0.7	0.3												408	14.6
28	PS	L+V	0.8	0.2					-68	-26	-9.4					306	13.3
21	PS	L+V	0.8	0.2					-71	-33	-11.9					374	15.9
25	P	L+V	0.9	0.1					-59	-25	-12.2					435	16.2
12	P	L+V	0.9	0.1							-8.6					377	12.4
18	P	L+V	0.8	0.2					-63	-31	-10.2					374	14.5
21	P	L+V	0.8	0.2					-65	-29	-12.9					387	16.8
13	P	L+V	0.8	0.2							-9.1					463	13.0
21	PS	L+V	0.9	0.1							-8.4					371	12.6
17	P	L+V	0.9	0.1							-9.4					281	13.3
19	P	L+V	0.85	0.15							-10.6					334	14.6
26	P	L+V	0.9	0.1							-14.5					386	18.2
22	P	L+V	0.8	0.2							-15.2					431	17.1
18	P	L+V	0.9	0.1							-9.6					554	13.5

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS			GRADO DE LLENADO				MICROTHERMOMETRÍA (°C)						SALINIDAD				
Tamaño (micrones)	Carácter	Fases	L	V	S				Congela.		Fusión		Homog. Burbuja		% NaCl equiv.	% KCl equiv.	
					halita	silvita	anhidri	opaco	Tc	Te	Tfh	Silvita	Halita	A gas			A líquido
Inclusiones de Tipo II (V+L)																	
30	P	V+L														>565	
26	P	V+L	0.4	0.55				0,05 ?								361	
20	P	V+L	0.2	0.8												390	
13	P	V+L	0.3	0.7							-3.9					415	6.3
16	P	V+L	0.2	0.8												420	5.4
28	P	V+L	0.3	0.7							-3.6					543	5.9
32	P	V+L	0.1	0.9							-2.6					299	4.3
18	P	V+L	0.2	0.8							-2.4					584	4.0

...the first of these is the fact that the...

...the second is the fact that the...

...the third is the fact that the...

...the fourth is the fact that the...

...the fifth is the fact that the...

...the sixth is the fact that the...

...the seventh is the fact that the...

...the eighth is the fact that the...

...the ninth is the fact that the...

...the tenth is the fact that the...

...the eleventh is the fact that the...

...the twelfth is the fact that the...

...the thirteenth is the fact that the...

...the fourteenth is the fact that the...

...the fifteenth is the fact that the...

...the sixteenth is the fact that the...

...the seventeenth is the fact that the...

...the eighteenth is the fact that the...

...the nineteenth is the fact that the...

...the twentieth is the fact that the...

ANEXO D. Análisis de volátiles de apatitas magmáticas.

Inclusiones de Tipo III-a (polifásicas multisólidos, homogenizan por disolución de halita)														
18	P	M	0.55	0.1	0.3			0,05 Hm			617	291	76.4	
15	P	M	0.45	0.1	0.4			0,05 ?			415	324	49.1	
16	P	M	0.35	0.3	0.3			0,05 ?			613	342	75.8	
19	PS	M	0.7	0.1	0.2						352	341	42.6	
14	P	M	0.75	0.1	0.15						311	309	39.0	
30	P	M	0.7	0.1	0.2						410	269	48.5	
14	P	M	0.7	0.1	0.2						404	293	47.9	
20	P	M	0.57	0.1	0.3			0.03			406	295	48.1	
28	P	M	0.7	0.1	0.2						401	289	47.6	
15	P	M	0.73	0.1	0.15			0.02			416	280	49.2	
24	P	M	0.63	0.2	0.15			0.02			384	221	45.7	
21	P	M	0.7	0.1	0.2						493	302	58.5	
26	P	M	0.6	0.1	0.3						409	286	48.4	
60	P	M	0.35	0.1	0.2	0.3		0.05			312	>565	370	

Inclusiones de Tipo III-b (polifásicas multisólidos, homogenizan por desaparición de burbuja)														
54	P	M	0.7	0.1	0.2			0,02hm			316	321	39.4	
58	P	M	0.8	0.1	0.1			0.02			293	326	37.6	
18	P	M	0.5	0.2	0.2	0.1					254	412	719	36 30.4
24	P	M	0.8	0.1	0.1						336	459	41.1	
18	P	M	0.38	0.4	0.2			0,02 ?			542	1048	65.6	
20	P	M	0.55	0.2	0.2						667	843	83.5	
12	P	M	0.55	0.2	0.2			0,05 ?			501	715	59.9	
15	P	M	0.38	0.3	0.3			0,02 ?			524	707	63.1	
18	P	M	0.7	0.1	0.2						257	522	35.1	
19	P	M	0.7	0.1	0.2						504	709	60.3	

Inclusiones fundida														
26	P	Melt										1209		

Tabla E1. Resultados de microtermometría de inclusiones fluidas. P=inclusiones fluidas primarias; PS: inclusiones fluidas pseudosecundarias; L+V= líquido >vapor; V+L= líquido<vapor; M= Multisólido (polifásica)

Anexo E:

Microtermometría de inclusiones fluidas

Este estudio fue realizado por el Profesor Santiago Collao en los laboratorios de Microscopía y Microtermometría del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Concepción.

Las mediciones microtermométricas de inclusiones fluidas fueron efectuadas en secciones pulidas-transparentes de 4x2.5 cm, utilizando una platina calentadora-enfriadora marca Linkam (descripción en Shepherd, 1981), modelo TP-92. La observación y medidas se efectuaron mediante el uso de un microscopio Nikon Optiphot. Los límites de temperatura medibles oscilaron entre los 600^o a - 180^o C. Las mediciones realizadas se corrigieron considerando valores de 1.3 y 1.7 °C, previa calibración con estándares de puntos de fusión conocidos entre - 28,99 a + 306,80 °C. Los valores más altos de temperatura, encontrados en inclusiones fluidas polifásicas en fenocristales primarios de cuarzo, se midieron en platina calentadora de alta temperatura Linkam modelo TS 1500, con límite de medida de 1500 °C.

Los parámetros microtermométricos determinados fueron principalmente la temperatura de homogenización (TH), la temperatura de depresión final del congelamiento de la fase fluida (TFf), la temperatura de fusión de los cristales de halita (TDh); menos frecuentemente se determinó la temperatura de fusión de los cristales de silvita (TDs), la temperatura de enfriamiento de la fase fluida (Tc) y la primera fusión de la fase congelada del fluido, como eutéctico (Te). En total se ejecutaron 50 mediciones microtermométricas en 2 secciones pulido-transparentes, derivadas de la muestra LHN10. La temperatura de homogenización, se obtuvo por la desaparición final de la fase gaseosa pasando a líquido (THl), la desaparición del líquido por expansión del gas (THg), o por disolución final de la fase sólida de la halita (Tabla C1). Estas, no son equivalentes a la temperatura de atrapamiento.

70148

(57)