

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA**

**CONCENTRACIÓN DE PLATA EN SULFUROS DE COBRE
DEL YACIMIENTO MANTOS BLANCOS,
CORDILLERA DE LA COSTA, NORTE DE CHILE**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGO

MERRIL AMOS GARAY MAUREIRA

PROFESOR GUÍA:
SR. BRIAN TOWNLEY CALLEJAS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
SR. VICTOR MAKSAEV JURCHUC
SR. CARLOS PALACIOS MONASTERIO

SANTIAGO DE CHILE
ENERO, 2007

Agradezco a Flor y Carlos por haberme enseñado a perseverar, a Marie-Eliza por compartir su fuerza conmigo y a Isaac por darme la alegría y las razones.

Resumen

El objetivo del presente trabajo de título es aportar los antecedentes básicos sobre la concentración de plata en los sulfuros del yacimiento Mantos Blancos. Se espera entregar información aplicable a las áreas de geología, planificación de producción y geometalurgia, dada la importancia que representa la recuperación de plata como un subproducto del proceso cuprífero.

La Cordillera de la Costa de la Región de Antofagasta, alberga varios depósitos de cobre Jurásicos, el mayor de ellos es Mantos Blancos que se ubica 45 km al Noreste de Antofagasta, inmediatamente al Este de la traza principal de la Zona de Falla de Atacama. Subordinada a la mineralización de cobre, han sido reportadas para este yacimiento, cantidades de 16 a 17 gr/ton Ag.

Se recolectaron muestras de sulfuros de cobre en un perfil del rajo central y de testigos de sondajes de diamantina del mismo sector. Luego de su preparación mecánica, 25 muestras de calcopirita, 3 muestras de bornita, 5 muestras de covelina secundaria y 2 muestras de calcosina secundaria, fueron analizadas por plata por el método de digestión ácida y absorción atómica.

Los contenidos de plata en calcopirita varían entre 2 y 336 ppm Ag (promedio de 24 ppm Ag); en bornita, entre 200 y 510 ppm Ag (promedio de 299 ppm Ag); en covelina, entre 199 y 1057 ppm de plata (promedio de 515 ppm Ag) y en calcosina, entre 172 y 812 ppm de plata (promedio de 492 ppm Ag). Además, se observó enriquecimiento supérgeno de plata y una tendencia positiva en los sulfuros tanto primarios como secundarios entre sus contenidos de plata y el aumento en cota.

Estos resultados más otros análisis termodinámicos basados en datos de presión y temperatura reportados para el yacimiento, permitieron concluir que la plata se incorporó en la estructura cristalina de los sulfuros de cobre y que la depositación de la plata fue controlada por:

- a) La estructura de las fases cristalinas, ya sea calcopirita, bornita, covelina o calcosina, asociada al contenido de cobre de cada mineral.
- b) La temperatura, según las condiciones termodinámicas de los fluidos mineralizadores.
- c) La precipitación secuencial de los fluidos, según la cota o distancia a la fuente de los fluidos hidrotermales y según el carácter primario o secundario de los sulfuros.

Se recomienda un estudio más completo en la misma línea con la incorporación al estudio de otros sulfuros como pirita y digenita, un método analítico de análisis puntual complementario al análisis químico y un mayor número de muestras analizadas que abarquen espacialmente todo el yacimiento a fin de modelar la distribución y la ocurrencia de plata en Mantos Blancos. Tal modelo permitiría entregar herramientas de decisión que favorezcan la recuperación de plata de la roca mineralizada, a modo de créditos de producción que permitan establecer costos más bajos y constantes para la Empresa Minera de Mantos Blancos.

Índice

<i>Título</i>	<i>Página</i>
Introducción	7
Marco geológico.....	9
Geología del yacimiento.....	12
Metodología.....	23
Contenidos de plata en los sulfuros de cobre.....	26
Microscopía a 1000 aumentos.....	35
Análisis Termodinámico.....	36
Discusión.....	42
Conclusión.....	54
Referencias.....	56
Anexos.....	62
Correlación entre las distintas definiciones litológicas de Mantos Blancos.....	62
Tabla de contenidos de plata en sulfuros de cobre de Mantos Blancos.....	65
Test estadísticos para asegurar la reproducibilidad de los datos.....	67
Construcción de diagramas $\log f S_2$ vs $\log f O_2$ y pH vs $\log f O_2$	69
Tabla de contenidos de plata según ecuaciones predictivas.....	76

Índice de Figuras

<i>Figura</i>	<i>Página</i>
Figura 1: Ubicación del distrito Mantos Blancos.....	8
Figura 2: Mapa geológico del distrito Mantos Blancos.....	10
Figura 3: Mapa geológico y perfil del yacimiento Mantos Blancos.....	13
Figura 4: Corte pulido de asociación calcopirita – bornita.....	20
Figura 5: Corte pulidos de la asociación bornita – digenita – calcosina supérgena.....	22
Figura 6: Corte pulido de la asociación calcopirita – covelina supérgena.....	24
Figura 7: Contenidos de plata en sulfuros en relación a sus contenidos de cobre.....	27
Figura 8: Desviación estándar de las medidas de plata en sulfuros.....	29
Figura 9: Contenidos de plata en sulfuros en relación a su cota.....	31
Figura 10: Contenidos de plata de los sulfuros de cobre según alteración.....	32
Figura 11: Contenidos de plata de los sulfuros de cobre según litología.....	34
Figura 12: Diagrama de $\log f O_2$ versus $\log f S_2$ para la alteración potásica.....	37
Figura 13: Diagrama de $\log f O_2$ versus $\log f S_2$ para la alteración sódica.....	38
Figura 14: Diagrama de $\log f O_2$ versus $\log f S_2$ para el enriquecimiento supérgeno.....	39
Figura 15: Solubilidad de plata en la alteración potásica.....	41
Figura 16: Solubilidad de plata en la alteración sódica.....	43
Figura 17: Solubilidad de plata en el enriquecimiento supérgeno.....	44
Figura 18: Distintas unidades litológicas definidas en el yacimiento.....	63
Figura 19: Correlación de contenidos de plata en sulfuros.....	68
Figura 20: Diagrama de pH versus $\log f O_2$ con límites de isoactividad numerados.....	70

1. Introducción

En este informe se presentan los resultados de un estudio piloto sobre la concentración de plata en sulfuros primarios y secundarios del yacimiento de cobre Mantos Blancos, ubicado 45 kms al Noreste de la ciudad de Antofagasta (Figura 1).

La Empresa Minera de Mantos Blancos ha producido más de 2,6 Mton de Cu fino desde 1955 y, actualmente, el yacimiento tiene recursos por 0,94 Mton Cu (Orrego et al., 2006). La ley de plata del yacimiento es de 16 a 17 gr/ton Ag (ley de cabeza; Pizarro, 1997; Infanta, 2002) y se han producido más de 1 Moz de plata (Orrego et al., 2006).

Asociada al enriquecimiento supérgeno se ha descrito la existencia de plata nativa en cantidades muy menores (Chávez , 1985) y no se ha reportado la presencia de otros minerales de plata. Por otra parte, Chávez (1985) describe “altos” contenidos de plata en la asociación bornita-digenita por sustitución de plata por cobre.

El objetivo de este trabajo es aportar los antecedentes preliminares que permitan planificar un estudio de mayor envergadura, tanto respecto de la concentración de plata en sulfuros como de la distribución de la plata en el yacimiento, dada la importancia que representa la recuperación de plata como un subproducto del proceso minero cuprífero, a modo de créditos de producción que permitan establecer costos más bajos y constantes.

De lograr un buen conocimiento de la ubicación de plata en sulfuros y dado que el porcentaje de sulfuros en la roca y los tipos de sulfuros y sus proporciones son parámetros incluidos en los mapeos de producción, se tendrá entonces un modelo predictivo de la mineralización de plata, aplicable a la planificación de producción y al mejoramiento de la recuperación de plata en la planta de tratamiento de sulfuros.

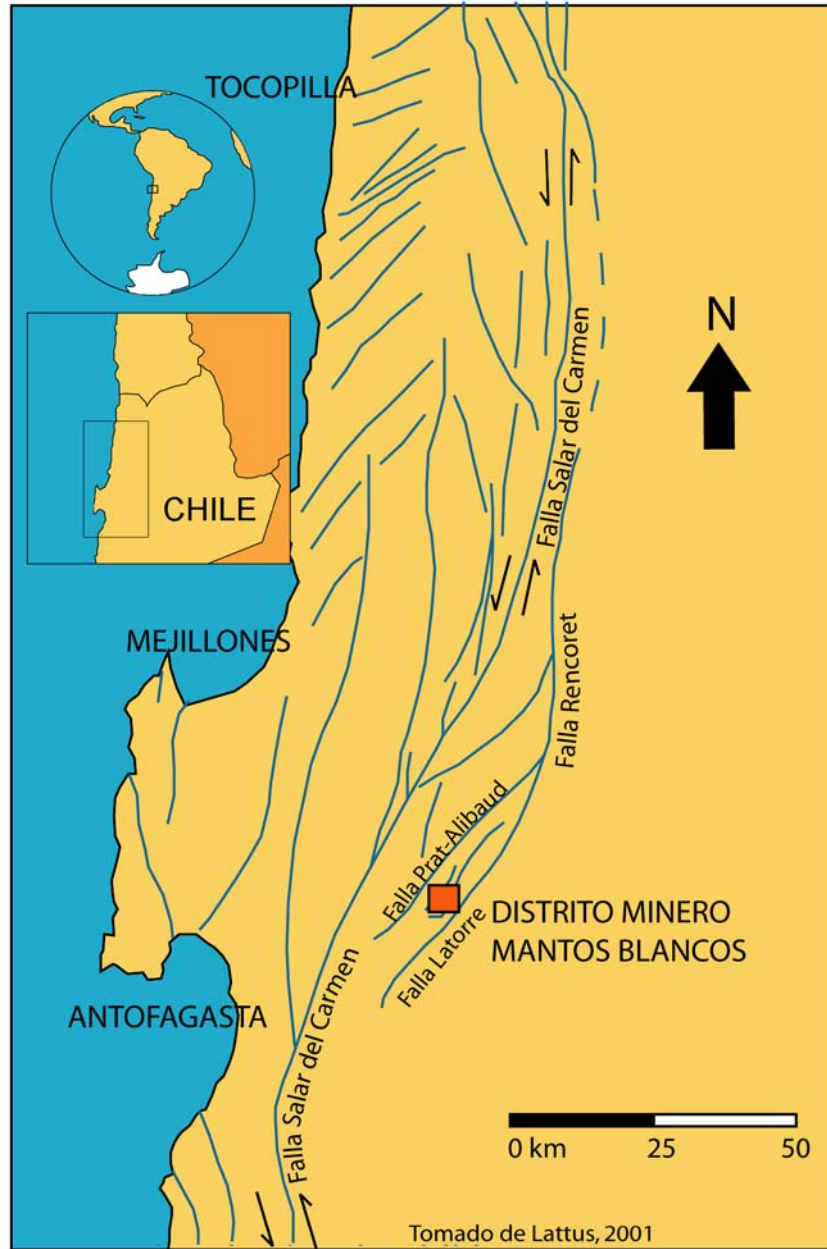


Figura 1: Ubicación del distrito Mantos Blancos (en un cuadrado naranja) con respecto a la Zona de Falla de Atacama en la Cordillera de la Costa del Norte de Chile (Lattus, 2001).

Para realizar estos propósitos, se tomaron muestras de sulfuros de cobre del centro del yacimiento, se les realizaron cortes pulidos para caracterizar la mineralización sulfurada y se midieron, por el método de digestión ácida y absorción atómica, sus concentraciones de plata.

También, se estudió la probable estequiometría y estabilidad de los complejos metálicos y la solubilidad de la plata en las condiciones fisicoquímicas y termodinámicas que hipotéticamente gobernaron la formación del yacimiento, esto, sumado a los análisis de geoquímica y de microscopía, permitió elaborar algunas conclusiones sobre la mineralización de plata en el yacimiento Mantos Blancos.

2. Marco geológico

2.1 Rocas

El sector de la Cordillera de la Costa, donde se ubica el distrito Mantos Blancos, esta constituido por una pila volcánica Jurásica Superior perteneciente a la Formación La Negra (García, 1967), principalmente compuesta por lavas andesítico basálticas y tobas, y por plutones calcoalcalinos dioríticos a granodioríticos jurásicos dispuestos en franjas de orientación Noreste - Sudoeste (Plutón Cerro Negro, Plutón Ancla y Plutón Alibaud) (Figura 2).

Las rocas volcánicas de composición bimodal (andesitas y riolitas) que albergan el yacimiento Mantos Blancos, pueden ser consideradas como un centro félsico, perteneciente a la Formación La Negra, de composición predominantemente máfica (Cornejo et al., 2006).

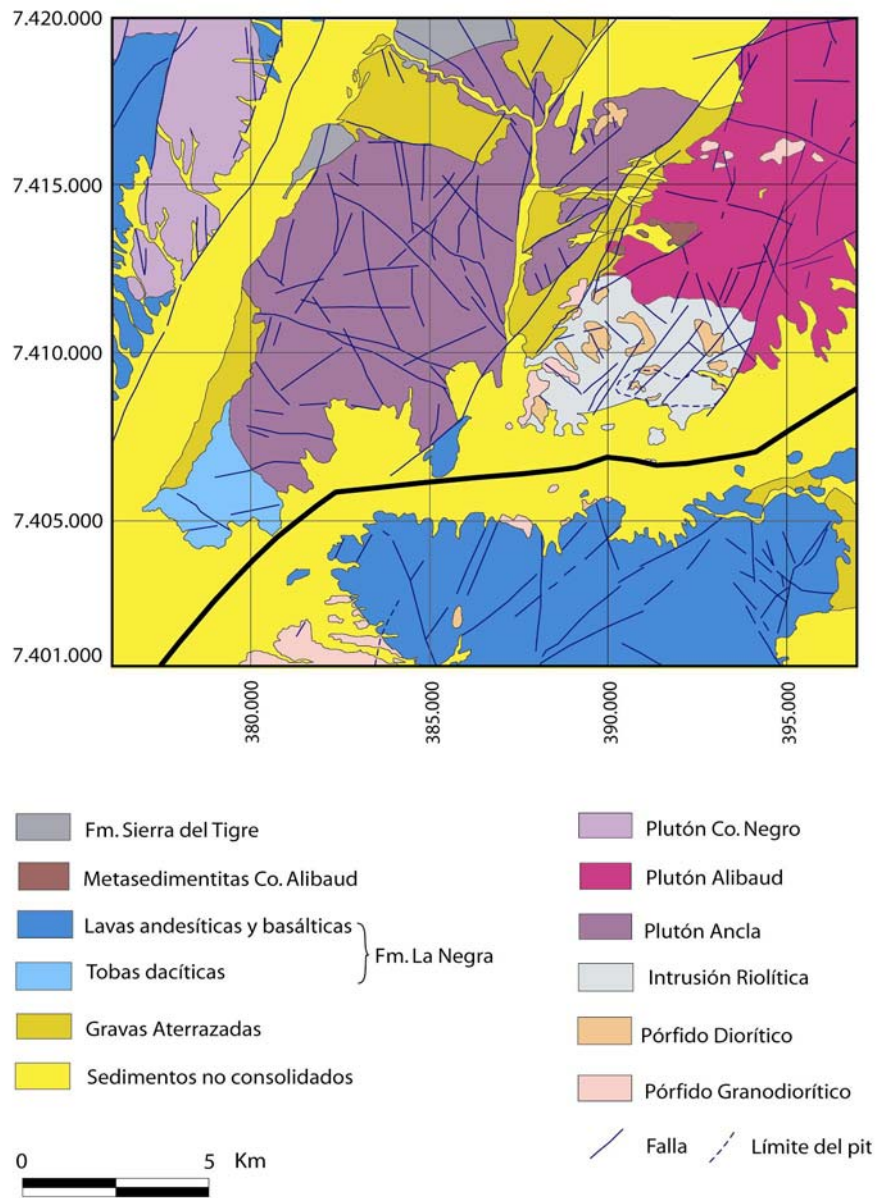


Figura 2: Mapa geológico del distrito Mantos Blancos (Tomado de Ramírez et al., 2006).

Posteriormente, las rocas volcánicas fueron intruidas por un complejo de stocks y sills de composición diorítica a granodiorítica, contemporáneo al desarrollo de un sistema de brechas magmático – hidrotermales (Ramírez et al., 2006).

Todas estas rocas ígneas representarían en el distrito, el arco magmático producto de subducción, que se habría establecido en el Jurásico a lo largo del margen occidental de Sudamérica (Pichowiak, 1994; Grocott et al., 1994; Scheuber y González, 1999).

También afloran en el distrito, como relictos aislados, rocas metasedimentarias asignadas al Paleozoico Superior - Triásico (Niemeyer, et al., 1997; Cortés, 1998; Bernal, 2003).

Finalmente, todas las rocas mencionadas fueron intruídas por diques dioríticos y monzodioríticos, que se distribuyen ampliamente en el distrito.

2.2 Fallas

El yacimiento Mantos Blancos se ubica 14 km al Este de la traza principal de la Zona de Falla de Atacama, llamada en la latitud del yacimiento Falla Salar del Carmen, y al Oeste de la falla Latorre-Rencoret (Figura 1). La Zona de Falla de Atacama es el rasgo estructural dominante en la actual Cordillera de la Costa del Norte de Chile, se extiende, con rumbo preferente Norte – Sur, por más de 1000 km desde los 20° S hasta, aproximadamente, los 29° de latitud Sur (Naranjo, 1987) y ha estado activa desde antes del Jurásico Superior (Sheuber y Andriessen, 1990).

Se puede inferir, para la Zona de Falla de Atacama, un sentido de cizalle sinistral, según estructuras miloníticas a lo largo de esta zona de falla. Dataciones de dichas milonitas, entregan una edad de deformación entre 125 y 139 ± 5 Ma ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en biotita y hornblenda, Sheuber y González, 1999; K-Ar en roca total para una milonita al Norte de Papozo, Hervé, 1987).

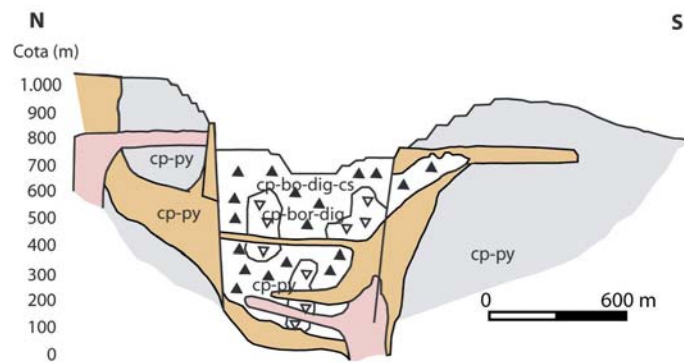
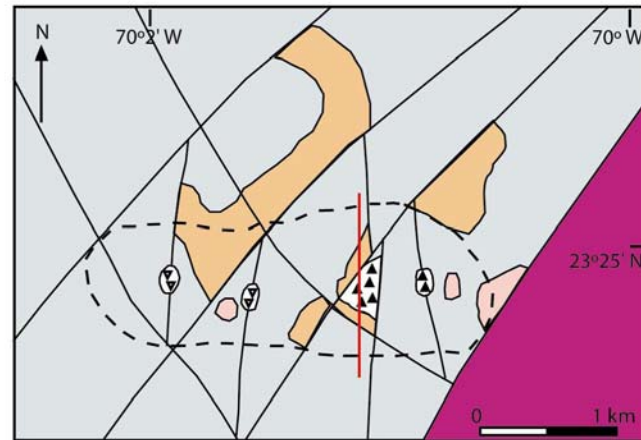
A nivel distrital, asociadas a la Zona de Falla de Atacama, se encuentran numerosas fallas, generalmente, de rumbo Noreste y subverticales, que presentan la configuración de un duplex en dominio frágil que habría sido producido por un sistema de deformación transcurrente sinistral y por la geometría curva de la traza principal de la Zona de Falla de Atacama en la latitud del yacimiento (Figura 1). Esto habría generado una transpresión con dirección dominante orientada Noroeste - Sudeste (Cortés et al., 2000).

3. Geología del yacimiento

3.1 Rocas

En relación de contacto por falla y por intrusión con el Plutón Alibaud, el Plutón Ancla y la Formación la Negra, aflora el conjunto de rocas que alberga el yacimiento Mantos Blancos. La roca de caja del yacimiento ha sido estudiada en detalle por Chávez (1985), quién la describió como una secuencia de flujos y brechas volcánicas de composición andesítica a riolítica; por Pizarro (1997), quién redefinió algunas unidades litológicas propuestas por Chávez (1985), pero mantuvo el mismo esquema volcánico - volcanoclástico, y, por Ramírez et al. (2006), quienes, con una mayor exposición geológica del yacimiento (propia de 20 años de avance en el desarrollo minero) y nuevos datos geológicos, describen la roca de caja del yacimiento como un domo riolítico con brechas magmático - hidrotermales félsicas, intruido por stocks y sills dioríticos a granodioríticos, los cuales gradan hacia superficie a brechas magmático-hidrotermales (Figura 3).

Finalmente, Cornejo et al. (2006) ofrecen una visión integradora de los estudios anteriores caracterizando la roca de caja del yacimiento Mantos Blancos como un domo riolítico



- ▲▲ Brecha Magmático Hidrotermal Diorítica a Granodiorítica
- Stocks y Sills Granodioríticos
- Stocks y Sills Dioríticos
- ▼▼ Brecha Magmático Hidrotermal Félsica
- Domo Riolítico
- Granodiorita Alibaud
- Falla
- /- Límite del pit

Tomado de Ramírez et al., 2006

Figura 3: Mapa geológico y perfil (indicado como una línea roja en la planta) del yacimiento Mantos Blancos.

con ignimbritas dacíticas asociadas, esta unidad, que es llamada “dacita cuarcífera y dacita porfídica (en la terminología de la mina)”, es cortada por pórfidos dacíticos subvolcánicos o “andesita intrusiva (en la terminología de la mina)” y estaría intercalada en una secuencia predominantemente andesítica: subyacida por la “andesita inferior (en la terminología de la mina)”, compuesta por andesitas amigdaloidales y brechas volcánicas, y sobreyacida por la “andesita superior (en la terminología de la mina)”, compuesta por una secuencia de ignimbritas dacíticas, andesitas, brechas volcánicas y una arenisca.

Aun cuando las rocas que albergan el yacimiento Mantos Blancos han sido descritas de distinta forma por los autores que han estudiado la petrología del depósito, es posible correlacionar las unidades definidas por Chávez (1985), Pizarro (1997) y Ramírez et al. (2006) (Para un mayor detalle en este punto, ver Anexo A).

Ramírez et al. (2006) definieron informalmente las rocas que albergan el yacimiento Mantos Blancos como el Complejo Ígneo Mantos Blancos, que consiste de las siguientes unidades de litológicas:

Domo Riolítico:

Riolita con estructura de domo volcánico con bandeamientos de flujo que varían entre 1 y 4 cm de espesor. En su parte central y profunda presenta texturas porfídicas con fenocristales (1-5 mm) de cuarzo corroído y feldespatos en una masa fundamental félsica. La riolita es intruida por sills dioríticos y granodioríticos y al Oeste del pit, se intercala con tobas félsicas y lavas andesíticas.

El Domo Riolítico fue datado como anterior a un evento filico datado en $155,4 \pm 0,6$ y $156,6 \pm 0,5$ Ma ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en plagioclasa fuertemente sericitizada; Oliveros et al., 2006) y se estima su edad de cristalización en $181,8 \pm 0,6$ Ma (U/Pb en circón; Cornejo et al., 2006). Las tobas félsicas fueron datadas en $181,7 \pm 0,2$ Ma (U/Pb en circón; Cornejo et al., 2006).

Brechas Magmático - Hidrotermales Félsicas:

Brechas magmático - hidrotermales monomícticas y matriz soportadas, que han sido reconocidas en el Domo Riolítico. La matriz está compuesta por polvo de roca riolítica y los fragmentos son del mismo Domo Riolítico, irregulares y mal seleccionados, que varían entre un centímetro y varios metros.

Las Brechas Magmático - Hidrotermales Félsicas forman cuerpos irregulares de 100 a 250 m de extensión vertical y plantas ovaladas a circulares de 50 a 100 m de diámetro y, en el centro del depósito, son cortadas por otras brechas de composición diorítica a granodiorítica.

Sistema Bimodal de Stocks y Sills:

El Domo Riolítico es intruido por un complejo subvolcánico de stocks y sills dioríticos y granodioríticos porfídicos. Localmente, es posible observar que los stocks son alimentadores de los sills, los cuales tienen potencias de 10 a 50 m.

El pórfido granodiorítico tiene fenocristales de hornblenda, plagioclasa, cuarzo y biotita, que constituyen entre el 10 y el 30% de la roca, en una masa fundamental de cuarzo, feldespato, biotita y hematita. El pórfido diorítico presenta fenocristales de piroxeno y anfíbola, que constituyen entre el 5 y el 10% de la roca, en una masa fundamental de piroxeno, plagioclasa y magnetita. En ambos tipos de roca, se observan variaciones texturales a roca afanítica en los márgenes de la intrusión.

Son comunes las intrusiones mutuas entre pórfidos granodioríticos y dioríticos. Los enclaves dioríticos, presentan contactos de formas convolutas o de flama, con la roca granodiorítica. Los enclaves granodioríticos, en cambio, muestran contactos angulosos y brechizados con la roca diorítica.

Los pórfidos granodioríticos y dioríticos fueron datados en $142,2 \pm 1$ y $141,6 \pm 0,6$ Ma, respectivamente ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en anfíbola, Oliveros et al., 2006).

Brechas Magmático - Hidrotermales Dioríticas a Granodioríticas:

En la parte superior de algunos stocks dioríticos y granodioríticos, relacionadas a fallas de dirección Norte - Sur, se reconocen brechas magmático - hidrotermales polimícticas y matriz soportadas con fragmentos angulares a subredondeados del Domo Riolítico y de pórfidos granodioríticos y dioríticos, que varían en tamaño de 1 cm hasta 15 m. Estas brechas son cuerpos verticales con extensión de aproximadamente 700 m en la vertical y diámetros de 100 a 500 m. La brecha mayor y central en el depósito, es cortada por al menos tres sills, dos dioríticos y uno granodiorítico.

En la parte superior, las brechas muestran características hidrotermales con una matriz compuesta por minerales hidrotermales de ganga y de mena. La parte baja de los cuerpos de brechas, en cambio, presentan características ígneas, con matriz granodiorítica y fragmentos dioríticos o matriz diorítica y fragmentos granodioríticos.

Diques Máficos:

Las intrusiones más recientes en el yacimiento corresponden a un enjambre de diques dioríticos subverticales de rumbo preferente NNE.

Los diques presentan texturas porfídicas con fenocristales, que representan entre 10 y 25 % de la roca, de plagioclasa, anfíbola y piroxeno, en una masa fundamental muy fina de feldespato, anfíbola, biotita y magnetita. Presentan potencias variables entre 1 y 12 m y representan alrededor del 15% del volumen total de la roca del yacimiento.

Los diques fueron datados en 149 ± 13 Ma (K/Ar en hornblenda; Chávez, 1985), en $147,4 \pm 1,2$ Ma ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en plagioclasa; Munizaga et al., 1991), en $147,9 \pm 0,8$ Ma ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en

anfíbola; Cornejo et al., 2006) y en $142,7 \pm 2$ Ma ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en anfíbola; Oliveros et al., 2006).

3.2 Alteración hidrotermal y mineralización

Las Brechas Magmático Hidrotermales Dioríticas a Granodioríticas conforman los centros del desarrollo de la principal alteración hidrotermal y mineralización (Ramírez et al., 2006).

Los cuerpos de mena se distribuyen discontinuamente en un área de 3 x 1 km con dirección Este Oeste y 600 m de profundidad (previo a la explotación), a partir de la cota 450 m, donde comienza la mineralización hipógena.

3.2.1 Alteración hidrotermal y mineralización primaria

3.2.1.1 Alteración cuarzo sericítica

Un evento filico que posiblemente se desarrolló en todo el Domo Riolítico (Ramírez et al., 2006) consiste de alteración cuarzo sericítica penetrativa con disseminación de calcopirita, bornita, pirita y cuarzo en fragmentos y en la matriz de las Brechas Magmático - Hidrotermales Félsicas y de un stockwork de vetillas de halos cuarzo sericíticos con suturas de calcopirita, bornita, pirita y cuarzo,

La alteración cuarzo sericítica es considerada por Ramírez et al. (2006) como un primer evento hidrotermal a los ~ 155 Ma (según dataciones $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en plagioclasa fuertemente sericitizada en el Domo Riolítico, realizadas por Oliveros et al. (2006), que entregaron edades de $155,4 \pm 0,6$ y $156,6 \pm 0,5$ Ma), probablemente relacionado a la formación de las Brechas Magmático - Hidrotermales Félsicas y previo a lo que consideran como un segundo y principal evento hidrotermal, compuesto por una sucesión de alteraciones potásica, propilítica y sódica.

3.2.1.2 Alteración potásica

Un evento potásico, centrado en las Brechas Magmático Hidrotermales Dioríticas a Granodioríticas y afectando todas las litologías del yacimiento, se caracteriza por una asociación de feldespatos potásico, turmalina, biotita, magnetita, calcopirita, digenita y menor pirita que se desarrolla como mineralización diseminada, rellenando amígdalas en el pórfido diorítico y como vetillas sinuosas en el Domo Riolítico (Ramírez et al., 2006).

Relictos de feldespatos potásico, turmalina y biotita se observan en todo el yacimiento, sugiriendo que la alteración potásica fue inicialmente más extensa pero que fue obliterada por la superposición de estados posteriores de alteración (Ramírez et al., 2006).

3.2.1.3 Alteración propilítica

Obliterando la alteración potásica y afectando todas las rocas del yacimiento, un evento propilítico se presenta como diseminación, relleno de amígdalas en el pórfido diorítico y como vetillas de una asociación de cuarzo, clorita, epidota, calcita, albita, sericita, hematita y menor calcopirita, galena y pirita (Ramírez et al., 2006).

La alteración propilítica tiene envergadura distrital como rellenos de espacios vacíos y reemplazos de fenocristales máficos, feldespáticos y de masa fundamental en rocas volcánicas, por cuarzo, clorita, epidota y pirita (Chávez, 1985; Ramírez et al., 2006).

Tanto la alteración potásica como la propilítica habrían ocurrido coetáneas con la intrusión de los stocks dioríticos y granodioríticos y la brechización magmático hidrotermal, por la migración de los fluidos desde los stocks como fuente de calor (Ramírez et al., 2006).

3.2.1.4 Alteración sódica

Un evento sódico, tal como las alteraciones potásica y propilítica, está centrado en las Brechas Magmático Hidrotermales Dioríticas a Granodioríticas y se caracteriza por la

asociación albita como reemplazo de feldespatos, hematita, pirita, calcopirita, bornita, digenita y menor cuarzo, que se presenta como disseminación, relleno de cavidades y como vetillas, particularmente intensas en los sills dioríticos que intruyen las Brechas Magmático - Hidrotermales Dioríticas a Granodioríticas (Ramírez et al., 2006).

La alteración sódica se habría desarrollado posterior a la intrusión de los sills dioríticos y granodioríticos, que al cortar las brechas habrían sellado el sistema hidrotermal provocando una sobrepresurización de los fluidos, un posterior hidrofracturamiento de la roca y la migración de los fluidos desde los sills como una segunda fuente de calor, condición en la que el campo de estabilidad de la albita se habría expandido a expensas del feldespato potásico (Ramírez et al., 2006).

Un fragmento diorítico de Brecha Magmático Hidrotermal (muestra CPM-54), afectada por una intensa albitización penetrativa en la roca, fue tomada en la brecha central en la cota 708 m. En esta muestra se describió una veta de calcopirita – bornita de 3 cm de espesor con una fuerte disseminación de calcopirita – bornita desde la sutura hacia la roca y amígdalas menores a 1 mm rellenas con calcopirita y bornita en todo el fragmento diorítico.

El corte pulido de esta veta (Figura 4) muestra calcopirita incluida en bornita y bornita incluida en calcopirita con contactos ondulados pero bien definidos, además de escasa pirita y un muy incipiente reemplazo lamelar de bornita por covelina supérgena. Otro corte pulido de esta misma muestra, enseña una amígdala rellena por bornita y calcopirita (Figura 4).

La alteración sódica, tal como la alteración propilitica, se manifiesta a nivel distrital, sin embargo, la albitización es más intensa en las áreas de formación de mena y afecta todos los tipos litológicos del yacimiento por sobre la cota 400 m (Tassinari et al., 1993).

Albitas de la alteración sódica fueron datadas por Munizaga et al. (1991) por el método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, con edades de $145 \pm 2,4$ y 146 ± 1 Ma. Estas dataciones son consistentes con las dataciones de un grupo de sericitas datadas por Oliveros (2005) por el método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de entre 145,6 y 147,5 Ma.

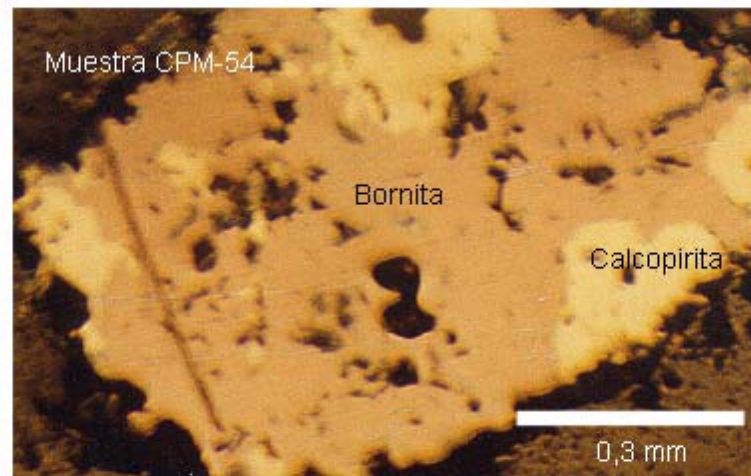
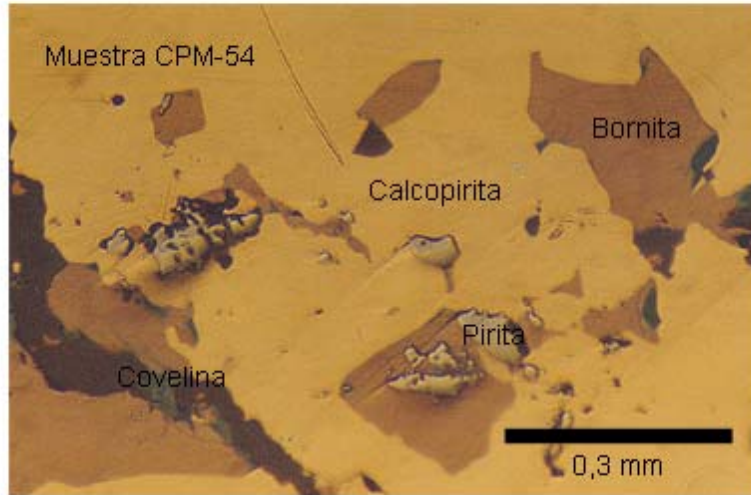


Figura 4: Cortes pulidos de la mineralización de mena. Vetilla (arriba) y amígdala (abajo), rellenas por la asociación calcopirita – bornita.

3.2.2 Sulfuros secundarios

Chávez (1985) describe covelina y digenita hipógena, pero en el sector Este del yacimiento. En el sector central, desde donde han sido recolectadas las muestras para este estudio, Chávez (1985), así como Ramírez et al. (2006), reportan calcosina y covelina de origen exclusivamente supérgeno.

La calcosina supérgena, reemplaza total o parcialmente la asociación primaria bornita - digenita, y genera zonas de alta ley de cobre en las Brechas Magmático - Hidrotermales con la asociación calcosina - bornita - digenita como constituyente principal de la matriz de las brechas.

El enriquecimiento supérgeno es más intenso en las Brechas Magmático - Hidrotermales Dioríticas a Granodioríticas, probablemente, por razones de mejor permeabilidad y mayor abundancia de sulfuros primarios, en relación a las demás unidades litológicas del yacimiento.

Los contactos entre estas unidades litológicas de alta ley y el Domo Riolítico, se ven reflejados en la mineralogía y en el volumen de la mena, donde una asociación de bornita - digenita - covelina en las brechas, puede cambiar a una débil mineralización de calcopirita - pirita en la riolita (Chávez, 1985).

Una muestra de Brecha Magmático - Hidrotermal, tomada de la cota 708 m (muestra NM-1, Figura 5), presenta una intensa albitización de los fragmentos, con epidota relictas, y matriz de calcosina maciza con relictos de bornita - digenita e inclusiones de hematita. Probablemente, la hematita se produce como resultado de una liberación de hierro en el reemplazo de bornita por calcosina.

También es habitual encontrar relictos de calcopirita, con texturas de embahiamiento y de reemplazo lamelar por covelina. Cuando el reemplazo es más intenso, la covelina oblitera a la calcopirita completamente.

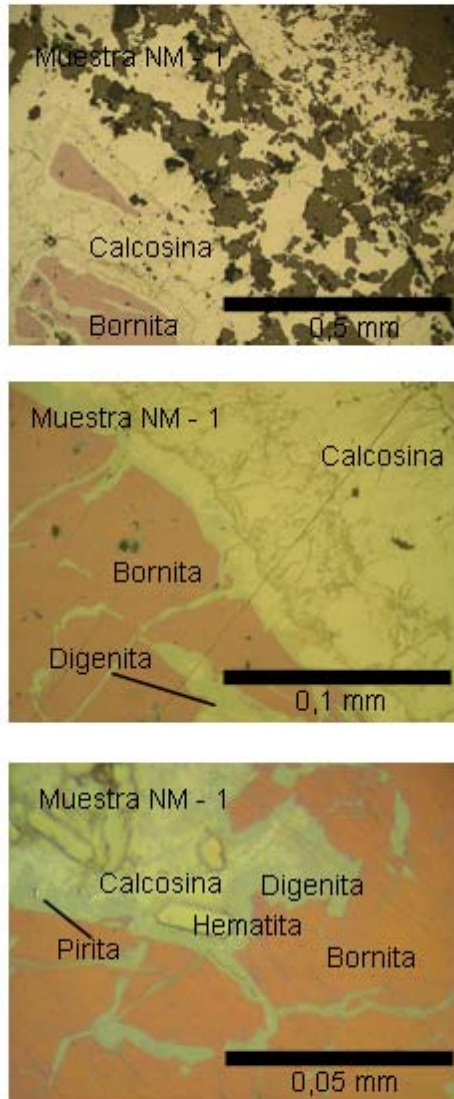


Figura 5: Cortes pulidos de la mineralización de mena a 100, 500 y 1000 aumentos. Matriz de Brecha Hidrotermal, rellenas por la asociación bornita – digenita – calcosina supérgena.

Una muestra de pórfido diorítico, tomada de la cota 768 m (muestra M 24), presenta vetillas de calcopirita de 0,4 - 0,7 mm con covelina en los bordes, además la muestra presenta covelina diseminada y calcopirita - covelina como relleno de amígdalas. En un corte pulido de esta muestra (Figura 6), se observa en los bordes de una vetilla de calcopirita, reemplazo lamelar por covelina.

3.3 Fallas

En Mantos Blancos, se han reconocido tres grupos de fallas: de rumbo Nordeste (Mercedes, Tercera y Quinta), Noroeste (Casino, Polvorín y Cabecera) y Norte - Sur (Elvira, Nora y Marina) (Figura 3). Las fallas de sentido Nordeste y Noroeste son estructuras subverticales que evidencian movimientos sinistral y dextral, respectivamente, y las estructuras Norte - Sur corresponden a fallas normales de manteos entre 50° y 80° al Oeste y al Este (Lattus, 2001).

4. Metodología

Todas las muestras recolectadas fueron extraídas desde el rajo central y de testigos de sondajes de diamantina del mismo sector, en un perfil referencial que se muestra como una línea roja en la Figura 3, y que corresponde al núcleo del depósito, de acuerdo al desarrollo minero actual.

Las muestras fueron descritas bajo lupa binocular en cuanto a litología, mineralización y alteración. Algunas de ellas fueron seleccionadas para efectuar cortes pulidos, de modo de observar las menas al microscopio.

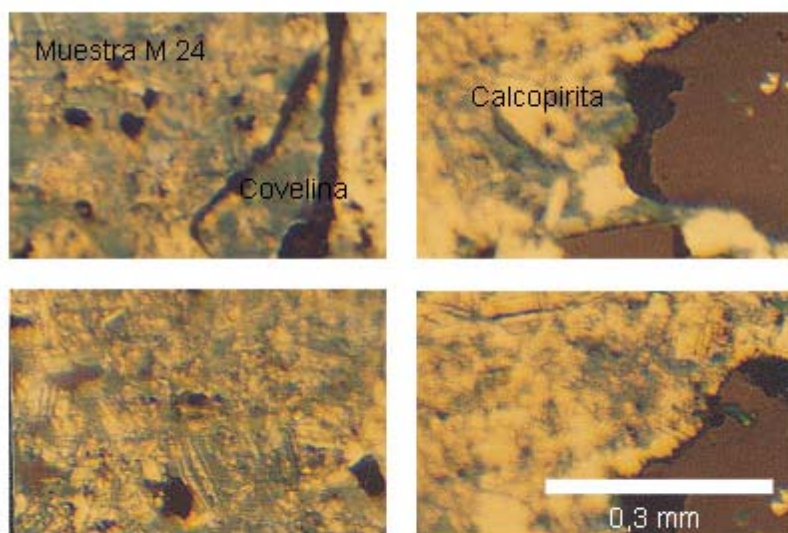


Figura 6: Cortes pulidos de la mineralización de mena. Vetilla rellena por la asociación calcopirita – covelina supérgena.

Para determinar los contenidos de plata, se separaron los sulfuros de la roca de caja en el laboratorio de separación de minerales del Departamento de Geología de la Universidad de Chile, según el siguiente proceso: molienda, concentración de minerales pesados en mesa Wilfley, separación por el método magnético y selección a mano bajo lupa binocular.

Luego, las muestras de sulfuros fueron enviadas al laboratorio Acme, en Santiago de Chile, donde, previo al análisis químico, fueron pulverizados a -150 mallas. El análisis de plata se efectuó por digestión ácida y absorción atómica.

Se analizó el contenido de plata en 25 muestras de calcopirita, 3 muestras de bornita, 5 muestras de covelina secundaria y 2 muestras de calcosina secundaria. En total, se analizaron 35 muestras de sulfuros de cobre que se encuentran entre las cotas 804 y 556 m. Además, se cuenta con resultados de plata, reportados por Vivallo y Henríquez (1998), de 3 muestras de calcopirita y 2 de bornita, que también fueron tomadas del sector central del rajo del yacimiento. La tabulación de los resultados se presenta en el Anexo B.

El límite de detección de los análisis del laboratorio Acme es de 1 ppm de plata. El método de análisis usado para los sulfuros reportados por Vivallo y Henríquez (1998) fue activación neutrónica en los laboratorios de XRAL en Canadá, con un límite de detección para plata de 2 ppm.

En los análisis de los sulfuros, se midió 4 veces el contenido de plata de estándares y 3 veces en blancos. Las mediciones guardan correspondencia con el valor real de los estándares y de los blancos, por tanto, se puede confiar en la exactitud de los resultados.

De las 35 muestras de sulfuros, se duplicaron 13 muestras y además el laboratorio repitió el análisis de otras 3. Con los contenidos de plata de las muestras duplicadas y repetidas, en comparación con los contenidos de plata de las muestras originales, se hizo un estudio de reproducibilidad de resultados aplicando el test T para datos pareados para revisar si la varianza de las diferencias de las dos medidas está dentro de un valor aceptable.

También, se determinó el factor de correlación R^2 de los contenidos de plata de las muestras originales versus los contenidos de plata de las muestras duplicadas y repetidas, para chequear la relación estadística entre estas dos medidas.

Ambos test estadísticos tuvieron resultados positivos y concluyen una buena precisión del análisis del laboratorio con un nivel de confianza del 99,9%. Para un mayor detalle en este punto y ver la tabla con los contenidos de plata de las muestras duplicadas y repetidas, ver Anexo C.

5. Contenidos de plata en los sulfuros de cobre

5.1 Relación entre los contenidos de cobre y plata

Las muestras de calcopirita presentan entre 2 y 336 ppm de plata (promedio de 24 ppm Ag), las muestras de bornita presentan entre 200 y 510 ppm de plata (promedio de 299 ppm Ag), las muestras de covelina presentan entre 199 y 1057 ppm de plata (promedio de 515 ppm Ag) y las muestras de calcosina presentan un mínimo de 172 ppm y un máximo de 812 ppm de plata (promedio de 492 ppm Ag).

En un gráfico de concentración de plata versus concentración de cobre (Figura 7), se ha usado el porcentaje estequiométrico de los sulfuros de cobre y se han desplegado las concentraciones de plata en escala logarítmica para una mejor visualización de los datos, muy probablemente, debido a una distribución log normal de leyes. En este gráfico, se observa una tendencia positiva entre concentraciones de plata y de cobre, tal que a mayor concentración de cobre en los sulfuros, mayor es su concentración de plata.

Cobre vs Plata en sulfuros

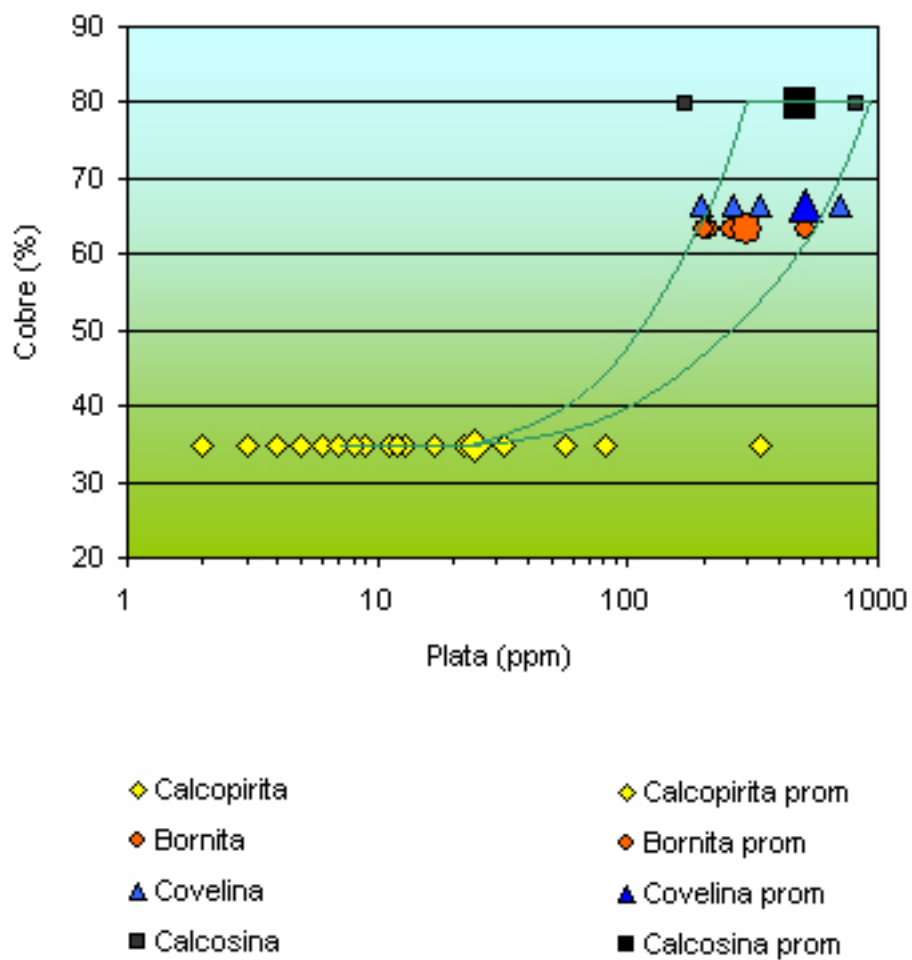


Figura 7: Contenidos de plata en sulfuros en relación a sus contenidos de cobre. En símbolos más grandes los promedios de los contenidos de plata de los sulfuros.

Los 40 puntos que muestran los contenidos de cobre versus plata de las muestras en estudio, tienen un factor de correlación logarítmica $R^2 = 0,7$. Según una tabla de valores del coeficiente de correlación R^2 , para 38 grados de libertad (n° de muestras - 2), la correlación entre cobre y plata será significativa con 99,9% de probabilidad si $r > 0,39$. Por tanto, se puede asegurar que existe una correlación positiva entre el contenido de cobre de los sulfuros y sus contenidos de plata.

En este sentido es clara la diferencia entre las concentraciones de plata de calcopiritas, sulfuro con ~30% de cobre, mucho menores a las concentraciones de plata en bornitas, covelinas y calcosinas, sulfuros con concentraciones de cobre de entre ~60% y 80%.

Las muestras de calcopirita M 24 (calcopirita) y M 1 (calcopirita), presentan contenidos de plata de 3 y 11 ppm Ag, respectivamente, por otra parte, las covelinas secundarias M 24 (covelina, Figura 6) y M 1 (covelina), asociadas a estas calcopiritas, tienen concentraciones de 340 y 1.057 ppm de Ag. Por tanto, el enriquecimiento en cobre, que ocurre en el reemplazo de calcopirita por covelina, también está acompañado de un enriquecimiento proporcional en plata.

En general en el yacimiento, la covelina se forma por el reemplazo de calcopirita. El promedio de las concentraciones de plata en covelina, supera en ~20 veces el promedio de las concentraciones de plata en calcopirita. La calcosina, que se forma por el reemplazo de digenita - bornita, supera sólo una vez y media el promedio de los contenidos de plata en bornitas. Por tanto, los contenidos de plata en los sulfuros se mantienen restringidos o son proporcionales a sus propios contenidos de cobre.

El aumento del contenido estequiométrico de cobre de los sulfuros, y por tanto el aumento de las concentraciones de plata, también está acompañado de un aumento en la desviación estándar de la distribución de los contenidos de plata para cada sulfuro (Figura 8). Calcopirita y bornita, como sulfuros primarios tienen desviaciones estándar menores (64 y 126, respectivamente) que los sulfuros secundarios covelina y calcosina (364 y 453, respectivamente).

Cobre vs Desviación Estándar de la Distribución de Plata de los Sulfuros

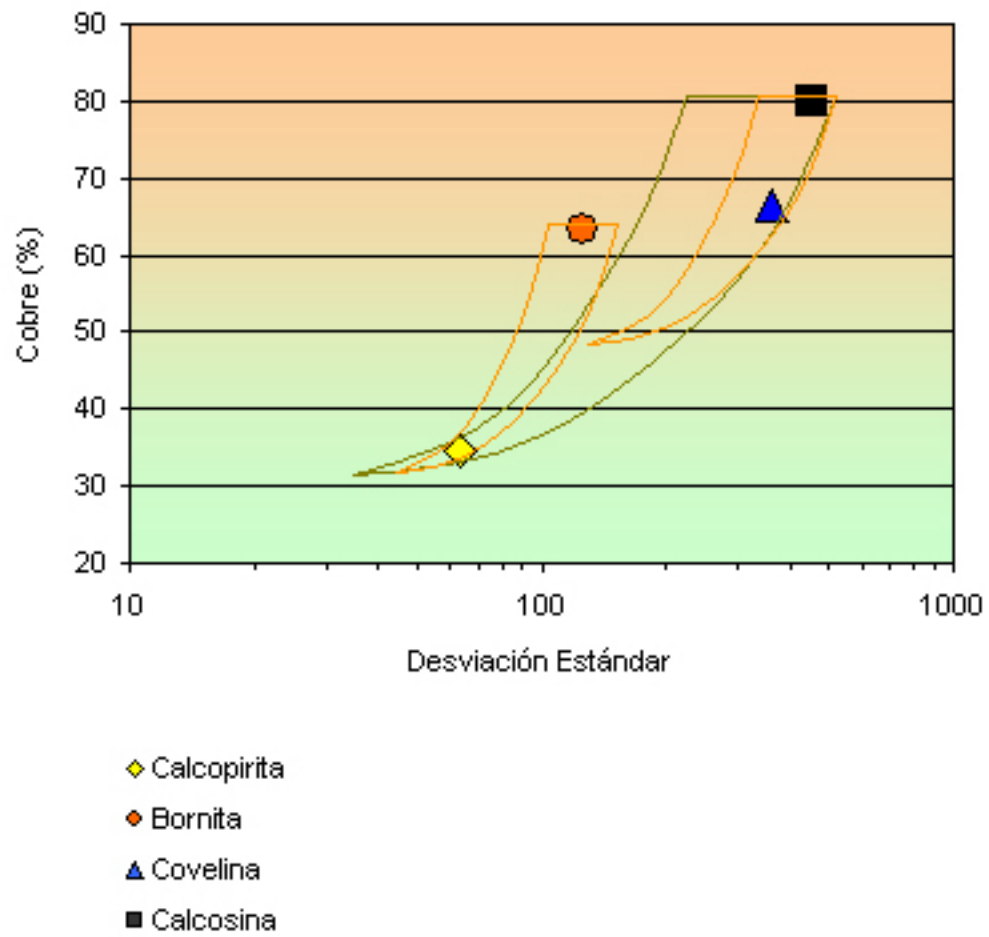


Figura 8: Desviación estándar de las medidas de plata en sulfuros.

5.2 Relación entre cota y el contenido de plata

Los sulfuros de alta ley de cobre: bornita, covelina y calcosina, manifiestan una tendencia positiva entre concentraciones de plata y cota, tal que las concentraciones de plata en los sulfuros aumentan en la medida que aumenta la cota de la muestra (Figura 9).

Los puntos que representan las cotas de las 12 muestras en estudio de bornita, covelina y calcosina, versus sus contenidos de plata, tienen un factor de correlación logarítmica $R^2 = 0,47$. Según una tabla de valores del coeficiente de correlación R^2 , para 10 grados de libertad (n° de muestras - 2), la correlación entre cota y plata será significativa con 60% de probabilidad si $r > 0,46$. Por tanto, así como existe una correlación positiva entre el contenido de cobre de los sulfuros y sus contenidos de plata, también existe una tendencia, tal que, en los sulfuros de alta ley de cobre, bornita, covelina y calcosina, a mayor cota, mayores son sus contenidos de plata.

Sobre la cota 730 m, el promedio de las concentraciones de plata de bornitas, covelinas y calcosinas es de 565 ppm y bajo la cota 730 m, el promedio es de 219 ppm Ag.

En forma similar, en el caso de la calcopirita, si bien en todo el perfil muestreado existen muestras con concentraciones menores a 25 ppm Ag, todas las muestras con contenidos sobre 25 ppm Ag se encuentran sobre la cota 730 m. Por sobre esta cota, el promedio de los contenidos de plata en calcopiritas es de 40 ppm, bajo la cota 730 m, el promedio es de 6 ppm Ag.

5.3 Relación entre alteración y el contenido de plata

Al graficar los contenidos de plata de los sulfuros de cobre, según la alteración hipógena de la roca que alberga la mineralización (Figura 10), las calcopiritas asociadas a la alteración

Cota vs Plata en sulfuros

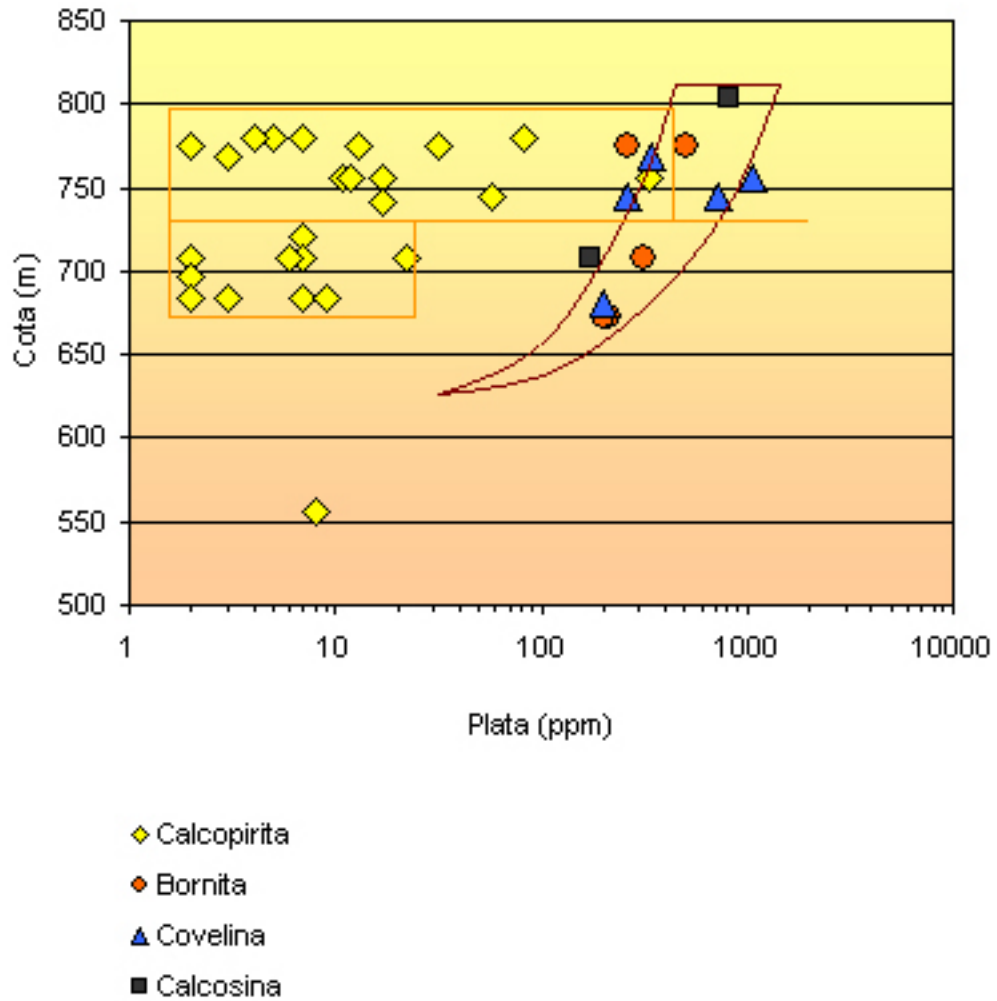


Figura 9: Contenidos de plata en sulfuros en relación a su cota.

Cota vs Plata en sulfuros por alteración

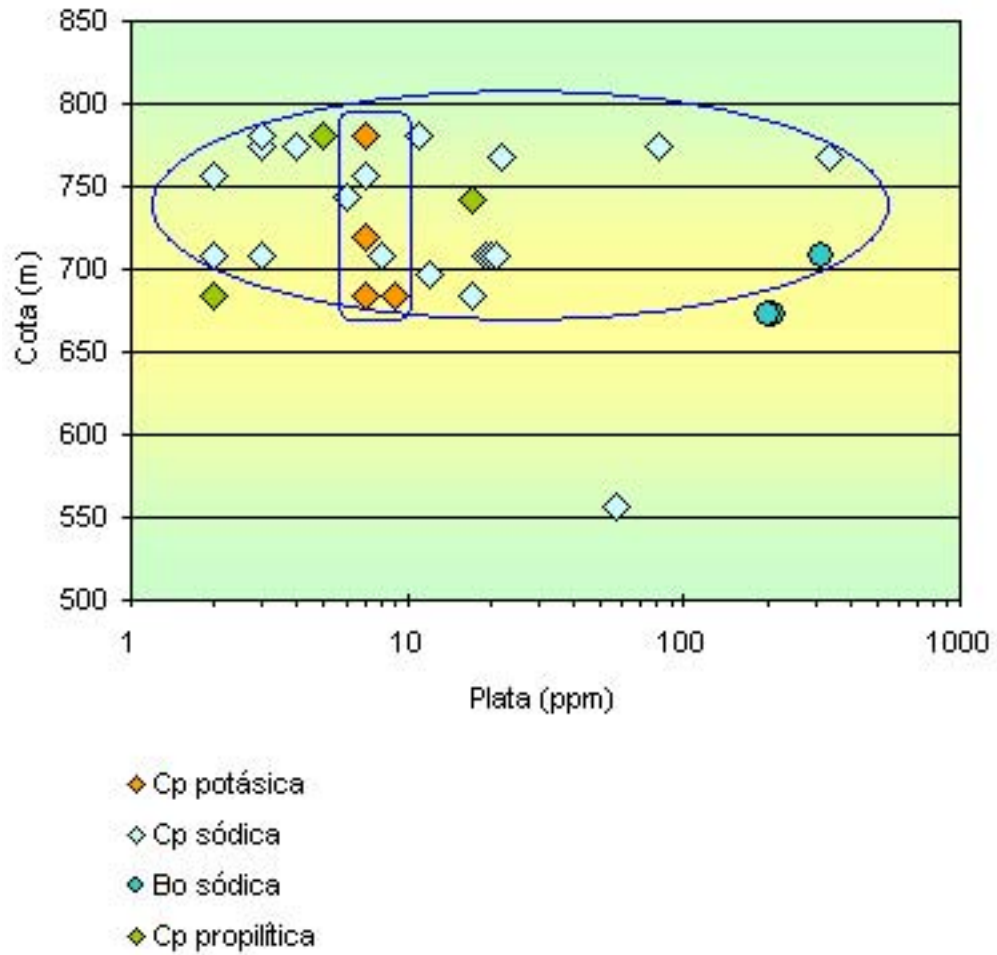


Figura 10: Contenidos de plata de los sulfuros de cobre, según la alteración hipógena de la roca que alberga la mineralización. Bo: bornita, Cp: calcopirita.

potásica presentan una distribución compacta, con contenidos de plata entre 7 y 9 ppm. Las calcopiritas asociadas a la alteración sódica, en cambio, tienen una distribución más dispersa y con mayores contenidos de plata, entre 2 y 336 ppm Ag (covelina y calcosina no se graficaron por su condición secundaria).

5.4 Relación entre litología y el contenido de plata

Al graficar los contenidos de plata de los sulfuros de cobre, según la litología de la roca que alberga la mineralización, no se encuentra una relación clara entre ambas variables (Figura 11).

5.5 Comparación con los resultados de Chávez (1985)

Chávez (1985) obtuvo datos de contenidos de plata y cobre en sulfuros de cobre de Mantos Blancos de los rajes central y oriental del depósito. Sus resultados fueron obtenidos por análisis de microsonda electrónica de 20 kV.

Los contenidos de plata en bornitas, covelinas y digenitas, reportados por Chávez (1985) varían entre 0,1% y 1% Ag, es decir, 1.000 y 10.000 ppm de plata. Los contenidos de plata reportados en este trabajo en bornitas y covelinas, así como los reportados por Vivallo y Henríquez (1998) en bornitas varían entre 100 y 1.000 ppm, de modo que son un orden de magnitud menores a los datos de plata reportados por Chávez (1985).

La diferencia en la concentración de plata en sulfuros, entre los valores reportados por Chávez (1985) y los presentados en este trabajo, se atribuyen a los diferentes métodos analíticos empleados y en particular a la menor exactitud de los datos de plata obtenidos

Cota vs Plata en sulfuros por litología

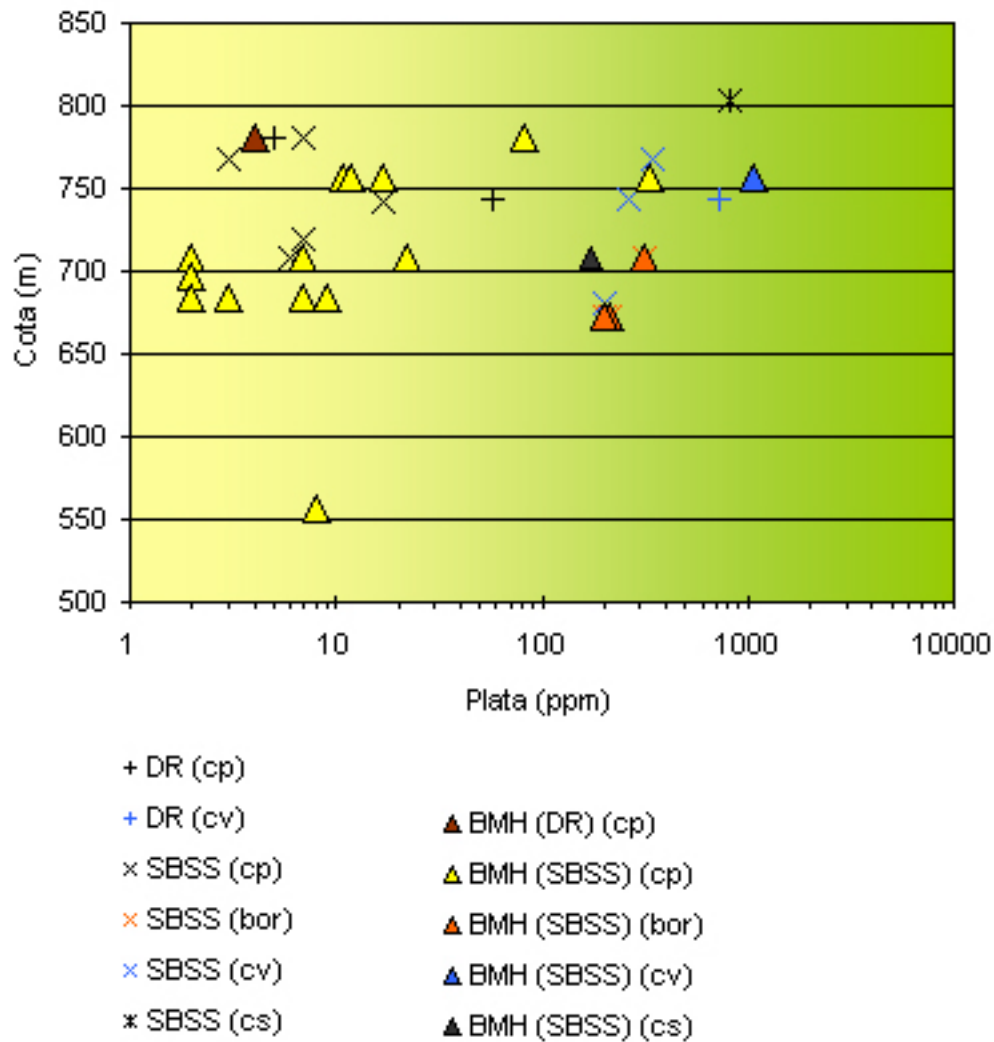


Figura 11: Contenidos de plata de los sulfuros de cobre según la litología de la roca que alberga la mineralización. DR: Domo Riolítico, SBSS: Sistema Bimodal de Stocks y Sills, BMH: Brechas Magmático Hidrotermales. Cs: calcosina, cv: covelina, bor: bornita, cp: calcopirita.

con la microsonda electrónica en relación a los datos obtenidos por el método de absorción atómica.

Aunque los resultados de Chávez (1985), son un orden de magnitud mayores, también indican que los máximos contenidos de plata en bornita, covelina y digenita, son proporcionales al contenido de cobre en los sulfuros.

6. Microscopía a 1000 aumentos

La muestra NM-1, brecha magmático - hidrotermal con fragmentos dioríticos y matriz de calcosina supérgena con relictos de bornita - digenita, fue observada en el microscopio a 1000 aumentos (Figura 5), con ocular de 10X y objetivo de inmersión en aceite de 100X.

La asociación calcosina supérgena - digenita - bornita de la muestra, es de relativa alta ley de plata según los análisis presentados, y en el microscopio a 1000 aumentos, se pueden observar cristales de hasta 1 μm .

Se buscó encontrar, o por el contrario, descartar la presencia de plata nativa o minerales de plata, coexistiendo como inclusiones en la asociación calcosina supérgena - digenita - bornita de la muestra. Se encontraron inclusiones de calcopirita y pirita de 1 a 10 μm , pero ninguna mineralogía de plata. Se asumirá, por tanto, que la plata se encuentra como solución sólida con el cobre en la estructura cristalina de los sulfuros de cobre.

7. Análisis termodinámico

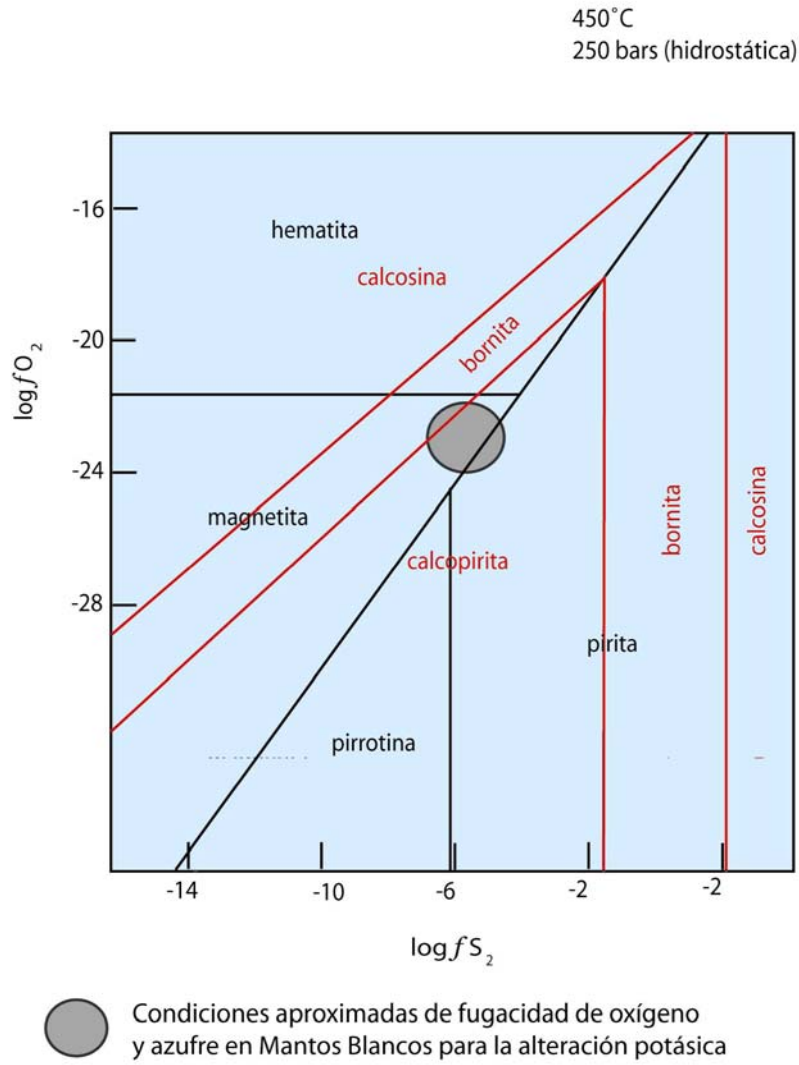
Basados en estudios de inclusiones fluidas, Ramírez et al. (2006) reportaron, para los fluidos mineralizadores de Mantos Blancos, temperaturas de entre 450° y 460° C, para la alteración potásica, y de entre 350° y 410°C, para la alteración sódica. Palacios et al. (2004) entregaron una aproximación de la presión durante la alteración potásica de 250 bars y de 150 bars para la alteración sódica.

Usando diagramas de $\log f_{O_2}$ versus $\log f_{S_2}$, en las condiciones de presión y temperatura recién descritas, y localizando los campos de las asociaciones mineralógicas características de la alteración potásica, alteración sódica y del enriquecimiento supérgeno, se puede obtener una medida aproximada de las fugacidades de oxígeno y azufre, que existieron durante la mineralización de Mantos Blancos.

La Figura 12 muestra en un diagrama de $\log f_{O_2}$ versus $\log f_{S_2}$ los campos de estabilidad de los sistemas Fe-O (en líneas negras) y Cu-Fe-S (en líneas rojas), en las condiciones de presión y temperatura de la alteración potásica (450° C, 250 bars). En un círculo gris, se muestra la zona del diagrama donde coexisten calcopirita, bornita y magnetita, asociación que caracteriza la alteración potásica. Los rangos de f_{O_2} y f_{S_2} de esta zona, es decir, los rangos probables de f_{O_2} y f_{S_2} de la alteración potásica son: $\log f_{O_2}$ entre -22 y -24 y $\log f_{S_2}$ entre -5 y -6.

La figura 13 muestra el campo donde coexisten calcopirita, bornita y hematita, en las condiciones de presión y temperatura de la alteración sódica (380° C, 150 bars). Los rangos de f_{O_2} y f_{S_2} probables de la alteración sódica son: $\log f_{O_2}$ entre -23 y -25 y $\log f_{S_2}$ entre -6 y -4.

Del mismo modo, la figura 14 muestra el campo donde coexisten calcosina (\pm digenita), bornita y hematita, asociación que caracteriza el enriquecimiento supérgeno en condiciones



Modificado de Sepúlveda., 2000

Figura 12: Diagrama de fugacidad de oxígeno versus fugacidad de azufre para la alteración potásica. En líneas negras, los campos del sistema Fe-O y en líneas rojas, los campos del sistema Cu-Fe-S.

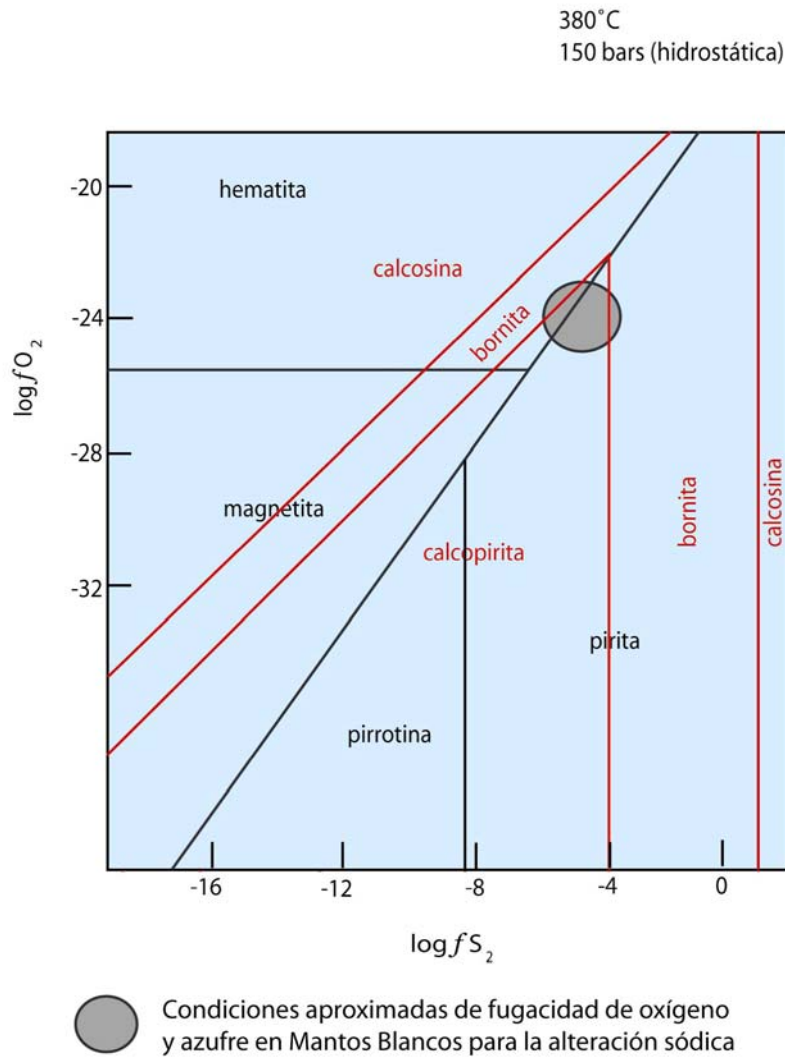


Figura 13: Diagrama de fugacidad de oxígeno versus fugacidad de azufre para la alteración sódica. En líneas negras, los campos del sistema Fe-O y en líneas rojas, los campos del sistema Cu-Fe-S.

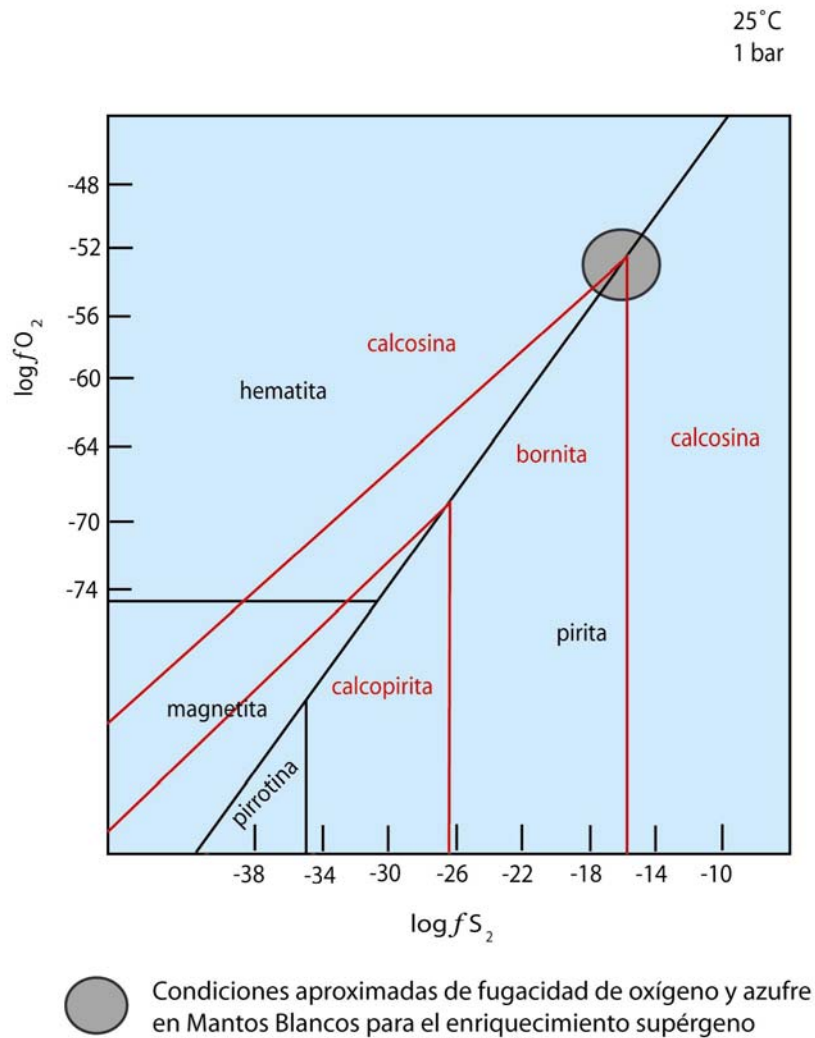


Figura 14: Diagrama de fugacidad de oxígeno versus fugacidad de azufre para el enriquecimiento supérgeno. En líneas negras, los campos del sistema Fe-O y en líneas rojas, los campos del sistema Cu-Fe-S.

de presión y temperatura de 25° C y 1 bar. Los rangos probables de $f O_2$ y $f S_2$ del enriquecimiento supérgeno son: $\log f O_2$ entre -53 y -55 y $\log f S_2$ entre -17 y -15.

Para que los diagramas de fugacidad de oxígeno versus fugacidad de azufre representen las condiciones de Mantos Blancos, la constante de equilibrio para cada reacción fue calculada para las condiciones específicas de la alteración potásica, sódica y del enriquecimiento supergeno, usando el programa SUPCRT92 (Jonson et al., 1992). Una explicación de la construcción de los diagramas, así como el desarrollo de las ecuaciones químicas y de los cálculos realizados, se encuentra en el Anexo D.

Ligantes como cloro o azufre son el medio de transporte de los metales en un fluido hidrotermal, la unión de un ligante y un elemento metálico constituye un complejo metálico. Para conocer la estabilidad de los complejos de plata en la solución hidrotermal y la solubilidad de la plata en las condiciones termodinámicas de la alteración y mineralización de Mantos Blancos, se construyeron diagramas de pH versus $\log f O_2$ con curvas de isosolubilidad de plata asociadas a los campos de estabilidad de los complejos de plata y de las especies acuosas de la solución hidrotermal.

El $\log f O_2$ para la alteración potásica, alteración sódica y enriquecimiento supérgeno fue tomado de los diagramas de fugacidad de oxígeno versus fugacidad de azufre recién descritos y como pH para cada uno de estos tres estados, se utilizó una aproximación teórica, de modo que, para la alteración potásica se consideró un pH de 7 a 8, para la alteración sódica, de 5 a 6 y para el enriquecimiento supérgeno, se usó un pH de 3 a 4.

Las constantes de equilibrio de las ecuaciones de los diagramas de pH versus fugacidad de oxígeno fueron calculadas usando el programa SUPCRT92 (Jonson et al., 1992). Para una explicación detallada de la construcción de estos diagramas, ver el Anexo D.

La Figura 15 muestra la solubilidad de plata en las condiciones termodinámicas de la alteración potásica. La solubilidad aproximada de la plata fue de 1.000 ppm y fue

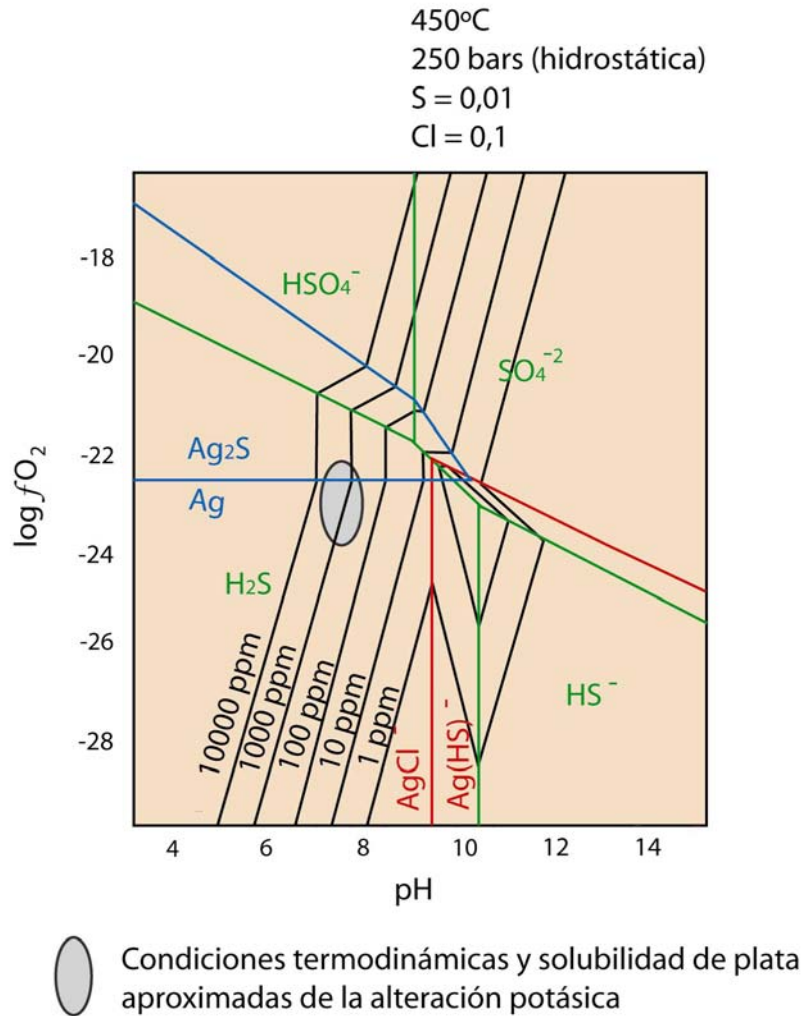


Figura 15: Solubilidad de plata en las condiciones termodinámicas de la alteración potásica. La línea azul separa el campo de la plata nativa y la acantita, la línea roja separa el campo de los complejos clorurados y sulfurados y la línea verde separa los campos de las especies acuosas sulfuradas y sulfatadas.

transportada como complejo clorurado en una solución hidrotermal donde la especie acuosa predominante fue H_2S .

La Figura 16 muestra la solubilidad de plata en las condiciones termodinámicas de la alteración sódica. La solubilidad aproximada de la plata fue de 100 ppm y fue transportada como complejo clorurado en una solución hidrotermal donde la especie acuosa predominante fue HSO_4^- .

La Figura 17 muestra la solubilidad de plata en las condiciones termodinámicas del enriquecimiento supérgeno. La solubilidad aproximada de la plata fue de 1 a 0,1 ppb y la especie acuosa predominante fue SO_4^{2-} .

8. Discusión

8.1 Sobre el Objetivo

Durante el desarrollo de este trabajo se buscó relacionar la concentración de plata de las muestras de sulfuros con algunos parámetros geológicos: Según los datos presentados (Figuras 7 y 9), el sulfuro específico (calcopirita, bornita, covelina o calcosina), su porcentaje estequiométrico de cobre y la cota de los sulfuros, podrían ser considerados como controles geológicos para la concentración de plata en los sulfuros de cobre.

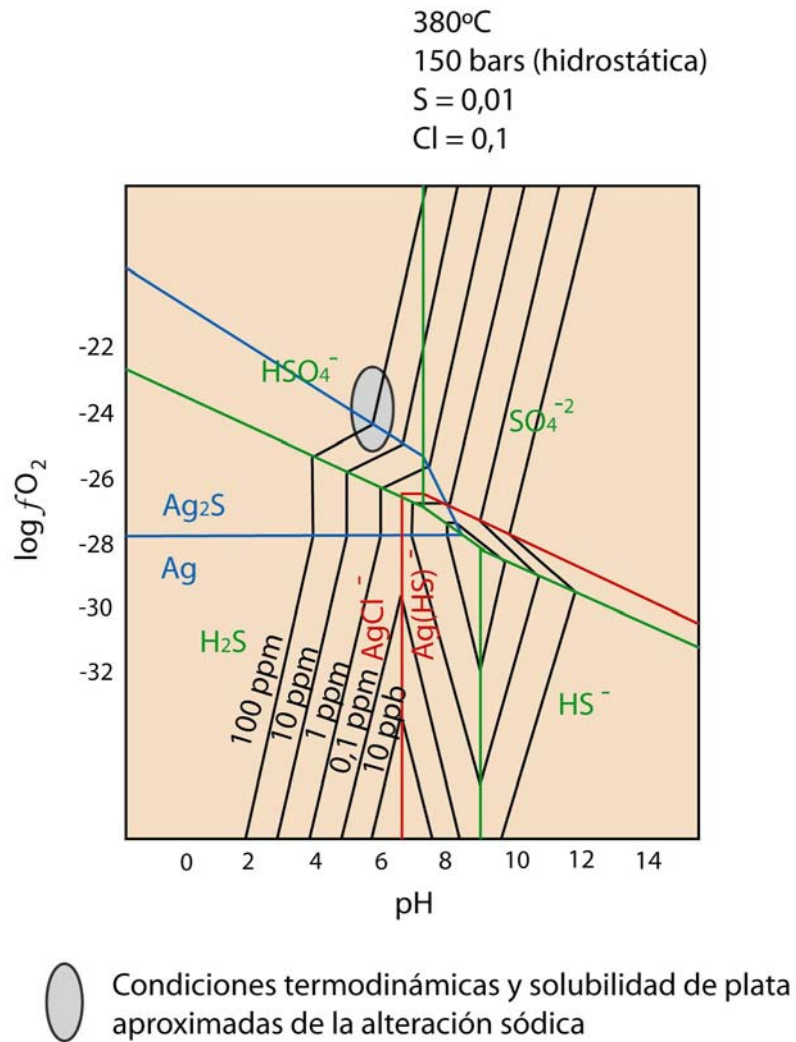


Figura 16: Solubilidad de plata en las condiciones termodinámicas de la alteración sódica. La línea azul separa el campo de la plata nativa y la acantita, la línea roja separa el campo de los complejos clorurados y sulfurados y la línea verde separa los campos de las especies acuosas sulfuradas y sulfatadas.

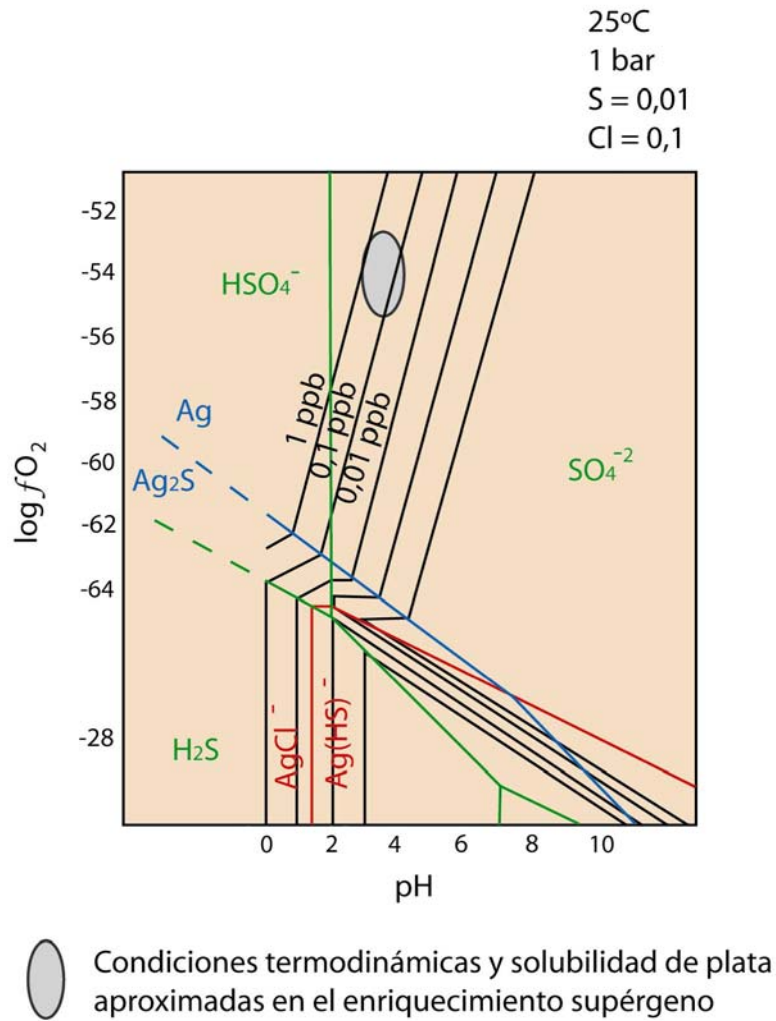


Figura 17: Solubilidad de plata en las condiciones termodinámicas del enriquecimiento supérgeno. La línea azul separa el campo de la plata nativa y la acantita, la línea roja separa el campo de los complejos clorurados y sulfurados y la línea verde separa los campos de las especies acuosas sulfuradas y sulfatadas.

El sulfuro, el porcentaje de cobre y la cota de los sulfuros guardan una correlación con la concentración de plata suficiente como para que puedan ser modeladas por funciones que asocien estas variables a un determinado porcentaje de plata en los sulfuros de cobre. Luego, si este hipotético porcentaje de plata en cada sulfuro se multiplica por el porcentaje de sulfuros totales en la roca, ponderado por la abundancia relativa de cada sulfuro, se podrá obtener una aproximación de la ley de plata de la roca mineralizada.

Dado que el mapeo periódico de estos parámetros debiera ser cotidiano en la geología de producción del yacimiento, la relación entre la concentración de plata y los mencionados parámetros, podría aportar valiosa información aplicable a la planificación de producción, de tal forma que exista un control sobre la variable Ag como crédito en la producción, y a la geometalurgia, para el mejoramiento de la recuperación de plata en la planta de tratamiento de sulfuros.

8.2 Sobre la depositación de Cu (\pm Ag)

Los depósitos hidrotermales se forman cuando los complejos iónicos solubles, transportados por un fluido hidrotermal, dejan de ser estables por cambios de temperatura, presión, actividad del ligante, separación de fases, ebullición, mezcla y/o precipitación de minerales (Stefánsson y Seward, 2003). Uno o algunos de estos cambios pueden llevar a la inestabilidad de los complejos iónicos y la precipitación de los metales a partir del fluido.

Como responsables de la principal depositación de cobre en el yacimiento Mantos Blancos, se ha postulado que una transpresión, asociada a la geometría curva de la traza principal de la Zona de Falla de Atacama en la latitud del yacimiento (Figura 1) y a un régimen tectónico transcurrente sinistral (Cortés et al., 2000), habría generado el desarrollo de estructuras extensivas Noroeste - Sudeste, las cuales habrían controlado la formación de los complejos de Brechas Magmático - Hidrotermales (Palacios et al., 2004), simultáneos a la

descompresión y ebullición de los fluidos hidrotermales, reportados por Ramírez et al. (2006).

Por otra parte, las razones iniciales $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para calcitas asociadas a la mineralización de mena, tienen un valor coincidente con razones iniciales $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de rocas con alteración sódica (Tassinari et al., 1993). Estos resultados son interpretados por estos autores como una mezcla de los fluidos hidrotermales con aguas meteóricas y/o como una interacción de los fluidos hidrotermales con la roca de caja en forma previa a la mineralización en el yacimiento Mantos Blancos. Este proceso de mezcla de fluidos también puede ser responsable de la mineralización de Mantos Blancos.

La buena correlación entre cobre y plata podría indicar que tanto los complejos iónicos con cobre como los con plata perdieron estabilidad a causa de los mismos procesos, sin embargo, está abierta la posibilidad de que los complejos iónicos de ambos metales no hallan sido afectados en igual medida. En particular, los complejos clorurados con plata podrían haber sido relativamente más estables, no permitiendo la precipitación de una significativa cantidad de plata con el cobre. Esta hipótesis explicaría la condición subordinada de la plata con respecto a la mineralización de cobre. Una segunda manera de explicar esta condición es que simplemente había menos plata que cobre en el sistema hidrotermal.

8.3 Sobre las variables geológicas y su relación con la depositación de plata en sulfuros

Se definieron tres funciones, buscando el mejor ajuste de las variables: sulfuro (calcopirita, bornita, covelina o calcosina), % de cobre en sulfuros y cota de los sulfuros, al contenido de plata, de la forma $\text{Ag} = f(\text{sulfuro}, \text{cobre}, \text{cota})$.

- 1) Ag (sulfuro) = asigna a cada sulfuro mapeado el promedio total de las concentraciones de plata de dicho sulfuro, por ejemplo, a cada muestra de calcopirita le asigna el promedio de plata de todas las calcopiritas analizadas.
- 2) $Ag (\% \text{ cobre del sulfuro}) = 0,2 \times e^{(0,11 \times \% \text{ cobre})}$ ppm, ecuación de la mejor línea de tendencia para el gráfico % de cobre vs concentración de plata (Figura 7).
- 3) Ag (cota) = Si sulfuro = calcopirita y cota > 730 m, Ag = 40,1 ppm, promedio de las concentraciones de plata de las calcopiritas de cotas > 730 m.
 Si sulfuro = calcopirita y cota < 730 m, Ag = 6,46 ppm, promedio de las concentraciones de plata de las calcopiritas de cotas > 730 m.
 Si sulfuro = bornita o covelina o calcosina, $Ag = 0,35 \times e^{(0,01 \times \text{cota})}$ ppm, ecuación de la mejor línea de tendencia para el gráfico cota vs concentración plata de los sulfuros bornita, covelina y calcosina (Figura 9).

Al comparar los resultados de las tres ecuaciones con los contenidos de plata de los sulfuros obtenidos del análisis químico, cuyos resultados se despliegan en el Anexo E, para la primera ecuación $R^2 = 0,62$, para la segunda ecuación, $R^2 = 0,33$ y para la tercera, $R^2 = 0,7$.

Al realizar tests T para muestras independientes, se obtiene un 100 % de probabilidades de que las variables Ag - según laboratorio y Ag - según el promedios de plata de cada sulfuro (primera ecuación) describan una misma distribución de datos. Un 81 % de probabilidades para la segunda ecuación y un 79% de probabilidades para la tercera ecuación.

La segunda comparación -Ag vs Ag (% cobre de los sulfuros)-, tiene un bajo coeficiente de correlación R^2 porque la ecuación asigna a la calcosina mayores contenidos de plata que los reales. Esta ecuación podría ajustarse mejor con más datos de contenidos de plata en calcosina, sin embargo, los resultados del test T muestran que la función $Ag = Ag (\% \text{ cobre del sulfuro})$, es también una vía factible para la modelación de la variable Ag.

La buena correlación entre los contenidos de plata y cobre en sulfuros, se debe a que la plata puede reemplazar al cobre a niveles profundos de sistemas hidrotermales, substituyéndose por cobre en los sulfuros (Corbert y Leach, 1998; Cabri, 1992). La máxima solubilidad sólida de plata en cobre puede llegar a un 4,9% Ag (Subramanian y Perepezko, 1993).

Resultados del depósito de Um Samiuki, al este de Egipto (Shalaby et al., 2004) también muestran que la calcopirita tiene menores contenidos de plata que bornita, tetraedrita - tenantita y covelina secundaria. Shalaby et al. (2004) concluyen que la plata se incorporó en la estructura cristalina de los sulfuros y sulfosales de cobre, y que la estructura de las fases cristalinas, la temperatura y la precipitación secuencial de los fluidos habrían controlado la depositación de plata.

Efectivamente, no se observaron en este estudio inclusiones de plata nativa o de minerales de plata en los sulfuros de cobre de Mantos Blancos, por lo que también se deduce que la plata se incorporó en los sulfuros de cobre según la estructura cristalina de cada tipo de sulfuro, esto puede explicar que los contenidos de plata en calcopirita difieran en orden de magnitud de los contenidos de plata en bornita, covelina y calcosina, y que a su vez, estos tres sulfuros tengan diferentes concentraciones de cobre. En forma similar a Mantos Blancos y a Um Samiuki, datos del complejo de Gunung Bijih Timur y de Grasberg en Indonesia (Rubin y Kyle, 1997), indican una correlación positiva entre cobre y plata, donde la bornita, y raramente calcopirita, alberga el contenido de plata.

Además de la relación entre plata y el % de cobre en sulfuros y la estructura cristalina específica de cada sulfuro, los sulfuros de cobre tienen una relación proporcional entre sus contenidos de plata y la cota (Figura 9).

Chávez (1985) describe dos tipos de bornita en el yacimiento: una variedad de tono anaranjado, rica en azufre y pobre en plata que se encuentra en las partes más profundas del yacimiento; y una variedad de tono rosáceo, relativamente rica en cobre y plata

paragenéticamente posterior a la de tono anaranjado, que se encuentra en cotas superiores asociada a digenita, covelina, calcosina y especularita.

El cambio composicional de la bornita en la cota es interpretado por Chávez (1985) como una evolución de la paragénesis, desde variedades de bornita ricas en azufre hasta bornitas ricas en cobre con mayores contenidos de plata, según la correlación positiva entre cobre y plata.

8.4 Sobre el rol de la temperatura en la depositación de plata

En el yacimiento de Sungun, Iran, a temperaturas mayores a 450 °C, Hezarkhani et al. (1999) estimaron una solubilidad de cobre de 50.000 ppm; a 400 °C, la solubilidad de cobre estimada fue de 1.000 ppm y a 350 °C, de 25 ppm Cu. La principal mineralización de cobre en Sungun ocurrió como vetillas de calcopirita formadas a 360 ± 60 °C.

La solubilidad de plata en el fluido hidrotermal desde la alteración potásica (450 °C) hasta la alteración sódica (380°C) bajó de 1.000 ppm a 100 ppm (Figuras 15 y 16).

Si bien las solubilidades de cobre y plata en Sungun y Mantos Blancos no son directamente comparables, la disminución de la solubilidad de los metales asociada al descenso de temperatura, parece ser importante para la depositación de cobre y plata.

La disminución de la temperatura desde la alteración potásica hasta la alteración sódica, sería responsable de la disminución de la solubilidad de plata de 1.000 ppm, durante la alteración potásica, a 100 ppm, en la alteración sódica. Esta observación puede explicar el hecho de que las muestras de calcopirita presentan distintas concentraciones de plata según la alteración: la alteración potásica presenta calcopiritas con concentraciones de plata entre 6 y 9 ppm, y la alteración sódica presenta calcopiritas con una concentración máxima de 344 ppm de plata (Figura 10).

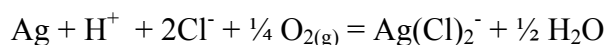
La disminución de la temperatura de los fluidos hidrotermales, también se condice con la buena relación entre plata y el aumento en cota, en el sentido de que en la medida que los fluidos se alejan de su fuente hipógena, disminuye la temperatura y, en consecuencia, la solubilidad de plata.

8.5 Sobre los complejos iónicos responsables del transporte y depositación de plata

Los datos de temperatura y presión y las asociaciones mineralógicas de los estados de alteración hidrotermal y del enriquecimiento supérgeno, permitieron, mediante la aplicación del programa SUPCRT92 (Johnson et al., 1992), la generación de curvas de isosolubilidad de plata sobre campos de estabilidad de los complejos iónicos solubles.

Se observa (Figuras 15 y 16) que los complejos clorurados fueron dominantes durante toda la evolución de la alteración hidrotermal.

Distintos estudios muestran que la plata es principalmente transportada como complejo clorurado, en condiciones de temperatura mayores a 350°C y alta salinidad (Seward, 1976; Gammons y Barnes, 1989; Gammons y Williams-Jones, 1995; Stefánsson y Seward, 2003), como es el caso de Mantos Blancos, tanto en la alteración potásica como sódica, según la reacción:



Según el gráfico de la Figura 17, que muestra las condiciones termodinámicas y solubilidad de plata en el enriquecimiento supérgeno, la especie acuosa predominante fue SO_4^{-2} . La plata debió haber sido transportada como sulfato en una solución ácida para luego ser depositada, teóricamente, a causa del aumento del pH por la neutralización de las aguas ácidas y la disminución del potencial de oxidación (Eh) bajo la tabla de aguas.

Si los complejos clorurados hubiesen seguido siendo preponderantes durante el enriquecimiento supérgeno, muy probablemente, se encontraría mineralización de clorargirita (AgCl), lo cual no fue observado en este estudio ni ha sido reportado por estudios anteriores.

8.6 Sobre los sulfuros secundarios

A diferencia de los procesos hipógenos, el enriquecimiento supergeno no está controlado por la temperatura -si bien es claro que a temperaturas mucho menores que las de la alteración hidrotermal el enriquecimiento supergeno aportó mayores cantidades de plata-, la reacción de cationes de cobre y plata con los sulfuros hipógenos para formar sulfuros supérgenos está principalmente controlado por el potencial de oxidación (Eh) (Shang et al. 2001). Al descender bajo la tabla de agua, las soluciones secundarias cesan de tener carácter oxidante y se hacen reductoras precipitando el contenido metálico. Otros parámetros relacionados a la depositación supérgena son la fugacidad de oxígeno, la fijación microbial (Ague y Brimhall, 1989) y el grado de fracturamiento o permeabilidad de la roca (Xu et al, 2001).

De todos estos parámetros, sólo se tiene un rango aproximado de la fugacidad de oxígeno durante el enriquecimiento supérgeno entre -53 y -55 (Figura 14) y durante las alteraciones potásica y sódica, entre -22 y -25 (Figuras 12 y 13). Efectivamente, la fugacidad de oxígeno durante el enriquecimiento supérgeno es dos veces menor que la fugacidad de oxígeno durante la alteración hidrotermal.

Tanto la fugacidad de oxígeno como el potencial de oxidación tienen relación con la cota y esto puede explicar que los contenidos de plata de los sulfuros secundarios aumentan en la medida que aumenta la cota (Figura 9).

Una diferencia importante entre los sulfuros primarios y secundarios es que, además de que los sulfuros supérgenos tienen mayores concentraciones de plata, también las distribuciones de sus contenidos de plata tienen mayores varianzas. Se observa de los cortes pulidos realizados en este estudio que la covelina se forma por enriquecimiento de calcopirita y la calcosina, por enriquecimiento de bornita \pm digenita. De esta manera, los sulfuros secundarios heredan una concentración de plata de los sulfuros primarios y son enriquecidos en plata por los fluidos supérgenos. Posiblemente esta superposición de procesos genere mayor varianza en los datos de plata de los sulfuros secundarios.

Por otra parte, covelina y calcosina presentan concentraciones promedio de plata muy similares aún cuando la calcopirita -el sulfuro primario que origina la covelina- tiene mucho menores contenidos de plata que la bornita -que origina la calcosina-. Según la relación proporcional entre cobre y plata que se ha deducido de los resultados, la diferencia de los contenidos promedio de plata en covelina y calcosina es pequeña, a pesar de la mayor diferencia que existe entre los porcentajes estequiométricos de cobre de los sulfuros que las originan, porque la diferencia entre sus porcentajes estequiométricos de cobre es pequeña y guardan una adecuada proporcionalidad cobre – plata.

Sillitoe (1988) también describe un enriquecimiento supérgeno de plata en los yacimientos de Butte en Montana y de Collahuasi en el Norte de Chile.

8.7 Sobre la metalurgia

En Mantos Blancos, el material mineralizado que entra a la planta de flotación de sulfuros puede contener hasta un 20 % de mineralización no sulfurada. Previo a la flotación de los sulfuros se deprime la pirita y luego de la flotación de los sulfuros se realiza una flotación de oxidados. La plata recuperada viene íntegramente de la flotación de los sulfuros. Análisis de plata en relaves dan resultados de entre 1 y 2 ppm Ag.

Probablemente, una parte importante de la plata en relaves esté asociada a pirita, tanto por su capacidad para captar calcosina del enriquecimiento supérgeno, como por su capacidad para captar elementos traza. De ser esto cierto, el estudio de la concentración y ocurrencia de plata en piritas podría aportar información útil al negocio minero.

8.8 Sobre el método analítico

Debido a la imposibilidad de producir concentrados de cada sulfuro 100 % puros, el método químico de análisis utilizado en este trabajo, puede ser cuestionado. De hecho, cabe la posibilidad de que el aumento en las concentraciones de plata en calcopiritas por sobre la cota 730 m (Figura 9) se deba a inclusiones de covelina o calcosina no detectadas al momento de separar los sulfuros bajo lupa binocular.

Métodos de análisis puntual (microsonda electrónica, PIXE) que permitan saber exactamente a que sulfuro se le está midiendo su concentración de plata y, eventualmente, hacer un barrido sobre aquel mineral para lograr un “mapa” de las concentraciones de plata en el grano del sulfuro, podrían ser considerados, en un eventual estudio más detallado sobre la concentración de plata en sulfuros de Mantos Blancos, como complementos al método de análisis químico.

9. Conclusiones

En este estudio, no se observaron inclusiones de plata nativa o de minerales de plata en los sulfuros de cobre, por lo que se deduce, apoyado en reportes previos sobre el tema, que la plata en Mantos Blancos se incorporó, como solución sólida con el cobre, en la estructura cristalina de los sulfuros.

La estructura cristalina específica de cada sulfuro estudiado (calcopirita, bornita, covelina o calcosina), asociada al porcentaje de cobre en los sulfuros y la cota de los sulfuros, guardan una correlación estadística positiva con la concentración de plata en sulfuros suficiente como para que puedan ser consideradas controles de la mineralización de plata, tal que exista una función que asocie estas variables a un determinado porcentaje de plata en los sulfuros de cobre de la forma: $Ag = f(\text{sulfuro}, \text{cobre}, \text{cota})$.

La solubilidad de plata en los fluidos hidrotermales durante la alteración potásica (450 °C) y la alteración sódica (380°C) bajó de 1.000 ppm a 100 ppm Ag, respectivamente. La disminución de la temperatura y la solubilidad de plata de los fluidos hidrotermales, se condice con la buena relación entre plata y el aumento en cota de los sulfuros, probablemente porque en la medida que los fluidos se alejan de su fuente hipógena, disminuye la temperatura y la solubilidad de plata.

Con respecto a los sulfuros secundarios, también existe una relación positiva entre el aumento de cota y de los contenidos de plata en sulfuros. Los sulfuros secundarios tienen mayores concentraciones de plata que los sulfuros primarios y las distribuciones de sus contenidos de plata también tienen mayores varianzas, posiblemente, la superposición de procesos hipógenos y supérgenos sea responsable de la mayor varianza en los datos de plata de los sulfuros secundarios con respecto a los primarios.

Se observa que los complejos clorurados fueron dominantes durante toda la evolución de la alteración hidrotermal. Durante el enriquecimiento supérgeno, la plata fue principalmente transportada como sulfato.

Las conclusiones previas son una aproximación a la evolución y a los factores que controlaron la depositación de plata como un metal subordinado a la mineralización de cobre en el yacimiento Mantos Blancos. El entendimiento de la depositación de plata puede ser información valiosa para áreas de la minería como geología, planificación y geometalurgia, por lo que se recomienda un estudio más completo en la misma línea con la incorporación al estudio de:

a) Análisis de otros sulfuros como pirita y digenita, por la condición de sulfuro de alta ley de cobre de la digenita y por las leyes de 1 a 2 ppm Ag en relaves, probablemente asociadas a la mineralización de plata en pirita.

b) Una metodología analítica complementaria al método químico, debido a la imposibilidad de producir concentrados de cada sulfuro 100 % puros para ser analizados por digestión ácida y absorción atómica. En particular, métodos de análisis puntual, como microsonda electrónica o PIXE, permitirían saber exactamente a que sulfuro se le mide su concentración de plata y comparar estos resultados con los resultados del análisis químico.

c) Un mayor número de muestras que abarquen espacialmente todo el yacimiento a fin de modelar la distribución de plata en los sulfuros de Mantos Blancos.

10. Referencias

Ague, J.J. y Brimhall, G.H. (1989) Geochemical Modeling of Steady State Fluid flow and Chemical Reaction during Supergene Enrichment of Porphyry Copper Deposits. Economic Geology 84: 506-528.

Bernal, J. (2003) Litogeoquímica, con énfasis en petrología y alteración de las rocas volcánicas del Distrito Minero Mantos Blancos. Memoria de Título. Universidad Católica del Norte. 86 p.

Cabri, L. J. (1992) The distribution of trace precious metals in minerals and mineral products. Mineralogical Magazine 56: 289-308.

Corbett, G.; Leach, T. (1998) Southwest Pacific Rim Gold – Copper Systems: Structure, Alteration, and Mineralization. Society of Economic Geologists. Special Publication N° 6 , 235 p.

Cornejo, P.; Latorre, J. J.; Matthews, S.; Marquardt, C.; Toloza, R.; Basso, M.; Rodríguez, J.; Ulloa, C. (2006) U/Pb and ⁴⁰Ar/³⁹Ar Geochronology of volcanic and intrusive events at the Mantos Blancos Copper Deposit, II Region, Chile. Actas XI Congreso Geológico Chileno 2: 223-226.

Cortés, J. (1998) Geología, estructuras y geoquímica preliminar del distrito minero Mantos Blancos, Cordillera de la Costa, Segunda Región de Antofagasta, Chile. Memoria de Título, Universidad Católica del Norte. 146 p.

Cortés, J.; González, G.; Orrego M. (2000) Marco estructural del distrito minero Mantos Blancos, Cordillera de la Costa del Norte de Chile. Actas IX Congreso Geológico Chileno 2: 101-112.

Chávez, W. (1985) Geological setting and the nature and distribution of disseminated copper mineralization of the Mantos Blancos district, Antofagasta Province, Chile. PhD Thesis, California University. 142 p.

Gammons, C. H.; Barnes, H. L. (1989) The solubility of Ag_2S in near-neutral aqueous sulfide solutions at 25 to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 279-290.

Gammons, C. H.; Williams-Jones, A.E. (1995) The solubility of Au-Ag alloy + AgCl in HCl/NaCl solutions at 300°C: New data on the stability of Au (I) chloride complexes in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 3453-3468.

García, F. (1967) Geología del Norte Grande de Chile. En Simposium sobre Geosinclinal Andino. Soc. Geol. De Chile, N° 3, Empresa Nacional del Petróleo, Santiago, 138 p.

Grocott, J.; Brown, M.; Dallmeyer, R.; Taylor, G.; Treloar, P. (1994) Mechanisms of continental growth in extensional arcs: an example from the Andean plate-boundary zone. *Geology* 22: 391-394.

Hervé, M. (1987) Movimiento sinistral en el Cretácico Inferior de la Zona de Falla Atacama al Norte de Papos (24°S), Chile. *Revista Geológica de Chile* 31: 37-42.

Hezarkhani, A.; Williams-Jones, A.E.; Gammons, C. H. (1999) Factors controlling copper solubility and chalcopyrite deposition in the Sungun porphyry copper deposit, Iran. *Mineralium Deposita* 34: 770-783.

Infanta, J. (2002) Geología y mineralización del prospecto Argentina: Su implicancia en la exploración del distrito minero Mantos Blancos. Antofagasta, Segunda Región, Chile. Memoria de Título. Universidad Católica del Norte. 75 p.

Johnson, J. W.; Oelkers, E. H.; Helgeson, H. C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 - 5000 bars and 0 - 1000 °C. Computers and Geosciences 18: 899-947.

Lattus, J. M. (2001) Geología estructural y paleo geometría del yacimiento Mantos Blancos, II Región de Antofagasta, Chile. Memoria de Título. Universidad de Chile. 64 p.

Munizaga, F.; Ramírez, R.; Drake, R.; Tassinari, C.; Zentilli, M. (1991) Nuevos antecedentes geocronológicos del yacimiento Mantos Blancos, Región de Antofagasta. Chile. Actas VI Congreso Geológico Chileno 1: 221-224.

Naranjo, J. A. (1987) Interpretación de la actividad Cenozoica Superior a lo largo de la Zona de Falla de Atacama, Norte de Chile. Revista Geológica de Chile 31: 43-45

Niemeyer, H.; Venegas, R.; González, C.; Aceñalozza, F. (1997) Los terrenos paleozoicos del Salar de Navidad, Región de Antofagasta, Chile. Revista Geológica de Chile 24: 123-143.

Oliveros, V.; Féraud, G.; Aguirre, L.; Tristá, D.; Morata, D.; Fornari, M.; Ramírez, L. E.; Palacios, C.; Ferraris, F. (2006) Método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en minerales de ganga: Una aproximación a la edad de la mineralización de cobre en los yacimientos Mantos Blancos y Michilla, Cordillera de la Costa, Norte de Chile. Actas XI Congreso Geológico Chileno 2: 323-326.

Oliveros, V. (2005) Les formations magmatiques jurassiques et mineralisation du nord Chili, origine, mise en place, alteration, metamorphisme: etude geocronologique et geochemie. PhD Thesis. Universite de Nice – Sophia Antipolis, France. 285 p.

Orrego, M.; Urrutia, J.; Sanhueza, A.; Boric, R.; Cornejo, P. (2006) Mineralización tipo OxFe-Cu-Au (IOCG) en el Distrito Mantos Blancos (Cu-Ag), Antofagasta, Norte de Chile. Actas XI Congreso Geológico Chileno 2: 331-334.

Palacios, C.; Parada, M. A.; Lahsen, A.; Guerra, N. (2004) Modelo geológico del yacimiento Mantos Blancos, Cordillera de la Costa, Norte de Chile. Informe de Avance Proyecto FONDEF 1012.

Pichowiak, S. (1994) Early Jurassic to Early Cretaceous magmatism in the Coastal Cordillera and the Central Depression of North Chile. 203-217. In: K. J. Reutter, E. Scheuber, P. J. Wigger (eds.) Tectonics of the Southern Central Andes. Structure and evolution of an continental margin. Springer, Heidelberg, 203-207.

Pizarro, J. (1997) Estudio geológico de la unidad Dacita Cuarcifera del yacimiento Mantos Blancos, Antofagasta - Chile. Memoria de Título. Universidad de Chile. 87 p.

Ramírez, L. E.; Palacios, C.; Townley, B.; Parada, M. A.; Sial, A. N.; Fernández-Turiel, J. L.; Gimeno, D.; García-Valles, M. (2006) Mineralium Deposita 41: 246-258.

Rubin, J. N.; Kyle, J. R. (1997) Precious metal mineralogy in porphyry-, skarn- and replacement-type ore deposits of the Ertsberg (Gunung Bijih) district, Irian Jaya, Indonesia. Economic Geology 92: 535-550.

Subramanian, P. R. y Perepezko, J. H. (1993) The Ag-Cu (Silver-Copper) System. Journal of Phase Equilibria (USA) 14: 62-75

Shalaby, I. M.; Stumpfl, E.; Helmy, H.; El Mahallawi, M. M.; Kamel, O. (2004) Silver and silver-gearing minerals at the Um Samiuki volcanogenic massive sulphide deposit, Eastern Deser, Egypt. Mineralium Deposita 39: 608-621.

Sheuber, E. y Gonzalez, G. (1999) Tectonics of the Jurassic-Early Cretaceous magmatic arc of the North Chilean Coastal Cordillera (22°-26°S): A story of crustal deformation along a convergent plate boundary. Tectonics 18: 895-910.

Sheuber, E. y Andriessen, P. (1990) The kinematic and geodynamic significance of the Atacama fault zone, northern Chile. Journal of Structural Geology 12: 243-257

Seward, T. M. (1976) The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350°C. Geochimica et Cosmochimica Acta 40: 1329-1341.

Shang, Ch.; Lin, W.; Liu, Ch. (2001) A Simulation of the Supergene Copper Enrichment Process. Proc. Natl. Sci. Counc. ROC(A) 25: 293-299.

Sillitoe, R. H. (1988) Gold and silver deposits in porphyry systems. In R. W. Schafer, J. J. Copper, P. G. Vikre (eds.) Bulk mineable precious metal deposits of the western United States symposium, Reno, Nevada, 1987, Proc. Geological Society of Nevada.

Stefánsson, A; Seward, T. M. (2003) Experimental determination of the stability and stoichiometry of sulphide complexes of silver(I) in hydrothermal solutions to 400°C. Geochimica et Cosmochimica Acta 67: 1395-1413.

Tassinari, C.; Munizaga, F.; Ramírez, R. (1993) Edad y geoquímica isotópica Rb-Sr del yacimiento de cobre Mantos Blancos: relación temporal con el magmatismo Jurásico. Revista Geológica de Chile 20: 193-206.

Vivallo, W.; Henríquez, F. (1998) Génesis común de los yacimientos estratoligados y vetiformes de cobre del Jurásico Medio a Superior en la Cordillera de la Costa, Región de Antofagasta, Chile. Revista Geológica de Chile 25: 199-228.

Wood, S. A. (1998) Calculation of activity-activity and Log f_{O_2} -pH diagrams. En: Richards, J. P. And Larson, P. B. (eds) Techniques in hydrothermal ore deposits geology. Reviews in Economic Geology 10: 81-96.

Xu, T.; Sonnenthal, E.; Spycher, N.; Pruess, K.; Brimhall, G.; Apps, J. (2001) Modeling Multiphase Non-Isothermal Fluid Flow and Reactive Geochemical Transport in Variably Saturated Fractured Rocks: 2. Applications to Supergene Copper Enrichment and Hydrothermal Flows. American Journal of Science 301: 34-59.

Anexos

A. Correlación entre las distintas definiciones litológicas de Mantos Blancos

Las rocas que albergan el depósito Mantos Blancos, han sido descritas de distinta forma por los autores que han estudiado la petrología del depósito, sin embargo, es posible correlacionar las unidades definidas por Chávez (1985), Pizarro (1997) y Ramírez et al. (2006) (Figura 18).

Chávez (1985) agrupó las rocas que albergan la mineralización del yacimiento Mantos Blancos en lo que define como la Secuencia Volcánica Mantos Blancos, secuencia bimodal volcánica y volcanoclástica. El Pórfido Cuarzo Riolítico es la base de la Secuencia Volcánica Mantos Blancos y es una roca félsica que corresponde a la descripción litológica que Pizarro (1997) entrega de la Dacita Cuarcífera y de la Dacita Porfídica, esta última, de grano más fino que la Dacita Cuarcífera. Chávez (1985) y Pizarro (1997) sugirieron para el Pórfido Cuarzo Riolítico y la Dacita Cuarcífera una estructura ígnea de tipo domo, lo que concuerda con la definición de Ramírez et al. (2006) de un Domo Riolítico con características litológicas similares al Pórfido Cuarzo Riolítico (Chávez, 1985) y la Dacita Cuarcífera (Pizarro, 1997).

Chávez (1985) define la Andesita Inferior como muy similar y a veces indistinguible de la Andesita Porfídica, esta última, por su carácter vesicular y sus contactos que van desde irregulares, brechizados y con forma de flama, hasta nítidos y regulares, presenta características tanto intrusivas como extrusivas y podría corresponder tanto a un sill como a un flujo de lava (Chávez, 1985). Pizarro (1997) llama a esta unidad Andesita Basal y la describe como brechosa con fragmentos líticos y bordes difusos y Ramírez et al. (2006) interpretan los contactos con forma de flama como intrusiones mutuas entre pórfidos

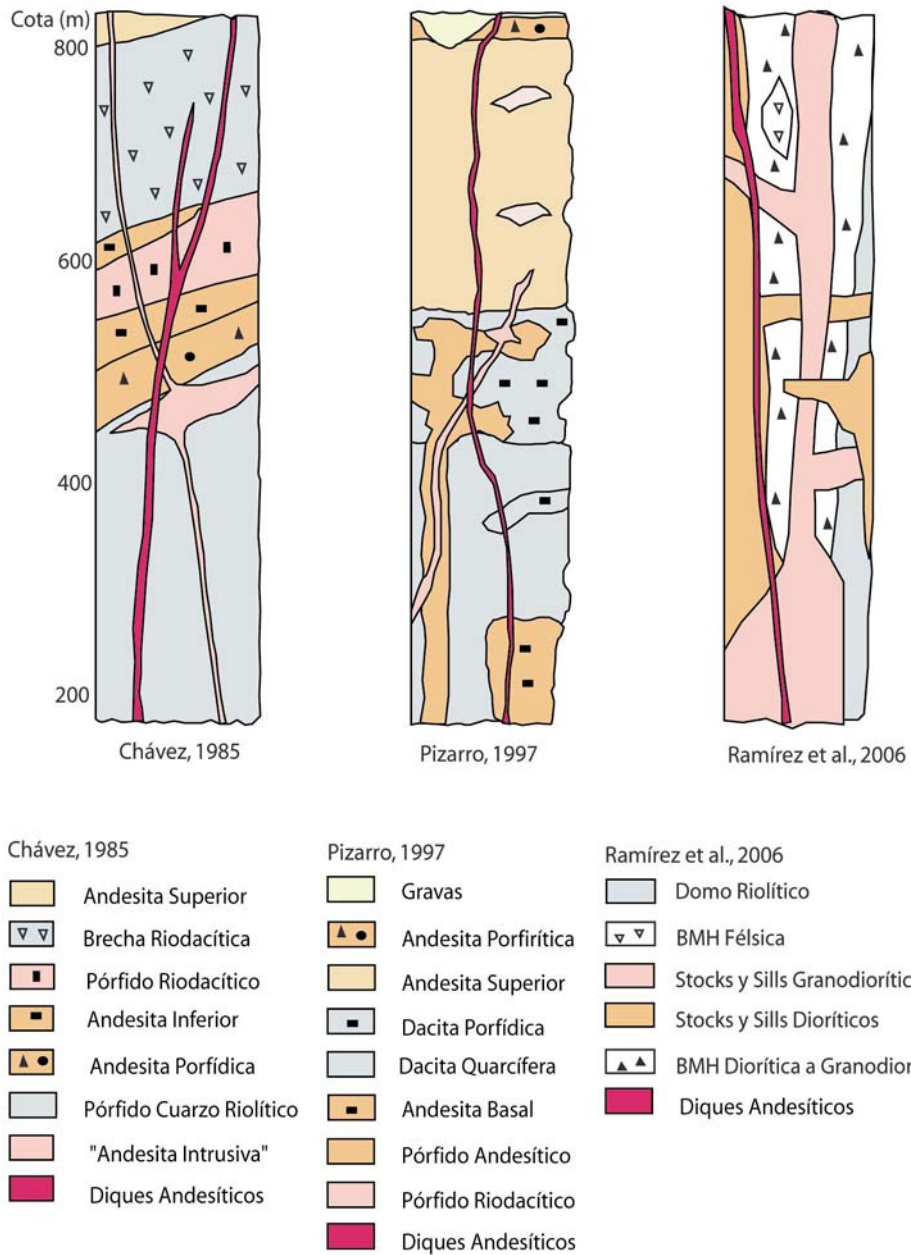


Figura 18: Unidades litológicas definidas por Chávez (1985), Pizarro (1997) y Ramírez et al. (2006) para caracterizar la roca de caja del yacimiento Mantos Blancos.

dioríticos (correspondiente a la litología de la Andesita Inferior y Andesita Porfídica) y pórfidos granodioríticos, que se presentan a modo de stocks y sills.

Pizarro (1997) define el Pórfido Andesítico como una unidad intrusiva amígdaloidal que se corresponde con la Andesita Porfídica de Chávez (1985) y se corresponde con los pórfidos dioríticos, definidos por Ramírez et al. (2006).

Tanto Chávez (1985) como Pizarro (1997) y Ramírez et al. (2006), definen una unidad intrusiva de litología granodiorítica que llamaron Andesita Intrusiva, Pórfido Riodacítico y pórfidos granodioríticos, respectivamente.

Chávez (1985) describe las Brechas Riodacíticas a Riolíticas como una unidad compuesta por fragmentos angulares a subangulares de pórfido riolítico a riodacítico en una matriz de similar composición. Aun cuando, considera la posibilidad de que sea una brecha hidrotermal, prefiere interpretarla como una autobrecha formada por la fragmentación en el avance de un fluido riolítico. La descripción que Chávez (1985) hace de las Brechas Riodacíticas a Riolíticas es muy similar a la descripción de Ramírez et al. (2006) para las Brechas Magmático - Hidrotermales Félsicas.

Chávez (1985) también describe flujos de brechas en la mayoría de las unidades y, en el Pórfido Cuarzo Riolítico, describe una brecha ígnea con contactos nítidos entre la brecha y el pórfido. Pizarro (1997) no define un estrato de brechas sino que define sectores brechizados en cada una de las unidades. Ramírez et al. (2006) describen estos sectores brechizados como Brechas Magmático - Hidrotermales Félsicas (en el Domo Riolítico) y Dioríticas a Granodioríticas (en los pórfidos dioríticos y granodioríticos). Tanto Chávez (1985) como Ramírez et al. (2006), que definen las brechas como unidades particulares, consideran que estas hospedan la principal mineralización económica.

B. Tabla de contenidos de plata en sulfuros de cobre de Mantos Blancos

Tabla 1: Contenidos de Plata en sulfuros de cobre de Mantos Blancos

Muestra	Mineral	Cota	Ag (ppm)	Cu (%)	Alteración	Roca
780-C	Calcopirita	780	7	34,62	K	PD
M-17	Calcopirita	780	82	34,62	Sod	BMH (PD)
CPM-780	Calcopirita	780	5	34,62	Prop	DR
CPM-53	Calcopirita	780	4	34,62	Sod	BMH (DR)
WV-MB-2 *	Calcopirita	775	32	34,62	?	?
WV-MB-3 *	Calcopirita	775	2	34,62	?	?
WV-MB-3B *	Calcopirita	775	13	34,62	?	?
M-24	Calcopirita	768	3	34,62	Sod	PD
768-80	Calcopirita	768	3	34,62	Sod	PG (Sill)
M-1	Calcopirita	756	11	34,62	Sod	BMH (PD)
M-2	Calcopirita	756	336	34,62	Sod	BMH (PD)
M-3	Calcopirita	756	12	34,62	Sod (Prop)	BMH (PD)
M-4	Calcopirita	756	17	34,62	Sod (Prop)	BMH (PD)
M-23	Calcopirita	744	57	34,62	Sod (Prop)	DR
CPM-52	Calcopirita	742	17	34,62	Prop	PD
CPM-50	Calcopirita	720	7	34,62	K	PD
M-10	Calcopirita	708	22	34,62	Sod	BMH (PD)
M-11	Calcopirita	708	2	34,62	Sod (Prop)	BMH (PD)
M-12	Calcopirita	708	7	34,62	Sod (Prop)	BMH (PD)
708-BC	Calcopirita	708	2	34,62	Sod	BMH (DR)
CPM-54	Calcopirita	708	7	34,62	Sod	BMH (PD)
M-25	Calcopirita	708	6	34,62	Sod (Prop)	PD
P-21	Calcopirita	696	2	34,62	Sod	BMH (PD)
684-P	Calcopirita	684	3	34,62	Sod	BMH (PD)
684-C	Calcopirita	684	7	34,62	K	BMH (PD)
CPM-122	Calcopirita	684	9	34,62	K	BMH (PD)
684-N	Calcopirita	684	2	34,62	Prop	BMH (PD)
M-16	Calcopirita	556	8	34,62	Sod	BMH (PD)
WV-MB-4 *	Bornita	775	510	63,31	?	?
WV-MB-7 *	Bornita	775	260	63,31	?	?
CPM-54	Bornita	708	314	63,31	Sod	BMH (PD)
M-14	Bornita	672	212	63,31	Sod	BMH (PD)
M-15	Bornita	672	200	63,31	Sod	BMH (PD)
M-24	Covelina	768	340	66,46	Sod	PD
M-1	Covelina	756	1057	66,46	Sod (Prop)	BMH (PD)
M-20	Covelina	744	716	66,46	Sod	DR
M-21	Covelina	744	262	66,46	Sod	PD
CPM-12	Covelina	680	199	66,46	Sod (Prop)	PD
804-BC	Calcosina	804	812	79,85	Prop	PD
NM-1	Calcosina	708	172	79,85	Sod (Prop)	BMH (PD)
	K Alteración Potásica		Sod Alteración Sódica		Prop Alteración Propilitica	
	DR Domo Riolítico		PD / PG		Porfidos Diorítico / Granodiorítico	
	BMH (DR) Brecha Magmático Hidrotermal Félsica		BMH (PD)		Brecha Magmático Hidrotermal Diorítica	

C. Test estadísticos para asegurar la reproducibilidad de los datos

De las 35 muestras de sulfuros que fueron recolectadas, se duplicaron 13 muestras y el laboratorio repitió el análisis de otras 3 muestras. Las medidas de la concentraciones de plata de las muestras originales se compararon con las medidas de las concentraciones de las muestras duplicadas y repetidas aplicando los test F y T para muestras pareadas.

En el caso de muestras pareadas, el estadístico T se define como la razón entre la media y la desviación estándar de las diferencias entre las medidas de la concentración de plata de las muestras originales y las medidas de sus respectivas muestras duplicadas o repetidas (Tabla 2).

$$\text{Entonces, } T = \frac{\text{media (Ag muestra original - Ag muestra duplicada)}}{\text{desv. estándar (Ag muestra original - Ag muestra duplicada)}}$$

$$T = \frac{-0,0625}{3,4345} = -0,072$$

Tabla 2: Análisis de plata en muestra y reanálisis en muestra duplicada o repetida

Muestra	Muestra duplicada o repetida	Mineral	Ag muestra original (ppm)	Ag muestra duplicada (ppm)	Ag (original - duplicada) (ppm)
CPM-780	CPM-780-B	Calcopirita	5	5	0
CPM-53	CPM-53-B	Calcopirita	4	5	-1
M-2	M-2-B	Calcopirita	336	344	-8
M-4	M-4-B	Calcopirita	17	13	4
CPM-50	CPM-50-B	Calcopirita	7	7	0
708-BC	708-BC-B	Calcopirita	2	2	0
CPM-54	CPM-54-B	Calcopirita	7	8	-1
P-21	P-21-B	Calcopirita	2	2	0
684-C	684-C-B	Calcopirita	7	6	1
CPM-122	CPM-122-A	Calcopirita	8	8	0
M-17	Re: M-17	Calcopirita	82	76	6
M1	M1-B	Covelina	1057	1063	-6
CPM-54	CPM-54-B	Bornita	314	315	-1
M-14	Re:M-14	Bornita	212	208	4

804-BC	804-BC-B	Calcosina	812	813	-1	
NM-1	Re: NM-1	Calcosina	172	170	2	
					Media	-0,0625
					Desviación estándar	3,4345
					T	-0,072
					R ²	0,99

Los calculos pueden realizarse “a mano” o utilizando algún software estadístico. En este caso, se usó WinSTAT, un “plug-in” o complemento de Excel. El cálculo de WinSTAT indica que el valor T = -0,072 para 15 grados de libertad (n° de muestras originales - 1), significa que ambas medidas son equivalentes con un 94,29 % de probabilidad.

El coeficiente de correlación R² es otro estadístico que ayuda a testear la significancia estadística de la relación entre dos variables o conjunto de medidas x e y, tal que

$$\Sigma dx^2 = \Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n}$$

$$\Sigma dy^2 = \Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n}$$

$$\Sigma dx dy = \Sigma xy - \frac{\Sigma x \Sigma y}{n}$$

$$y \quad R = \frac{\Sigma dx dy}{\sqrt{\Sigma dx^2 \Sigma dy^2}} \quad , \text{ luego } R^2 = \frac{(\Sigma dx dy)^2}{\Sigma dx^2 \Sigma dy^2}$$

Para que la correlación entre dos muestreos pareados, en este caso, las primeras medidas de las muestras con las medidas de las muestras duplicadas y repetidas (Figura 19), sea

Reproducibilidad de los análisis de plata en sulfuros

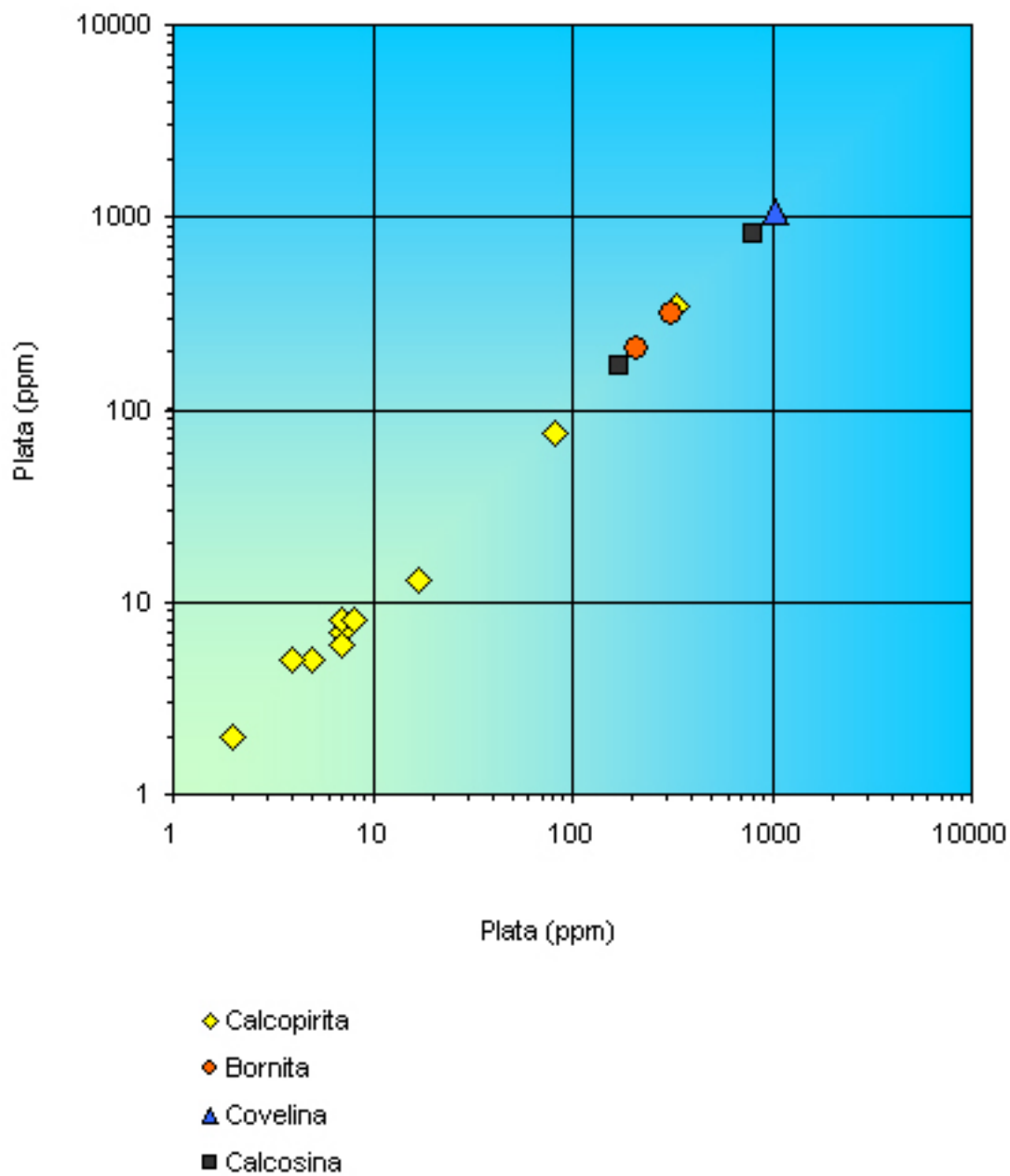


Figura 19: Correlación de las medidas y medidas duplicadas y repetidas de contenidos de plata en sulfuros.

significante con un 99,9 % de probabilidad, según una tabla de valores de R^2 , para 14 grados de libertad (n° de muestras - 2), el factor de correlación de los contenidos de plata de las muestras originales versus los contenidos de plata de las muestras duplicadas y repetidas debe ser mayor a 0,742.

Tanto T como R^2 , cumplen las condiciones para asumir que la medida y la remeida de los contenidos de plata de las muestras son estadísticamente equivalentes, por tanto, se puede confiar en la reproducibilidad de los datos y en la precisión del laboratorio.

D. Construcción de diagramas $\log f S_2$ vs $\log f O_2$ y pH vs $\log f O_2$

Los diagramas de fugacidad de azufre versus fugacidad de oxígeno y los diagramas de pH versus fugacidad de oxígeno con curvas de isosolubilidad, se construyen de la misma manera: determinando las ecuaciones de todas las reacciones químicas involucradas, determinando las constantes de equilibrio para cada reacción en condiciones de presión y temperatura específicas (en forma experimental o utilizando un software y una base de datos apropiados) y reordenando las ecuaciones químicas según la ecuación de una recta, con el fin de visualizar estas rectas como los límites de los campos de estabilidad de las especies químicas. Para una explicación más detallada y distintos ejemplos, se recomienda revisar Wood (1993).

A modo de explicación y de ejemplo, se detallará la construcción de un diagrama $\log f O_2$ - pH con curvas de isosolubilidad de plata. La Figura 20 muestra el diagrama de isosolubilidad de plata correspondiente a las condiciones de la alteración sódica –análogo a la Figura 16- con límites numerados. Cada límite representa una ecuación química que será identificada con el número de dicho límite.

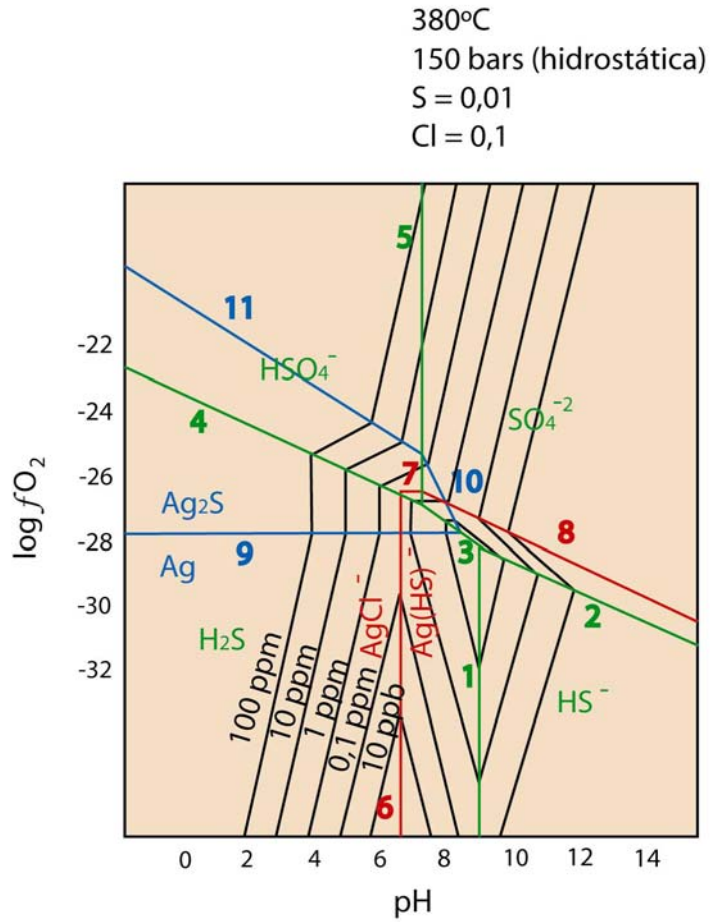
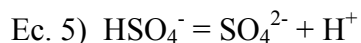
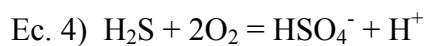
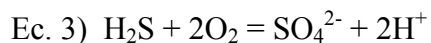
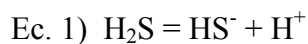


Figura 20: diagrama de isosolubilidad de plata correspondiente a las condiciones de la alteración sódica –análogo a la Figura 16- con límites de isoactividad numerados.

Las siguientes 5 ecuaciones separan los campos de estabilidad de las especies acuosas H_2S , HS^- , HSO_4^- y SO_4^{2-} :



La constante de equilibrio para la Ecuación 1 es:

$$K = \frac{a_{\text{HS}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2\text{S}}}$$

Como la línea 1 define un límite de isoactividad, $a_{\text{HS}^-} = a_{\text{H}_2\text{S}}$, y se tiene:

$$K = a_{\text{H}^+}$$

Aplicando logaritmo:

$$\log K = \log a_{\text{H}^+}$$

Por definición, $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$

$$\text{Luego: } \text{pH} = -\log K$$

Para determinar el valor de K para la Ecuación 1, se utiliza el programa SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). El programa requiere la ecuación, la temperatura y la presión, y entrega el valor de la constante de equilibrio.

$$\log K_{\text{Ec. 1}} = -8,53$$

Finalmente, $\text{pH} = 8,53$ (Ec. 1.1)

Al plotear la Ec. 1.1 en un gráfico $\log f_{O_2}$ - pH, se obtiene una límite vertical entre las especies H_2S y HS^- en el $pH = 8,53$.

La constante de equilibrio para la Ecuación 2 es:

$$K = \frac{a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}}{a_{HS^-} f_{O_2}^2}$$

Como la línea 2 define un límite de isoactividad, $a_{HS^-} = a_{H_2S}$, y se tiene:

$$K = \frac{a_{H^+}}{f_{O_2}^2}$$

Aplicando el logaritmo y la definición de pH:

$$\log f_{O_2} = -\frac{1}{2} pH - \frac{1}{2} \log K$$

De SUPCRT92 se obtiene: $\log K_{Ec. 2} = 47,72$

Finalmente, $\log f_{O_2} = -\frac{1}{2} pH - 23,86$ (Ec. 2.1)

En forma análoga se obtiene la ecuación de la recta en el diagrama $\log f_{O_2}$ - pH de las siguientes ecuaciones:

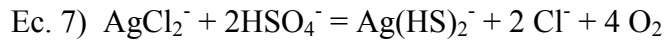
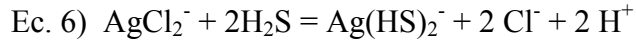
Ec. 3.1) $\log f_{O_2} = -pH - 19,6$

Ec. 4.1) $\log f_{O_2} = -\frac{1}{2} pH - 23,35$

Ec. 5.1) $pH = 7,5$

Una vez obtenidos los límites de los campos de estabilidad de las especies acuosas H_2S , HS^- , HSO_4^- y SO_4^{2-} , obtendremos el límite de los campos de estabilidad del complejo

clorurado de plata AgCl_2^- y el complejo bisulfurado de plata $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$. Las ecuaciones químicas son:



La constante de equilibrio para la Ecuación 6 es:

$$K = \frac{a_{\text{Ag}(\text{HS})_2^-} a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{AgCl}_2^-} a_{\text{H}_2\text{S}}^2}$$

donde, $a_{\text{Ag}(\text{HS})_2^-} = a_{\text{AgCl}_2^-}$ y se asume que

$$a_{\text{Cl}^-} = \sum \text{Cl} = m_{\text{Cl}^-} = 0,1 \text{ mol / kg H}_2\text{O} = 0,1 \text{ molal y que } a_{\text{H}_2\text{S}} = \sum \text{S} = 0,01 \text{ molal.}$$

Aplicando logaritmo, la definición de pH y desarrollando la ecuación, se obtiene:

$$\text{pH} = - \frac{1}{2} \log K + 1$$

De SUPCRT92 se obtiene: $\log K_{\text{Ec. 6}} = -11,76$

Finalmente, $\text{pH} = 6,88$ (Ec. 6.1)

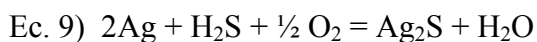
Trabajando de la misma manera, se tiene:

$$\text{Ec. 7.1) } \log f_{\text{O}_2} = -26,78$$

$$\text{Ec. 8.1) } \log f_{\text{O}_2} = - \frac{1}{2} \text{pH} - 23,08$$

Ya determinados los límites de los campos de estabilidad de los complejo de plata AgCl_2^- y $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$, se calculan los límites de los campos de estabilidad de la plata nativa (Ag) y de la

acantita (Ag₂S), bajo el mismo procedimiento, las ecuaciones químicas y las ecuaciones de las rectas son:



$$\text{Ec. 9.1) } \log f_{\text{O}_2} = -27,84$$

$$\text{Ec. 10.1) } \log f_{\text{O}_2} = -\frac{4}{3} \text{pH} - 15,75$$

$$\text{Ec. 11.1) } \log f_{\text{O}_2} = -\frac{2}{3} \text{pH} - 20,75$$

Para determinar las curvas de isosolubilidad se procede de la misma manera que se a mostrado, salvo que antes es necesario convertir los valores de las concentraciones en ppm a unidades de molalidad:

$$\sum \text{Ag } 1 \text{ ppb} = m_{\text{Ag}} = \frac{10^{-6} \text{ g Ag} / \text{kg H}_2\text{O}}{107,87 \text{ g Ag} / \text{mol}} = 9,27 \times 10^{-9} \text{ mol Ag} / \text{kg H}_2\text{O} = 9,27 \times 10^{-9} \text{ molal}$$

de la misma manera,

$$\sum \text{Ag } 10 \text{ ppb} = 9,27 \times 10^{-8} \text{ molal}$$

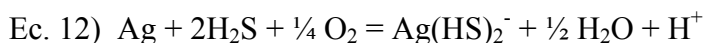
$$\sum \text{Ag } 0,1 \text{ ppm} = 9,27 \times 10^{-7} \text{ molal}$$

$$\sum \text{Ag } 1 \text{ ppm} = 9,27 \times 10^{-6} \text{ molal}$$

$$\sum \text{Ag } 10 \text{ ppm} = 9,27 \times 10^{-5} \text{ molal}$$

$$\sum \text{Ag } 100 \text{ ppm} = 9,27 \times 10^{-4} \text{ molal}$$

En la intersección de los campo de estabilidad del complejo Ag(HS)₂⁻, la plata nativa y la especie sulfurada H₂S, la ecuación química apropiada es:



Y la ecuación de la recta resultante es:

$$\text{Ec. 12.1) } \log f_{\text{O}_2} = -4 \text{ pH} - 4 \log \Sigma \text{ Ag} + 20,08$$

luego,

$$\text{Ec. 12.1 }_{10 \text{ ppb}}) \log f_{\text{O}_2} = -4 \text{ pH} - 8,05$$

$$\text{Ec. 12.1 }_{0.1 \text{ ppm}}) \log f_{\text{O}_2} = -4 \text{ pH} - 4,05$$

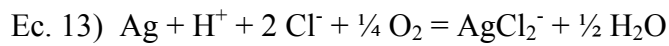
$$\text{Ec. 12.1 }_{1 \text{ ppm}}) \log f_{\text{O}_2} = -4 \text{ pH} - 0,05$$

$$\text{Ec. 12.1 }_{10 \text{ ppm}}) \log f_{\text{O}_2} = -4 \text{ pH} + 4,05$$

$$\text{Ec. 12.1 }_{100 \text{ ppm}}) \log f_{\text{O}_2} = -4 \text{ pH} + 8,05$$

El mismo desarrollo se repite para los otros campos dentro del dominio del complejo $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$.

En la intersección de los campo de estabilidad del complejo AgCl_2^- , la plata nativa y la especie sulfurada H_2S , la ecuación química apropiada es:



Y la ecuación de la recta resultante es:

$$\text{Ec. 13.1) } \log f_{\text{O}_2} = 4 \text{ pH} + 4 \log \Sigma \text{ Ag} - 34,96$$

luego,

$$\text{Ec. 13.1 }_{10 \text{ ppb}}) \log f_{\text{O}_2} = 4 \text{ pH} - 63,09$$

$$\text{Ec. 13.1 }_{0.1 \text{ ppm}}) \log f_{\text{O}_2} = 4 \text{ pH} - 59,09$$

$$\text{Ec. 13.1 }_{1 \text{ ppm}}) \log f_{\text{O}_2} = 4 \text{ pH} - 55,09$$

$$\text{Ec. 13.1 }_{10 \text{ ppm}}) \log f_{\text{O}_2} = 4 \text{ pH} - 51,09$$

$$\text{Ec. 13.1 }_{100 \text{ ppm}}) \log f_{\text{O}_2} = 4 \text{ pH} - 47,09$$

Finalmente, el mismo desarrollo se repite para los otros campos dentro del dominio del complejo AgCl_2^-

E. Tabla de contenidos de plata según laboratorio y según ecuaciones predictivas

Tabla 3: Contenidos de plata según análisis de laboratorio y según ecuaciones predictivas

Muestra	Mineral	Ag (ppm)	Ag (Cu)	Ag (Cu prom)	Ag (Cota)
780-C	Calcopirita	7	8,73	24,46	40,07
M-17	Calcopirita	82	8,73	24,46	40,07
CPM-780	Calcopirita	5	8,73	24,46	40,07
CPM-53	Calcopirita	4	8,73	24,46	40,07
WV-MB-2 *	Calcopirita	32	8,73	24,46	40,07
WV-MB-3 *	Calcopirita	2	8,73	24,46	40,07
WV-MB-3B *	Calcopirita	13	8,73	24,46	40,07
M-24	Calcopirita	3	8,73	24,46	40,07
768-80	Calcopirita	3	8,73	24,46	40,07
M-1	Calcopirita	11	8,73	24,46	40,07
M-2	Calcopirita	336	8,73	24,46	40,07
M-3	Calcopirita	12	8,73	24,46	40,07
M-4	Calcopirita	17	8,73	24,46	40,07
M-23	Calcopirita	57	8,73	24,46	40,07
CPM-52	Calcopirita	17	8,73	24,46	40,07
CPM-50	Calcopirita	7	8,73	24,46	6,46
M-10	Calcopirita	22	8,73	24,46	6,46
M-11	Calcopirita	2	8,73	24,46	6,46
M-12	Calcopirita	7	8,73	24,46	6,46
708-BC	Calcopirita	2	8,73	24,46	6,46
CPM-54	Calcopirita	7	8,73	24,46	6,46
M-25	Calcopirita	6	8,73	24,46	6,46
P-21	Calcopirita	2	8,73	24,46	6,46
684-P	Calcopirita	3	8,73	24,46	6,46
684-C	Calcopirita	7	8,73	24,46	6,46
CPM-122	Calcopirita	9	8,73	24,46	6,46
684-N	Calcopirita	2	8,73	24,46	6,46
M-16	Calcopirita	8	8,73	24,46	6,46
WV-MB-4 *	Bornita	510	286,44	514,80	481,66
WV-MB-7 *	Bornita	260	286,44	514,80	430,29
CPM-54	Bornita	314	286,44	514,80	384,40
M-14	Bornita	212	286,44	514,80	384,40
M-15	Bornita	200	286,44	514,80	210,64
M-24	Covelina	340	202,79	299,20	514,42
M-1	Covelina	1057	202,79	299,20	514,42
M-20	Covelina	716	202,79	299,20	274,06
M-21	Covelina	262	202,79	299,20	195,39
CPM-12	Covelina	199	202,79	299,20	195,39
804-BC	Calcosina	812	1243,42	492,00	675,59
NM-1	Calcosina	172	1243,42	492,00	274,06
			$R^2 = 0,33$	$R^2 = 0,62$	$R^2 = 0,70$