



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO CIENCIAS DE LA TIERRA



MÉTODOS DE *MACHINE LEARNING* APLICADOS A LA QUÍMICA MINERAL DE CLORITAS PARA SU USO EN EXPLORACIÓN DE PÓRFIDOS CUPRÍFEROS.

Caso de estudio: El Teniente, Chile

Memoria para optar al Título de Geólogo

Alonso Esteban Hidalgo Gajardo

Profesor Patrocinante: Dra. Laura Beatriz Hernández Olguín

Profesores Comisión: MSc. Abraham Elías González Martínez
Dr. Osvaldo Miguel Rabbia

Concepción, 2023

Desde el cielo hacia la tierra...

... y desde la tierra hacia el cielo.

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Presentación del problema general	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo General.....	3
1.2.2. Objetivos Específicos.....	3
1.3. Ubicación del área de estudio	4
1.4. Agradecimientos	5
2. MARCO GEOLÓGICO	7
2.1. Geología regional	7
2.1.1. Unidades geológicas.....	9
2.1.2. Estructuras.....	10
2.1.3. Evolución Cenozoica del área de estudio	12
2.2. Marco geológico distrital	14
2.2.1. Unidades litológicas	14
2.2.1.1. Complejo Máfico El Teniente (CMET)	14
2.2.1.2. Complejo Félsico El Teniente	16
2.2.1.3. Brechas.....	19
2.2.1.4. Complejo Brecha Braden.....	20
2.2.2. Geología estructural.....	21
2.2.3. Alteración y mineralización.....	22
2.2.3.1. Distribución de la mineralización metálica	27
3. MARCO TEÓRICO	28
3.1. El ambiente propilítico en depósitos de tipo pórfidos de cobre	28
3.2. Mineralogía de la clorita	31
3.2.1. Estructura y cristalografía.....	31
3.2.2. Propiedades ópticas	33
4. ANTECEDENTES	35
4.1. Adit 71	35
4.1.1. Petrografía primaria	36
4.1.2. Alteración hidrotermal	37
4.1.3. Halos de mineralización sulfurada	39
4.2. Clorita como herramienta de vectorización a centros mineralizados	39
5. CONTAMINACIÓN EN ANÁLISIS DE CLORITAS	45
5.1. Distribución de análisis “en bruto” de las cloritas del Adit 71	47

5.2. Relaciones entre factores texturales y mineralógicos con análisis de cloritas “contaminadas”	52
5.2.1. Análisis “contaminados” en relación con la ocurrencia y textura de las cloritas.....	52
5.2.2. Análisis “contaminados” en relación con factores mineralógicos	53
5.2.3. Análisis de factores texturales y mineralógicos con la contaminación en análisis de cloritas	55
5.3. Evaluación de factores analíticos	56
5.4. Análisis de la “contaminación” en base a diagramas de dispersión	58
5.4.1. Contaminación por Ti.....	58
5.4.2. Contaminación por Zr	61
5.4.3. Ca, K y Na en análisis de cloritas del Adit 71.....	63
5.5. Conclusiones e implicancias de la contaminación mineral en análisis de cloritas	66
6. ETAPA PRE-MODELAMIENTO	69
6.1. Adquisición y elaboración inicial de las bases de datos	69
6.2. Preparación, depuración y tratamiento de las bases de datos	71
6.2.1. Equivalencias espaciales.....	71
6.2.2. Depuración	72
6.2.3. Imputación de valores ausentes (<i>missing values</i>).....	73
6.3. Análisis exploratorio de datos (EDA)	74
6.3.1. Distribución espacial de las muestras.....	74
6.3.2. Variables categóricas	75
6.3.3. Variables geoquímicas	76
6.3.3.1. Estadística univariable.....	76
6.3.3.2. Matriz de correlación de Pearson	80
7. RESULTADOS	81
7.1. Color de interferencia	82
7.1.1. Análisis preliminar	82
7.1.1.1. Antecedentes	82
7.1.1.2. Exploración de variables	83
7.1.2. Modelos de clasificación.....	87
7.1.2.1. Modelo 1: Clasificación del color de interferencia a partir de elementos mayoritarios y variables cristal químicas.....	87
7.1.2.2. Modelo 2: Clasificación del color de interferencia a partir de elementos determinados con LA-ICP-MS.....	90
7.2. Halo de mineralización sulfurada	92
7.2.1. Análisis preliminar	92

7.2.2. Modelo de clasificación (CART)	95
7.3. Herencia de la litología	97
7.3.1. Análisis preliminar	97
7.3.1.1. Litogeoquímica de las muestras hospedadoras de cloritas en El Teniente	97
7.3.1.2. Relaciones entre la composición química las cloritas y su roca huésped..	100
7.3.1.3. Análisis de prefactibilidad	103
7.3.2. Modelo de clasificación (CART)	104
7.4. Composición química de la clorita como herramienta de vectorización ..	104
7.4.1. Indicadores de proximidad al centro del depósito	104
7.4.1.1. Elementos mayoritarios	104
7.4.1.2. Elementos minoritarios.....	106
7.4.1.3. Elementos trazas	107
7.4.1.4. Razones elementales.....	111
7.4.2. Modelo de regresión.....	112
7.4.2.1. Representación gráfica e importancia de las variables	115
8. DISCUSIÓN	119
8.1. Control químico en el color de interferencia de las cloritas	119
8.1.1. Análisis de errores de los modelos.....	119
8.1.2. Análisis de los modelos.....	121
8.2. Clorita como monitor de la precipitación metálica	125
8.2.1. Análisis del modelo de clasificación.....	125
8.2.1.1. Vanadio	126
8.2.1.2. Cobalto	128
8.2.1.3. Razón Ti/Na	131
8.2.2. Evaluación del poder predictivo del modelo	132
8.3. Análisis del uso cuantitativo de la clorita como una herramienta de vectorización a centros de depósitos tipo pórfido de cobre	135
8.3.1. Evaluación del rendimiento del modelo regresivo	135
8.3.2. Análisis conceptual del modelo regresivo.....	138
8.3.3. Perspectivas y desafíos futuros en la conjugación de <i>machine learning</i> -clorita como herramienta de vectorización.....	139
9. CONCLUSIONES	148
10. REFERENCIAS	150

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. 1. Mapa de ubicación y accesos de la Mina El Teniente	4
1. 2. Sectores productivos en El Teniente mostrando el túnel Adit 71.....	5
2. 1. Mapa geológico regional de Chile central	8
2. 2. Geología de regional del área de estudio.....	10
2. 3. Modelo de interacción entre fallas y sistemas magmático-hidrotermales en la formación de PCDs	12
2. 4. Unidades litológicas de El Teniente a una cota de 2165 m s. n. m	15
2. 5. Mapa esquemático mostrando las relaciones estructurales en relación con la mineralización en El Teniente	22
2. 6. Correlación de los distintos eventos hidrotermales y vetillas definidos en El Teniente	24
2. 7. Mapa geológico simplificado del distrito El Teniente, mostrando la distribución de las principales unidades, prospectos, estructuras y dominios de alteración	26
2. 8. Zonación de la mineralización de El Teniente	27
3. 1. Zonación de la alteración propilítica en depósitos porfídicos	30
3. 2. Estructura de la clorita mostrando la capa tipo talco (2:1 <i>layer</i>) y tipo brucita (<i>'brucite' sheet</i>)	32
3. 3. Relación entre las propiedades ópticas de las cloritas y su composición química	34
4. 1. Mapa geológico del nivel Teniente 5 (2284 m s. n. m.) traslapado con el Adit 71	35
4. 2. Distribución de las muestras del Adit 71, mostrando los dominios de alteración, halos de mineralización sulfurada, y litología hospedante	38
4. 3. Geotermometría de la clorita en El Teniente.....	42
4. 4. Desajuste de la variación del $\ln(\text{Ti}/\text{Sr})$ con la distancia en El Teniente con respecto a Batu Hijau.....	43
5. 1. Distribución de K, Ca, Na, Ti y Zr en análisis LA-ICP-MS “en bruto” de las cloritas del Adit 71	49
5. 2. Comparación entre análisis “contaminados” con la mineralogía del Adit 71.....	54
5. 3. Comparación del diámetro del láser en análisis LA-ICP-MS con la contaminación en las cloritas del Adit 71	57
5. 4. Diagramas de dispersión de Na, Ca, Ti y K en las cloritas del Adit 71 analizadas con LA-ICP-MS vs. la distancia a la Brecha Braden.....	57
5. 5. Diagrama de dispersión de Ti vs. Ca (ppm)	60
5. 6. Representación hipotética del efecto de los límites composicionales como control de calidad.....	61
5. 7. Diagramas de dispersión de La, Yb, Eu, U, Th, Pb (ppm) vs. Zr (ppm)	63
5. 8. Diagrama de dispersión de Ca (ppm) vs. B (ppm)	64
5. 9. Ti/Ca en las cloritas del Adit 71 vs. distancia a la Brecha Braden	68
6. 1. Distribución horizontal (a) y tridimensional (b) de los análisis en cloritas en El Teniente .	75
6. 2. Histogramas de la composición de elementos mayoritarios de las cloritas de El Teniente (análisis EMPA)	78

6. 3. <i>Boxplots</i> de la composición de elementos mayoritarios de las cloritas de El Teniente (análisis EMPA)	78
6. 4. Histograma y <i>boxplots</i> del Mn en las cloritas de El Teniente.....	79
6. 5. <i>Boxplots</i> de elementos traza en las cloritas de El Teniente	80
7. 1. Esquema general de un árbol de decisión de profundidad 2	82
7. 2. Presencia de las tres tonalidades en las cloritas del Adit 71 respecto de la distancia a la Brecha Braden	83
7. 3. Diagrama de dispersión Fe vs. Mg (resultados con EMPA) y <i>boxplot</i> de la razón $Fe_t+Mn+Cr/Fe_t+Mn+Cr+Mg$ (% atómico).	84
7. 4. <i>Boxplots</i> de la razón Mg/Fe, Mg (ppm) y Fe (ppm) en los análisis LA-ICP-MS de las cloritas del Adit 71.....	85
7. 5. <i>Boxplots</i> de parámetros cristalquímicos (Al, R ²⁺ , R ³⁺ apfu) y Cl (% atómico) en las cloritas del Adit 71.....	86
7. 6. <i>Boxplots</i> de elementos trazas (Mn, Zn, Ni y Pb) enriquecidos en las cloritas marrón-anaranjado del Adit 71	86
7. 7. Diagramas de violín de los análisis LA-ICP-MS y EMPA en las cloritas del Adit 71	87
7. 8. Rendimiento del modelo de clasificación en función del color de interferencia utilizando análisis EMPA.....	89
7. 9. Árbol de clasificación del color de interferencia de las cloritas del Adit 71 (análisis EMPA)	90
7.10. Rendimiento del modelo de clasificación en función del color de interferencia utilizando análisis LA-ICP-MS	91
7.11. Árbol de clasificación del color de interferencia de las cloritas del Adit 71 (análisis LA-ICP-MS)	92
7.12. Variación de Co, Cu, V, Ni y Zn en las cloritas del Adit 71 con respecto a la distancia a la Brecha Braden	94
7.13. Rendimiento del modelo de clasificación en función del halo de mineralización sulfurada utilizando análisis LA-ICP-MS.....	96
7.14. Árbol de clasificación de las cloritas del Adit 71 (análisis LA-ICP-MS) en base al halo de mineralización sulfurada en el que se encuentran	97
7.15. <i>Boxplots</i> de elementos mayoritarios de las rocas hospedadoras de cloritas en El Teniente	98
7.16. <i>Boxplots</i> de elementos traza de las rocas hospedadoras de cloritas en El Teniente.....	100
7.17. <i>Boxplots</i> de los contenidos de FeO _t y MgO en las cloritas de El Teniente en relación con la litología	101
7.18. <i>Boxplots</i> de los contenidos de Li y V en las cloritas de El Teniente en relación con la litología	101
7.19. Diagrama de dispersión de los contenidos de Mn, Zn, y Ni en las cloritas respecto de aquellos contenidos en su respectivo protolito	102
7.20. Variación de las razones ^{IV} Al/Si (izquierda) y FeO _t /MgO (derecha) en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente.....	105
7.21. Variación del Mn en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente	107

7.22. Variación de Ti y V en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente	108
7.23. Variación de Ca, Sr, Li y Na en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente.....	109
7.24. Variación de As, Cu, Pb y Co en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente.....	110
7.25. Variación de B, Ni, Ga y Zn en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente.....	111
7.26. Curva de aprendizaje y curvas de validación en el modelo de regresión con RF	114
7.27. Importancia de las variables en el modelo RF en el conjunto de entrenamiento	116
7.28. <i>Shap values</i> del modelo de regresión RF.....	117
7.29. Distancia al centro del depósito (m) real vs. predicha (arriba) y distribución del error (abajo) del modelo RF.....	118
8. 1. Intercrecimientos entre cloritas con distintos colores de interferencia anómalos	120
8. 2. Relaciones entre el contenido de Fe y los colores de interferencia en las cloritas del Adit 71	122
8. 3. Relación entre metales de transición y Mg con el color de interferencia en las cloritas ...	123
8. 4. Diagramas para la clasificación de cloritas según el halo de mineralización sulfurada en el Adit 71.....	126
8. 5. Diagrama de dispersión de V vs. Ti en las cloritas de El Teniente.....	128
8. 6. Relaciones entre el Co y Cu en las cloritas con el contenido de sulfuros	130
8. 7. Abundancia de pirita (a) y del Co en las cloritas (b) en el Adit 71	131
8. 8. Mapa del área de estudio mostrando la distribución espacial de las muestras.....	133
8. 9. Cu en las cloritas vs. Cu en la roca hospedante	135
8.10. Distribución espacial del error del modelo de regresión	137
8.11. Residuo del modelo vs. Al y Co en las cloritas.....	138
8.12. Modelo esquemático de posibles futuras aplicaciones de la clorita	142
8.13. Comparación de los rendimientos de RF2 respecto de RF1	145
8.14. <i>Shap values</i> del modelo de regresión RF2.....	146
8.15. Relaciones entre el Ti en la clorita y el Ga en la epidota, en El Teniente	146

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
2.1. Resumen de la evolución Cenozoica de Chile central en el segmento sur de la cuenca Abanico	13
2.2. Pulsos intrusivos relacionados con eventos de mineralización en El Teniente, de acuerdo con Makshev <i>et al.</i> (2004)	22
4.1. Abreviaturas de las unidades definidas por Carvajal (2014) en el Adit 71	36
4.2. Razones elementales en cloritas y parámetros de ajuste como función de la distancia al centro del depósito Batu Hijau (Indonesia), propuestos por Wilkinson <i>et al.</i> (2015)	40
5.1. Porcentaje por muestra, de análisis con concentraciones sobre los umbrales de K, Ca, Na, Ti y Zr en las cloritas del Adit 71	51
5.2. Tabla de frecuencia de los análisis de las cloritas del Adit 71 “contaminadas” en relación con su ocurrencia y textura	53
6.1. Resumen de las bases de datos de análisis EMPA y LA-ICP-MS en cloritas de El Teniente. .	70
6.2. % de concentraciones < LD en los análisis EMPA de las cloritas en El Teniente	73
6.3. % de concentraciones < LD en los análisis LA-ICP-MS de las cloritas en El Teniente.....	74
6.4. Frecuencia de variables categóricas en las cloritas analizadas en El Teniente	76
6.5. Estadísticos descriptivos de la composición química de las cloritas de El Teniente (n = 1030).....	77
7.1. Hiperparámetros más importantes en un árbol de decisión	81
7.2. Resumen de los principales indicadores de proximidad obtenidos de la composición mayoritaria de las cloritas (análisis EMPA)	105
7.3. Coeficientes de determinación (R^2) de la regresión del logaritmo de distintas razones elementales, para el rango de 1-4,547 km desde el centro del depósito.....	112
7.4. Rendimiento del modelo de regresión de la distancia al centro del depósito	114
8.1. Variaciones químicas de la epidota en relación con la distancia a depósitos tipo pórfido ..	143
8.2. Rendimiento del modelo RF2	144

Resumen

La química de la clorita es considerada una herramienta de vectorización a pórfidos cupríferos. En El Teniente, este mineral fue estudiado por Wilkinson *et al.* (2020) y Schulz (2020). Wilkinson *et al.* (2020) realizaron una regresión simple de la distancia al centro de El Teniente a partir de la razón $\ln(\text{Ti}/\text{Sr})$ en la clorita, con un error de ± 640 m (1σ). Además de la química mineral, Schulz (2020) investigó las cloritas del Adit 71 (el antiguo túnel de acceso) mediante microscopía óptica y definió tres colores de interferencia (verde-grisáceo, marrón-anaranjado y azul-violeta), cuya distribución se relaciona con los dominios hidrotermales y con la distancia a la Brecha Braden, aunque el control químico sobre esta propiedad óptica aún no está del todo comprendido. Las muestras del Adit 71 registran la zonación de sulfuros del sistema porfídico, caracterizada por un halo de mena ($> 1\%$ calcopirita y $< 3\%$ pirita) proximal, seguido de un halo pirítico ($> 2\%$ pirita and $\leq 1\%$ calcopirita) y un halo periférico ($< 1\%$ calcopirita y pirita) hacia sectores más distales. Considerando estos antecedentes y el auge de la inteligencia artificial, los análisis de las cloritas de El Teniente han sido refinados utilizando algoritmos de *machine learning* (ML), para mejorar su uso como vector. Dada la alta incidencia de contaminación mineral reportada en microanálisis de cloritas, y a que los modelos de ML dependen de la calidad de los datos, es necesario estudiar el problema de contaminación y establecer un criterio de control de calidad eficiente. En la primera parte de esta Memoria, se realizó un análisis detallado de la contaminación mineral y de los métodos de control de calidad actuales. Se utilizaron herramientas estadísticas clásicas y se evaluaron aspectos texturales, mineralógicos, analíticos, y mineraloquímicos. La búsqueda de vectores de contaminación y de cambios en los patrones de distribución de elementos químicos, observados en diagramas de dispersión, permitieron reconocer y caracterizar la contaminación por titanita, rutilo, circón, entre otros. Además, permitió discutir la variabilidad química de Ti, Zr, Ca, K y Na en microanálisis de cloritas. Los hallazgos encontrados fueron incorporados en la etapa de depuración de los análisis de cloritas de El Teniente, recopilados para su modelamiento con ML. En la segunda parte, se realizó un análisis exploratorio y se construyeron los siguientes modelos, utilizando algoritmos de ML: dos modelos para clasificar el color de interferencia de la clorita, uno a partir de su composición mayoritaria y variables cristaloquímicas, y otro a partir de los análisis LA-ICP-MS; un modelo para clasificar la zona de sulfuros en la que se encuentra una clorita, a partir de los análisis LA-ICP-MS; un modelo regresivo para predecir la distancia al centro de El Teniente a una muestra de clorita, a partir de su composición química. Todos los modelos fueron construidos utilizando variables (cristalo-)químicas de la clorita como variables predictoras. Para los modelos de clasificación se utilizó el algoritmo CART y solo se incluyeron las cloritas del Adit 71. El modelo regresivo utilizó los análisis LA-ICP-MS de cloritas de El Teniente de ambos trabajos, y se abordó mediante el algoritmo *Random Forest* (RF). El color de interferencia de la clorita se relacionó con la proporción de Fe en el sitio M1, el cual distingue el verde-grisáceo del azul-violeta. El color marrón-anaranjado fue reconocido por enriquecimientos sutiles en Ni+Zn a razones Fe/Mg intermedias; el comportamiento de Ni y Zn en las cloritas de este color es similar al de otros metales de transición divalentes (ej. Mn), y coincide con un empobrecimiento de cationes trivalentes. Dado que estos elementos varían con la distancia al centro de pórfidos de cobre, el color de interferencia de la clorita es una potencial herramienta de vectorización de bajo costo. Los halos sulfurados fueron clasificados mediante la razón Ti/Na, V y Co: el halo de mena se distingue por altos contenidos de V y bajas razones Ti/Na, mientras que mayores razones Ti/Na y bajos contenidos de Co son característicos de las cloritas del halo pirítico. Un análisis posterior sugiere que la clorita monitorea los procesos de mineralización metálica, al hospedar Co (y posiblemente otros metales) en ausencia de sulfuros, deprimiéndose en este elemento cuando co-cristaliza con pirita. El modelo de regresión permitió disminuir cerca de tres veces el error de la regresión simple de Wilkinson *et al.* (2020), siendo las variables más importantes el Ti y Sr; este modelo considera tanto el gradiente termal del depósito como los procesos de mineralización metálica, haciéndolo robusto frente a sistemas infértiles. Al reentrenar el modelo regresivo con datos de cloritas y epidotas, se obtuvieron mejores rendimientos, reconociéndose el potencial de una aproximación multi-mineral en la exploración. En conclusión, los algoritmos de ML permiten expandir el conocimiento de los factores que controlan la composición química de la clorita, así como mejorar el uso de este mineral como herramienta de vectorización.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Presentación del problema general

Durante los últimos 50 años, la demanda global de recursos minerales ha aumentado en forma dramática y se proyecta a cerca de 185 mil millones de toneladas para el año 2050 (IRP, 2017 & PACE, 2020 *in* Gonzalez-Alvarez *et al.*, 2020); en contraste, la tasa de descubrimientos de depósitos metalíferos ha ido en decrecimiento desde el año 2010 (Schodde, 2017). Este problema económico ha motivado, entre otros, la expansión e innovación de los métodos de exploración hacia depósitos minerales ocultos bajo una cobertura (ej. sedimentos, secuencias sedimentarias, agua, etc.), para los cuales los métodos geoquímicos tradicionales pierden efectividad debido a la modificación o destrucción del halo de dispersión primaria y a la dificultad de detectar anomalías bajo la cobertura post- o syn-mineralización (Cooke *et al.*, 2017).

Los depósitos de pórfidos de Cu (PCD) constituyen uno de los centros de interés desde el punto de vista exploratorio y extractivo, dado que su producción minera suministra la mayor parte del Cu, Re, Se y Te mundial, así como cantidades significativas de Mo, Au y Ag, entre otros metales (Sillitoe, 2010; John & Taylor, 2016). Estos sistemas magmático-hidrotermales se emplazan a profundidades típicamente entre 1,5 y 4 km, rara vez hasta 9 km bajo la paleosuperficie (Richards, 2022), y su formación está asociada al desarrollo de una extensa zona de alteración hidrotermal que modifica, en mayor o menor grado, la mineralogía y la textura original de las rocas preexistentes (halo de dispersión primaria). En Chile se encuentran 31 de estos depósitos, y 7 de ellos pertenecen a las 20 minas de cobre más grandes del mundo en términos de producción (Tabelin *et al.*, 2021).

Gracias a los avances analíticos de los últimos años, ha emergido el uso de la química mineral como una herramienta potencial de exploración. En depósitos tipo pórfido, Cooke *et al.* (2017) definen dos subáreas de interés exploratorio: 1) los minerales indicadores de pórfidos o PIMs (circón, plagioclasa, apatito, magnetita y turmalina), que ayudan a identificar la señal geoquímica

de estos depósitos, permitiendo diferenciarla de otros y de la señal de fondo; y 2) las herramientas de fertilidad y vectorización de pórfidos (PVFTs), que corresponden a minerales hidrotermales (clorita, epidota, alunita) presentes en extensas zonas de alteración, y que permiten vectorizar (identificar zonas proximales y distales de los sistemas porfíricos) y detectar, eventualmente, centros mineralizados ocultos a escala distrital, así como también posibilitan la evaluación de la fertilidad (dimensión) del depósito.

Wilkinson *et al.* (2015) determinaron por primera vez la variación sistemática de la composición química de las cloritas con la distancia a depósitos porfíricos, y desde entonces ha sido considerada como un vector de proximidad a centros mineralizados, lo que ha motivado su estudio en otros yacimientos del mundo (ej. Wilkinson *et al.*, 2017, 2020; Pacey, 2017, Schulz, 2020). El mayor potencial de este mineral reside en el hecho de que se distribuye a lo largo de halo propilítico, la zona de alteración más distal en estos sistemas de pórfidos, y que se extiende por kilómetros hasta confundirse con las rocas de metamorfismo regional de bajo grado. En El Teniente, Wilkinson *et al.* (2017, 2020) estudiaron la química de las cloritas en el halo propilítico y determinaron un enriquecimiento en Ti y V en aquellas de la zona proximal, y de Li, Co, Sr, Ca, REE e Y en la zona distal, proponiendo las razones Ti/Li y V/Li como buenas herramientas de vectorización. Asimismo, mediante una regresión robusta, proponen una relación de proximidad al centro de El Teniente (Ecuación 1.1) basada en la fórmula general de proximidad propuesta previamente por Wilkinson *et al.* (2015):

$$X = \left[\frac{\ln(Ti/Sr)}{1607} \right] / -0,001872 \quad (1.1)$$

donde X es la distancia (en metros) al centro de El Teniente, con un error de ± 640 m (1σ). Schulz (2020) estudió las cloritas hidrotermales a lo largo del Adit 71 (el antiguo túnel de acceso al yacimiento El Teniente), y propone las razones Ti/Li, Ti/Sr, Ti/As, Ti/Na, Ti/Ca y Ti/Fe como principales vectores. Además, concluyó que la distribución de los colores de interferencia de las cloritas y la textura/ocurrencia de las epidotas analizadas en el mismo túnel (Heredia, 2018) coinciden con sus respectivas zonaciones químicas y, en parte, con la distancia al centro del depósito, aunque este control químico no está completamente comprendido.

Las relaciones de proximidad y de las propiedades ópticas de las cloritas con su composición química han sido planteadas únicamente mediante herramientas estadísticas clásicas. En este contexto, el auge de los métodos de *machine learning* (aprendizaje automático) ofrece una oportunidad de crear un modelo de vectorización cuantitativo que permita mejorar el uso de la clorita en la exploración de PCD. Sin embargo, el correcto uso de este mineral como vector, ya sea a través de un modelo simple o *machine learning*, puede verse afectado debido a: 1) la alta tasa de contaminación en microanálisis con LA-ICP-MS en cloritas por la presencia de otras fases, la cual es abordada mediante criterios de detección y filtro que varían entre distintos trabajos; y 2) el conocimiento limitado de la naturaleza multifactorial que controla la composición química de la clorita y que no está contemplada en los modelos. La primera parte de esta Memoria de Título aborda el problema de la contaminación en análisis *in situ* (LA-ICP-MS), mientras que la segunda se enfoca en establecer relaciones entre la composición química de la clorita y variables de potencial interés exploratorio.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Construir modelos de vectorización desde la periferia al centro de El Teniente utilizando métodos de *machine learning* aplicados a datos de química mineral de cloritas.

1.2.2. Objetivos Específicos

1. Analizar la contaminación mineral en microanálisis de las cloritas del Adit 71.
2. Determinar si existen controles sobre la composición química de las cloritas relacionables con la litología hospedante y/o el halo de mineralización sulfurada en el que se encuentran.
3. Relacionar los colores de interferencia de las cloritas con su composición química.

4. Predecir la distancia desde el centro de El Teniente a una muestra de clorita, a partir de su composición química.

1.3. Ubicación del área de estudio

El yacimiento El Teniente está ubicado en el flanco occidental de la Cordillera de los Andes de Chile central, en la comuna de Machalí, Región del Libertador General Bernardo O'Higgins (Figura 1.1), alrededor de los 34°05' latitud S y 70°21' longitud. Las altitudes en este sector superan los 2000 e incluso los 3000 m s. n. m. hacia el este.

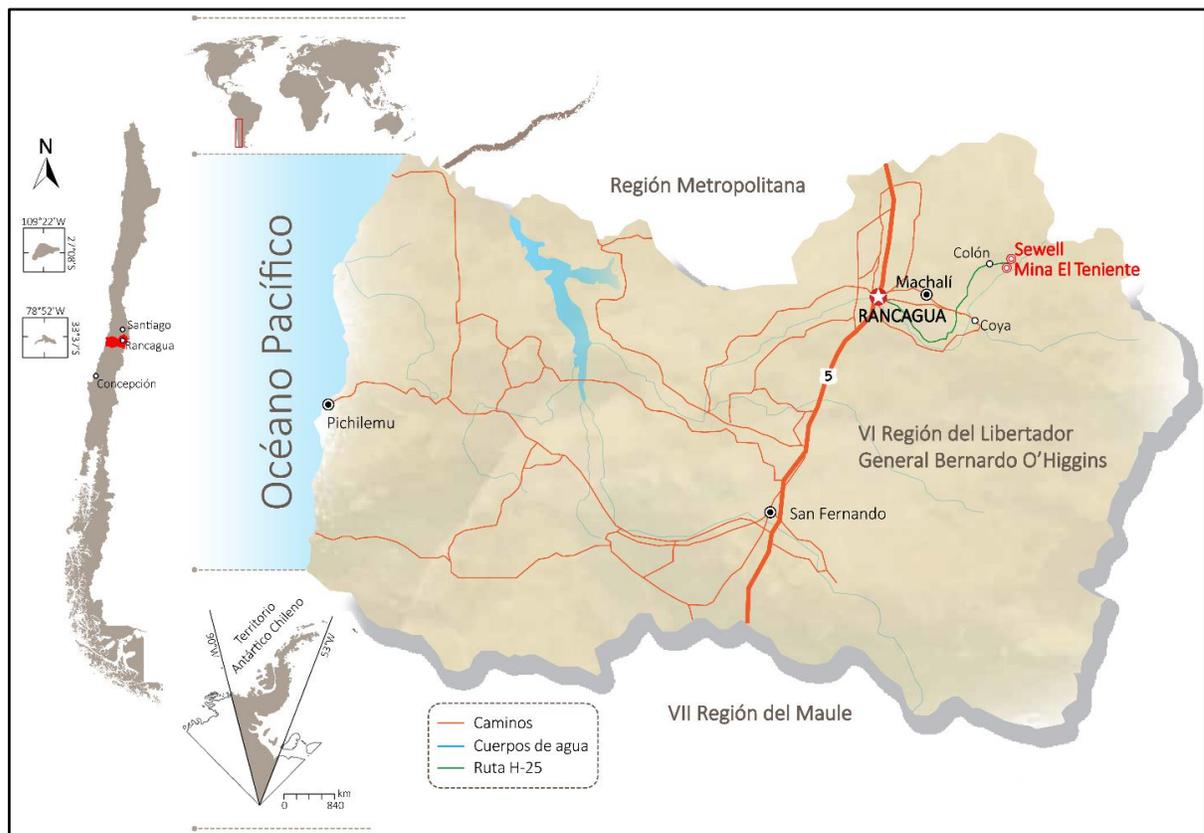


Figura 1.1. Mapa de ubicación y accesos de la Mina El Teniente. Modificado de CODELCO (2011).

El acceso al depósito se realiza desde la ciudad de Rancagua por medio de la Carretera Presidente Eduardo Frei Montalva (Ruta H-25, Figura 1.1), también llamada Carretera del Cobre, la cual conecta esta ciudad con la localidad de Sewell y la entrada a la mina. El principal portal de acceso,

el Adit 71, es un túnel horizontal de cerca de 3 km de longitud y orientación \approx E-W, construido a una altura de 2042 m s. n. m. (Figura 1.2). A partir del segundo semestre del año 2022, se proyecta que el acceso a la mina se realizará a través del Adit77, un túnel bidireccional de 3,5 km (CODELCO, 2020).

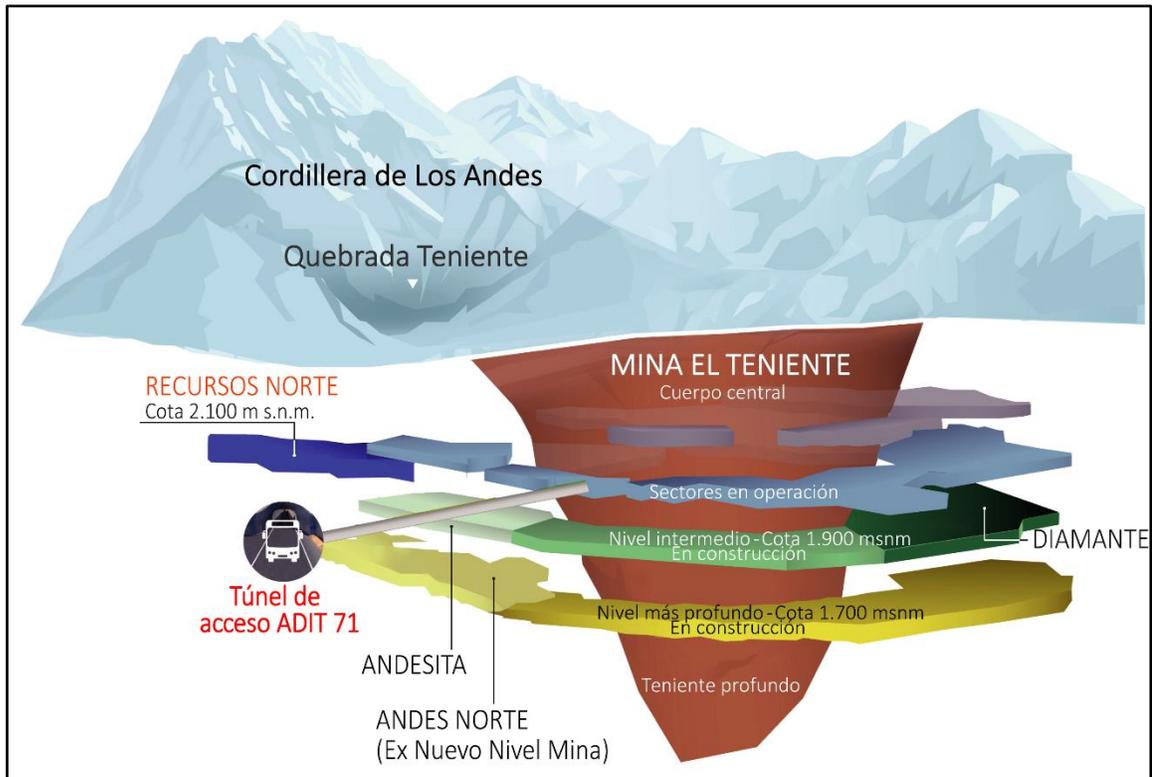


Figura 1.2. Sectores productivos en El Teniente mostrando el túnel Adit 71. Modificado de CODELCO (2020).

1.4. Agradecimientos

Quiero agradecer, en primer lugar, a mi profesora patrocinante, Laura Hernández Olgúin. Por el tiempo que ha dedicado, su confianza en mí, su paciencia, apoyo, comprensión y disposición durante todas las etapas de este largo proceso, en especial durante los momentos más difíciles de la pandemia COVID19. En particular, agradezco todas sus gestiones junto al profesor Osvaldo Rabbia, que me permitieron, entre otras cosas, tomar cursos de forma extraoficial muy útiles para esta investigación y para mi formación académica. Agradezco también al profesor Abraham

González y al profesor Osvaldo Rabbia, quienes aceptaron amablemente a conformar parte de la comisión revisora de este trabajo.

A Claudio Schulz, Felipe Quiero, Jorge Heredia, Jorge Ávila y a la profesora Ursula Kelm, quienes contribuyeron de una u otra manera, ya sea como apoyo técnico, resolviendo consultas, compartiendo ideas y/o datos extraoficiales relevantes. Al profesor Guillermo Cabrera, por darme la oportunidad de cursar la asignatura Data Science I como alumno oyente. A Francisco Cuadra, con quien aprendimos a la par sobre los algoritmos de *machine learning*, en un apoyo mutuo que resultó muy fructífero para los dos.

Quiero agradecer enormemente a todos mis amigos, en especial aquellos lazos formados en la universidad: Catalina Ferrada, Camila Poblete, Francisco Cuadra, Vicente Zerené, Verónica Milla y Catalina Santelices. Por todas las vivencias, las grandes alegrías, risas, bailes y cantos, y por haber compartido desde lo profundo de nuestras almas; han sido y son luz constante aquí y en la distancia.

A mi compañero de vida, Felipe Valdivia, y a Mew, nuestro “gatijo”, por su compañía misma, su soporte constante y la felicidad que han traído a mi vida.

Por último y más importante, quiero agradecer desde lo más profundo a mi hermosa familia: mi mamá (Juany), mi papá (Mario), mi hermana (Ángela), mi hermano (Tomás) y mi abuelita Nena (Q.E.P.D.). Nunca alcanzarán las palabras para expresar el amor que les tengo ni lo agradecido que me siento de su apoyo incondicional. Este trabajo es tanto para mí como para ustedes.

2. MARCO GEOLÓGICO

2.1. Geología regional

La configuración geológica actual, incluyendo la formación y distribución de los depósitos metalíferos en el margen andino, están enmarcados en la subducción de la Placa de Nazca bajo la Placa Sudamericana. En el área de estudio, grandes depósitos como El Teniente, Los Pelambres-El Pachón, Río Blanco-Los Bronces, además de otros prospectos menores, forman parte de la Franja Metalogénica Neógena (Mioceno-Plioceno inferior) de Chile Central, un cinturón que se extiende entre los $\approx 31,6^\circ$ y $\approx 34,1^\circ$ S (Stern *et al.*, 2010) a través de dos segmentos tectónicos separados por la dorsal de Juan Fernández (Figura 2.1a), los cuales marcan la transición, entre los 33° y 34° S, de una zona de subducción horizontal (*flat-slab*) o de bajo ángulo hacia una zona de subducción normal.

El Teniente se encuentra alrededor de los $34^\circ 05' S$ y $70^\circ 21' W$, en el sector septentrional de la Zona Volcánica Sur (ZVS). A estas latitudes, el orógeno andino se extiende entre la Depresión Central y el Antepaís, comprendiendo una serie de morfoestructuras de orientación N-S (Figura 2.1b). La Cordillera Frontal (CF) es la más oriental y conforma el Basamento Cristalino Paleozoico-Triásico. Hacia el oeste se encuentra la Cordillera Principal Oriental (CPOr), una franja Triásica-Cretácica de unidades volcano-sedimentarias afectadas por estructuras que hoy conforman la Faja Plegada y Corrida de Aconcagua (incluyen a las formaciones Nacientes de Teno, Río Damas, Leñas-Espinoza, Baños del Flaco, y Colimapu, inicialmente definidas por Klohn, 1960). La Cordillera Principal Occidental (CPOc) está conformada por sucesiones volcanoclásticas continentales del Eoceno superior-Mioceno, representando el volcanismo Cenozoico en la región –en este cinturón magmático se emplazan numerosos cuerpos intrusivos y depósitos metalíferos, los cuales conforman la Franja Metalogénica Neógena.

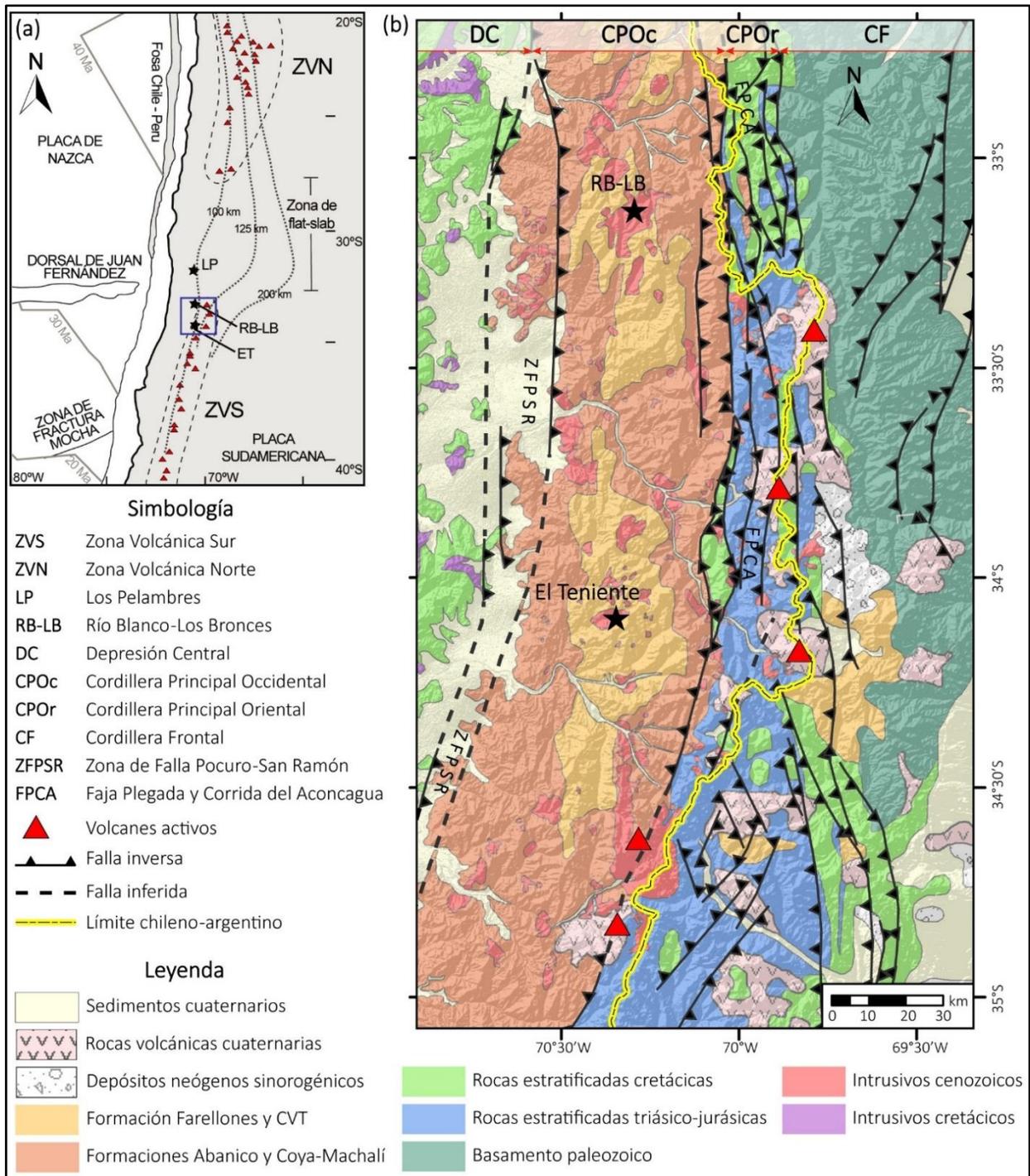


Figura 2.1. Mapa geológico regional de Chile central. (a) Mapa esquemático mostrando las principales características tectónicas de convergencia entre el sureste de la Placa de Nazca y el margen continental chileno. (b) Mapa geológico de la región cordillerana chileno-argentina donde se emplaza el yacimiento El Teniente. CVT = Complejo Volcánico Teniente. Modificado de Schulz (2020).

2.1.1. Unidades geológicas

A escala regional, el yacimiento El Teniente se encuentra rodeado de unidades estratificadas cenozoicas que fueron depositadas en la cuenca volcano-tectónica de intraarco Abanico, la cual ha sido dividida en dos segmentos delimitados por el Sistema de Fallas Piuquencillo (SFP) (Piquer *et al.*, 2017, Figura 2.2). El segmento sur, que alberga al yacimiento, está representado por la formación Colón-Coya, el Complejo Volcánico Teniente (CVT) y la formación Coya-Machalí; estas dos últimas han sido correlacionadas tradicionalmente con las formaciones Abanico y Farellones, respectivamente (ej. Klohn, 1960; Godoy *et al.*, 1999; Charrier *et al.*, 2002). La formación Coya-Machalí consiste en potentes secuencias volcánicas y sedimentarias depositadas durante el Mioceno inferior-Mioceno medio (Charrier & Munizaga, 1979; Flynn *et al.*, 1995; Rivera & Falcón, 2000; Piquer *et al.*, 2017) y plegadas hace 12-9 Ma (Piquer *et al.*, 2017). En los alrededores de El Teniente, esta unidad se encuentra como alternancias de niveles de lavas intermedias a básicas, flujos piroclásticos y depósitos sedimentarios epiclásticos y volcanoclásticos retrabajados. La Fm. Coya-Machalí es sobreyacida por secuencias volcánicas y volcanoclásticas horizontales a subhorizontales de composición andesítica a andesítico-basáltica y en menor proporción riódacítica (Kay & Kurtz, 1995), las que conforman el Complejo Volcánico Teniente (13-6 Ma aproximadamente, Piquer *et al.*, 2017). La unidad más reciente está representada por la Fm. Colón Coya, un conjunto de depósitos laháricos intercalados localmente con niveles de ceniza, coladas andesíticas y gravas fluviales, que afloran hacia el sector SW del yacimiento (Gómez, 2001) y cuya edad se estima en el Plioceno inferior a medio-superior (Encinas *et al.*, 2006).

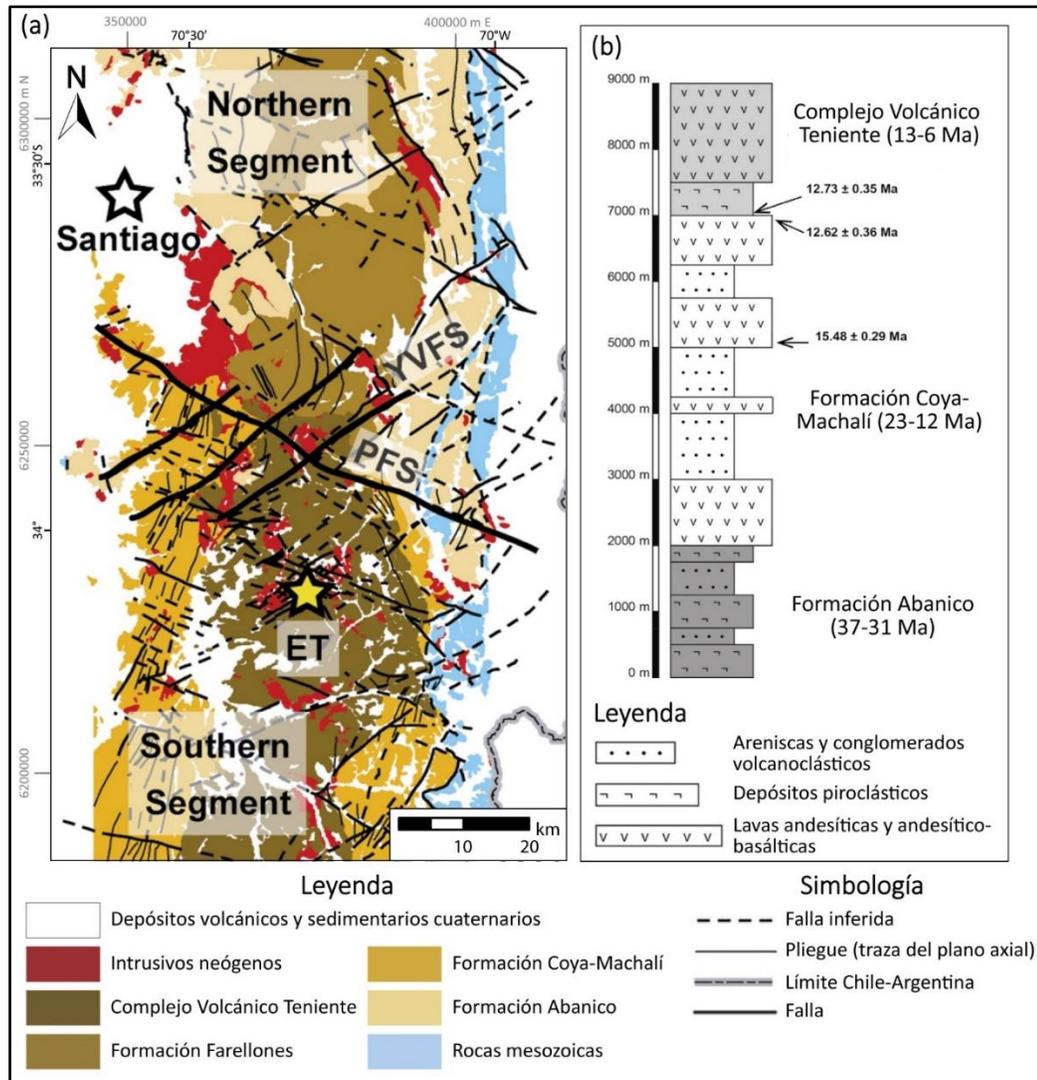


Figura 2.2. Geología de regional del área de estudio. (a) Mapa geológico simplificado de las unidades mesozoicas y neógenas que conforman la cuenca Abanico. ET = El Teniente; SFP: Sistema de Fallas Piuquencillo; YVFS: Sistema de Fallas Valle del Yeso. Modificado de Piquer *et al.* (2021a). (b) Columna estratigráfica generalizada de las unidades estratificadas del segmento sur de la cuenca Abanico. Modificado de Piquer *et al.* (2017).

2.1.2. Estructuras

En la zona cordillerana de Chile central se desarrollan dos sistemas estructurales N-S inicialmente normales y reactivados como fallas de alto ángulo (Charrier *et al.*, 2002; Farías *et al.*, 2010), los cuales coinciden a grandes rasgos con la delimitación de las morfoestructuras principales (Figura 2.1b). En el borde occidental de la CP, hacia el límite con la Depresión Central, se encuentra la

Zona de Falla Pocuro-San Ramón, con vergencia oeste. Hacia el sector oriental, una serie de fallas con vergencia al este (El Fierro-Las Leñas-El Diablo) afectan a las unidades mesozoicas y constituyen la Faja Plegada y Corrida del Aconcagua (Farías *et al.*, 2010; Piquer *et al.*, 2021a).

Al interior de la cuenca Abanico se ha propuesto la existencia de sistemas estructurales de escala continental pre-Andinos, oblicuos al margen actual y reactivados como fallas transcurrentes; estos delimitan la segmentación tectónica y de la cuenca, y controlarían la distribución de centros intrusivos y volcánicos oligocenos-miocenos, así como de los sistemas magmático-hidrotermales asociados a ellos (ej. Rivera & Cembrano, 2000; Piquer *et al.*, 2016). Algunas de estas estructuras incluyen la falla Codegua, la Zona de Falla Teniente, que intersecta la falla Codegua en las cercanías del yacimiento, los sistemas de fallas El Azufre y La Juanita, que delimitan la subcuenca La Juanita-El Azufre, y el Sistema de Fallas Piuquencillo (SFP) (Rivera & Cembrano, 2000; Rivera & Falcón, 2000), el cual representaría la manifestación de la Zona de Deformación del Maipo (ZDM) en las rocas Cenozoicas de la CPOc (Piquer *et al.*, 2021a).

La configuración estructural ha sido relacionada con la mineralización metálica de Chile central. En la Franja Metalogénica Neógena se ha estimado un esfuerzo principal (σ_1) pre- y syn-mineralización de dirección E-W a ENE-WSW (Piquer *et al.*, 2016; Giambiagi *et al.*, 2017). Piquer *et al.* (2021b) proponen que las condiciones más favorables para la formación de PCDs ocurren cuando el control es proporcionado por fallas emplazadas a gran profundidad muy mal orientadas para su activación, que inhibirían el ascenso de magma y fluidos hidrotermales, aumentando los periodos de residencia de los magmas y el volumen de acumulación de volátiles en el ápice de las cámaras magmáticas. Además, plantean que los productos de eventos tardíos y de halos distales del sistema se emplazarían a lo largo de fallas favorablemente orientadas, cortando transversalmente a los pórfidos félsicos (Figura 2.3); este modelo es notoriamente consistente para los pórfidos de Chile central como El Teniente. Finalmente, en un trabajo reciente, donde se reconstruyen las estructuras corticales de primer orden, se muestra que los principales depósitos tipo pórfido de cobre, incluido El Teniente, se emplazan en la intersección de 3 lineamientos, N-S; NE-SW y NW-SW (Navarro, 2023).

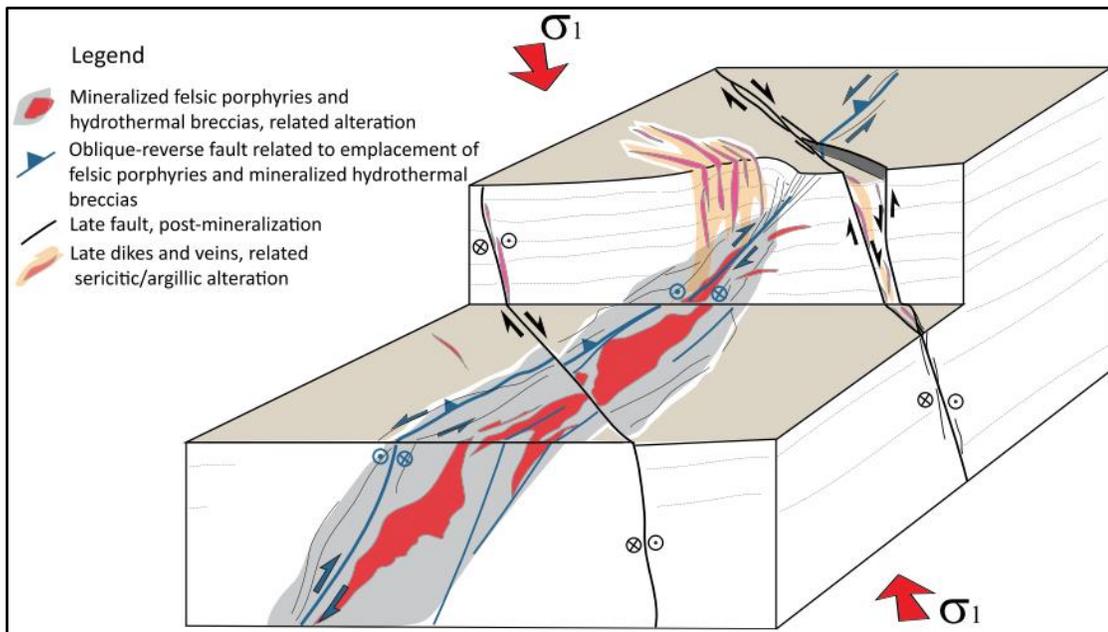


Figura 2.3. Modelo de interacción entre fallas y sistemas magmático-hidrotermales en la formación de PCDs. Los pórfidos félsicos y brechas hidrotermales están emplazados a lo largo de una falla fuertemente mal orientada, mientras que las vetillas de etapas hidrotermales tardías y los diques post-mineralización están controlados por fallas favorablemente orientadas. La flecha de σ_1 muestra la orientación del esfuerzo principal máximo a lo largo de la evolución del sistema magmático-hidrotermal. Tomado de Piquer *et al.* (2021b).

2.1.3. Evolución Cenozoica del área de estudio

Debido al bajo registro geológico del Paleoceno-Eoceno, poco se ha inferido sobre su evolución en el área de estudio. De acuerdo con Muñoz-Gómez *et al.* (2020), durante el inicio del Cenozoico y hasta al menos el Eoceno medio, las condiciones tectónicas eran aparentemente neutras.

El inicio de la evolución tectónica durante el Cenozoico está representado en las sucesiones volcano-sedimentarias de la Fm. Abanico, las cuales registran un episodio extensional iniciado en el Eoceno superior (Piquer *et al.*, 2017; Mardones *et al.*, 2021). Estas rocas se habrían depositado sobre una cuenca subsidente de intraarco (cuenca Abanico), controlada por fallas normales sobre una corteza adelgazada (Godoy *et al.*, 1999; Charrier *et al.*, 2002; Camus, 2003; Kay *et al.*, 2005). La inversión de la cuenca Abanico en el límite Oligoceno-Mioceno marca el inicio del periodo de construcción del orógeno Andino en Chile central, en el cual se desarrollaron procesos de

acortamiento, engrosamiento progresivo de la corteza y exhumación (Giambiagi & Ramos, 2002; Kay *et al.*, 2005; Farías *et al.*, 2010). Durante este periodo, se han reconocido tres etapas de deformación compresional que han migrado progresivamente hacia el este, desarrolladas en el límite Oligoceno-Mioceno (Charrier *et al.*, 2002), durante el Mioceno medio-superior (Giambiagi & Ramos, 2002; Giambiagi *et al.*, 2003) y durante el Mioceno superior-Plioceno inferior (Giambiagi & Ramos, 2002). Piquer *et al.* (2017) proponen que los segmentos norte y sur de la cuenca presentan evoluciones tectónicas temporalmente distintas, y que la primera etapa de deformación no afectó al segmento sur (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Resumen de la evolución Cenozoica de Chile central en el segmento sur de la cuenca Abanico. Se indican las tres etapas de engrosamiento cortical, exhumación, y deformación compresional. Modificado de Piquer *et al.* (2017).

<u>Tercera etapa</u> (7-2 Ma)	<ul style="list-style-type: none"> • Engrosamiento cortical. • Exhumación de rocas volcánicas y plutones más antiguos. • Emplazamiento de pórfidos subvolcánicos, brechas y diatremas. • Formación de depósitos minerales gigantes tipo pórfido.
9-7 Ma	<ul style="list-style-type: none"> • Depositación de la parte superior del CVT. • Emplazamientos plutónicos al centro de la cuenca.
<u>Segunda etapa</u> (12-9 Ma)	<ul style="list-style-type: none"> • Engrosamiento cortical; deformación compresional. • Plegamiento de la Fm. Coya-Machalí. • Depositación subhorizontal del CVT. • Emplazamientos plutónicos al centro de la cuenca.
23-13 Ma	<ul style="list-style-type: none"> • Depositación de la Fm. Coya-Machalí.
<u>Primera etapa</u> (23-22 Ma)	<ul style="list-style-type: none"> • Depositación de la parte inferior de la Fm. Coya-Machalí.
37-24 Ma	<ul style="list-style-type: none"> • Sin evidencia de cuerpos plutónicos mayores.
37-24 Ma	<ul style="list-style-type: none"> • Sin evidencia de cuerpos plutónicos mayores.

A escala regional, el origen de los depósitos de la Franja Neógena se relaciona con la disminución progresiva del ángulo de subducción durante el Mioceno (Kay and Kurtz, 1995; Stern and Skewes, 1995; Bissig *et al.*, 2003), la cual daría origen a una intensa compresión que detuvo el volcanismo y engrosó gradualmente la corteza bajo el arco durante el Mioceno tardío-Plioceno (Chen & Wu, 2020). En este periodo, los fundidos originados en el manto arribaron y se establecieron en la zona MASH (*melting-assimilation-storage-homogenization*) de la corteza inferior, dando origen a magmas híbridos que posteriormente ascendieron hasta emplazarse en niveles más superficiales de la corteza (Mpodozis & Cornejo, 2012; Kay & Mpodozis, 2001).

2.2. Marco geológico distrital

El yacimiento El Teniente alberga más de 94 Mt Cu, 2,5 Mt Mo, y 437 t Au, convirtiéndolo en uno de los sistemas porfídicos de Cu-Mo más grandes y complejos del mundo (Camus, 2003; Cannell *et al.*, 2005; Stern *et al.*, 2010). Diversos trabajos reconocen que el inusual tamaño de este depósito se debe, en parte, a la prolongada actividad magmático-hidrotermal y a la composición máfica de las rocas de caja, la cual habría inducido la precipitación efectiva de la mineralización metálica (ej. Kay *et al.*, 1999; Maksaev *et al.*, 2004; Klemm *et al.*, 2007; Rabbia *et al.*, 2009; Vry *et al.*, 2010; Stern *et al.*, 2010; Richards, 2013). Chelle-Michou & Rottier (2021) determinaron la influencia de los procesos magmáticos transcorticales en el tamaño de depósitos como El Teniente, destacando la importancia de factores físicos como el flujo del magma intrusivo, el gradiente termal y el estado reológico de la corteza intruida.

2.2.1. Unidades litológicas

En el sector del depósito, el CVT se encuentra intruido por rocas intrusivas máficas del Complejo Máfico El Teniente, y estas a su vez, por múltiples cuerpos félsicos de menor dimensión pertenecientes al Complejo Félsico El Teniente (Ossandón, 1974; Camus, 1975). Las intrusiones félsicas registran el inicio y el término de los procesos magmático-hidrotermales que dieron origen al depósito, y se relacionan espacialmente con cuerpos de brechas ígneas e hidrotermales. En el centro del yacimiento se sitúa una mega estructura brechosa (diatrema) de 1200 m de diámetro en superficie, conocida como Brecha Braden o Pipa Brecha Braden.

2.2.1.1. Complejo Máfico El Teniente (CMET)

El CMET, también denominado “Andesitas de la mina” (Lindgren & Bastin, 1922 *in* Vry *et al.*, 2010), “Complejo Máfico Intrusivo El Teniente” (Skewes *et al.*, 2002), y “Secuencia Hospedadora Teniente” (Cannell, 2004), es hoy reconocido como un lacolito que intruyó al CVT hace $8,9 \pm 1,4$

Ma (K/Ar en roca total, Stern *et al.*, 2010). Esta unidad constituye la roca caja del depósito (Figura 2.4) y alberga más del 80% de la mineralización cuprífera del yacimiento (Camus, 1975).

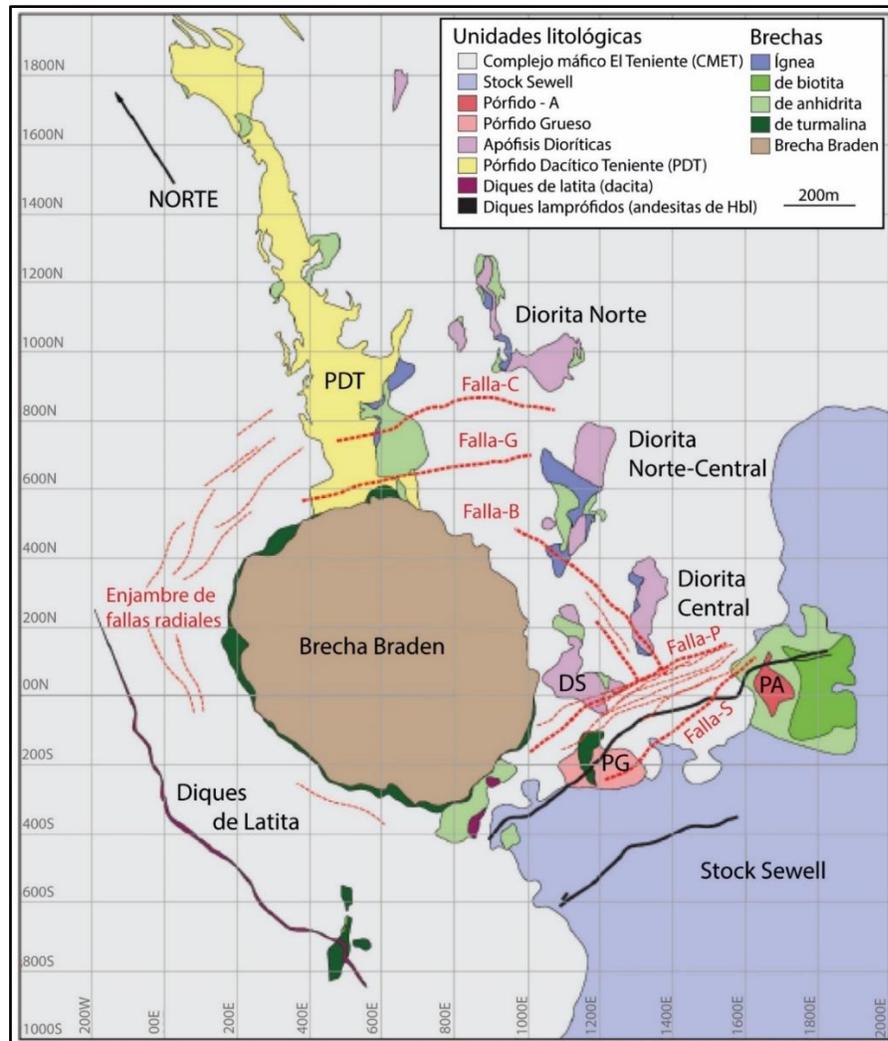


Figura 2.4. Unidades litológicas de El Teniente a una cota de 2165 m s. n. m. Las líneas rojas segmentadas son fallas nombradas según la clasificación otorgada por la división El Teniente de CODELCO. El sistema de coordenadas es interno de la mina. Tomado de Schulz (2020).

Petrográficamente son rocas de origen intrusivo con composiciones básicas a intermedias, correspondientes principalmente a pórfidos de composición basalto-andesítica (Cannell *et al.*, 2005), además de gabros, diabasas y pórfidos basálticos (Skewes & Arévalo, 2000; Celhay *et al.*, 2006). Gran parte de las características originales de las rocas del CMET han sido obliteradas por la intensa alteración hidrotermal y brechización (Maksaev *et al.*, 2004), y solo se reconoce

plagioclasa cálcica, anfíbol y clinopiroxeno como fases primarias (Vry *et al.*, 2010). En el centro del depósito, estas rocas exhiben una alteración potásica representada principalmente por biotita secundaria, con menores proporciones de anhidrita, cuarzo, clorita, sericita y turmalina (Skewes *et al.*, 2002). Hacia sectores más distales, dicha asociación grada a una zona de transición y posteriormente hacia una zona de alteración propilítica. La zona de transición se ubica dentro del contorno de 0,5% Cu y se caracteriza por la desaparición de anhidrita, la disminución en la abundancia de biotita y el aumento de clorita y muscovita paragonítica, mientras que la alteración propilítica se encuentra representada por clorita, epidota y calcita (Vry *et al.*, 2010; Carvajal, 2014; Heredia, 2018; Schulz, 2020; Wilkinson *et al.*, 2020). La alteración fílica, definida por la asociación sericita-cuarzo-clorita, ocurre principalmente como vetillas, y si bien se ha descrito en grado pervasivo sobre la zona transicional, su distribución e intensidad son más bien irregulares en las rocas del CMET (Cannell, 2004; Carvajal, 2014; Heredia, 2018; Schulz, 2020).

2.2.1.2. Complejo Félsico El Teniente

El Complejo Félsico El Teniente representa un conjunto de cuerpos subverticales (apófisis tabulares, diques, filones y stocks) que intruyen a las rocas del CMET.

Diorita Cuarcifera Sewell: también denominada “Diorita Sewell” y “Tonalita Sewell” (Skewes *et al.*, 2002), corresponde al stock más grande en El Teniente (Maksaev *et al.*, 2004) y está situado al sureste del depósito (Figura 2.4). Este cuerpo tiene una composición de diorita cuarcífera a tonalita y presenta una variación textural caracterizada por un núcleo fanerítico equigranular y bordes marginales de textura porfídica (Skewes *et al.*, 2002). En los sectores superficiales de esta unidad domina una alteración fílica pervasiva (cuarzo-sericita-clorita) desarrollada en vetillas (Cuadra, 1986), mientras que en sectores más profundos se desarrolla una alteración potásica (Vry *et al.*, 2010). Dataciones U-Pb en circones sugieren que este stock se formó mediante dos pulsos a los $6,15 \pm 0,16$ y $5,59 \pm 0,17$ Ma, respectivamente (Maksaev *et al.*, 2004).

Pórfido A: también conocido como “Pórfido Gris” (Cannell, 2004), corresponde a un cuerpo con textura porfídica ubicado en el contacto entre el CMET y la Diorita Cuarcifera Sewell (Figura 2.4). Se trata en realidad de una brecha ígnea con abundantes clastos de las unidades que pone en contacto, a las cuales intruye (Skewes *et al.*, 2002; Vry *et al.*, 2010). La matriz, de composición diorítica, exhibe una alteración potásica significativa y está compuesta de biotita, feldespato potásico, plagioclasa (andesina-oligoclasa), anhidrita, cuarzo y sulfuros (Cannell, 2004; Vry *et al.*, 2010). De acuerdo con relaciones de corte, con la presencia de clastos y con dataciones U-Pb en circones, la cristalización de este cuerpo habría ocurrido probablemente entre los 6,0 y 5,7 Ma siguiendo el emplazamiento de la Diorita Cuarcifera Sewell (Spencer *et al.*, 2015).

Pórfidos Dacíticos: también denominados como “pipas de tonalita” (Klemm *et al.*, 2007), “pipas de dacita” (Cannell *et al.*, 2005), entre otros, representan a cuatro cuerpos porfídicos de 200 m de diámetro y una extensión vertical significativa (Spencer *et al.*, 2015), emplazados al este de la Brecha Braden y al noroeste de la Diorita Cuarcifera Sewell, denominados de acuerdo con su posición: Diorita Norte, Norte-Central, Central y Sur (Figura 2.4). De acuerdo con estudios de Vry *et al.* (2010), se trata de rocas de composición dacítica. La mineralogía primaria se compone de fenocristales de plagioclasa, anfíbol, biotita y escasos ojos de cuarzo, inmersos en una masa fundamental aplítica, mientras que la alteración está definida por clorita, sericita, carbonato y cuarzo (Cannell, 2004; Vry *et al.*, 2010). En base a dataciones U-Pb en circones, Maksaev *et al.* (2004) interpretan, en términos generales, un emplazamiento sincrónico para los cuatro pórfidos, alrededor de los 6,0 Ma. Spencer *et al.* (2015), en tanto, sugieren que los cuerpos Central y Norte cristalizaron probablemente entre los 5,6 y 5,3 Ma.

Pórfido Grueso: es un stock porfídico situado en el contacto entre el CMET y la Diorita Cuarcifera Sewell, al sureste de la Brecha Braden (Figura 2.4), y fue descrito por Vry *et al.* (2010). Su mineralogía consiste en fenocristales de plagioclasa sódica (albita-oligoclasa), biotita y ojos de cuarzo, inmersos en una masa fundamental aplítica, y se encuentran relativamente conservados comparados con otras unidades félsicas en el depósito (Vry *et al.*, 2010). Excluyendo su carácter

más sódico, esta unidad presenta similitudes mineralógicas y geoquímicas con los Pórfidos Dacíticos y los Diques de Latita (Vry *et al.*, 2010).

Pórfido Dacítico El Teniente: también denominado Dique Porfídico (Cannell *et al.*, 2005), es un intrusivo porfídico subvertical de 200 m de ancho aproximadamente, que se extiende por más de 1,5 km al norte del yacimiento (Vry *et al.*, 2010) (Figura 2.4). Se compone de fenocristales de plagioclasa (andesina-oligoclasa), biotita, anfíbol, y ocasionalmente ojos de cuarzo, dispuestos en una masa fundamental de cuarzo, albita, feldespato potásico y biotita (Skewes *et al.*, 2002; Makshev *et al.*, 2004; Vry *et al.*, 2010). En estas rocas se ha desarrollado una alteración potásica dominada por feldespato potásico, mientras que en los niveles superiores de la mina se reconoce una alteración fílica pervasiva a lo largo de los contactos intrusivos (Skewes *et al.*, 2002). De acuerdo con antecedentes petrográficos y geocronológicos, Spencer *et al.* (2015) interpretaron que esta unidad cristalizó durante un periodo prolongado mediante múltiples pulsos intrusivos, entre los 5,1 y 4,7 Ma.

Diques de latita: son diques anulares de 6 a 8 m de ancho que rodean de forma concéntrica a la Brecha Braden, y también ocurren como pequeños diques en dirección NW (Stern *et al.*, 2010; Vry *et al.*, 2010) (Figura 2.4). Petrográficamente corresponden a rocas porfídicas con fenocristales de albita fuertemente sericitizados, biotita y anfíbol alterado, inmersos en una masa fundamental cuarzo-feldespática (Skewes *et al.*, 2002; Cannell *et al.*, 2005). Vry *et al.* (2010) sugieren una composición dacítica similar a los de las Pórfidos Dacíticos, siendo denominados “Diques Dacíticos” por estos autores, mientras que Stern *et al.* (2010) indican que presentan similitudes químicas e isotópicas con el Pórfido Dacítico El Teniente. Makshev *et al.* (2004) obtuvieron una edad de $4,82 \pm 0,09$ Ma mediante datación U-Pb en circones en un dique anular mineralizado que rodea a la Brecha Braden.

Diques de lamprófidos: también llamados “Diques andesíticos ricos en anfíbol” (Makshev *et al.*, 2004), son un grupo de diques porfídicos de bajo espesor, emplazados al sur de la Brecha Braden con orientación noreste-suroeste, que cortan a todas las unidades en El Teniente (Skewes *et al.*,

2002) (Figura 2.4). La mineralogía se compone de bytownita, anfíbol, óxidos de hierro y vidrio, con o sin olivino (Skewes *et al.*, 2002; Stern *et al.*, 2011). No evidencian alteración hidrotermal ni mineralización metálica, y representan el fin de la actividad ígnea dentro del depósito (Maksaev *et al.*, 2004; Vry *et al.*, 2010). Maksaev *et al.* (2004) reportan una edad de $3,85 \pm 0,18$ Ma mediante dataciones Ar-Ar en hornblenda.

2.2.1.3. Brechas

Los cuerpos de brechas en El Teniente se distribuyen principalmente asociados con las intrusiones félsicas, y se han definido 5 tipos en la mina (Skewes *et al.*, 2002; Cannell 2004; Seguel *et al.*, 2006 *in* Vry *et al.*, 2010): 1) brechas ígneas, 2) brechas de biotita; 3) brechas de anhidrita; 4) brechas de turmalina; y 5) brechas de harina de roca.

Las brechas ígneas ocurren asociadas al Pórfido A, a los márgenes del Pórfido Dacítico El Teniente, así como a algunos cuerpos de los Pórfidos Dacíticos (Skewes *et al.*, 2002; Cannell *et al.*, 2005; Vry *et al.*, 2010) (Figura 2.4), y se caracterizan por poseer una alta ley de Cu y por una matriz ígnea alterada (Skewes *et al.*, 2002).

Las brechas de biotita se distribuyen en la parte superior del Pórfido A (Vry *et al.*, 2010), así como en los márgenes del Pórfido Dacítico El Teniente y de varias de los Pórfidos Dacíticos (Cannell *et al.*, 2007). Se componen de fragmentos de los pórfidos y del CMET, y de un cemento de biotita intercrecida con pirita, calcopirita, anhidrita y calcita (Vry *et al.*, 2010); Skewes *et al.* (2002) también reconocieron cantidades variables de cuarzo, feldespato, clorita, anhidrita, yeso, apatito, calcopirita, pirita, bornita, rutilo y magnetita. La formación de estas brechas se asocia al desarrollo de un *stockwork* de vetillas ricas en biotita (Skewes *et al.*, 2002).

Las brechas de anhidrita se encuentran en los márgenes del Pórfido A, del Pórfido Dacítico El Teniente y de varias apófisis menores (Skewes *et al.*, 2002; Cannell, 2004) (Figura 2.4). Se trata de brechas polimícticas típicamente bien mineralizadas, cementadas con anhidrita hidrotermal y

menores cantidades de biotita, turmalina, cuarzo, yeso, apatito, calcopirita, pirita, bornita y rutilo, y asociadas a vetillas de anhidrita, cuarzo, biotita, feldespato y sulfuros (Skewes *et al.*, 2002; Cannell, 2004; Cannell *et al.*, 2007).

Las brechas de turmalina presentan clastos fuertemente sericitizados, cementados con turmalina y proporciones variables de anhidrita y sulfuros (Skewes *et al.*, 2002; Vry *et al.*, 2010). Skewes *et al.* (2002) identificaron dos tipos: brechas de turmalina más tempranas, que forman complejos junto a las brechas de anhidrita y biotita, asociadas al pórfido A (Figura 2.4); y brechas de turmalina marginal de la Brecha Braden (Figura 2.4). Otros cuerpos de brecha de turmalina han sido mapeados al sur de la Brecha Braden (Vry *et al.*, 2010).

Finalmente, las brechas de harina de roca hacen referencia a aquellos cuerpos con una matriz fina de fragmentos de minerales y roca, y un cemento de anhidrita, biotita, cuarzo, turmalina y/o sulfuros de cobre (Skewes *et al.*, 2002), los cuales se han reconocido en la porción central de la Brecha Braden y en áreas al este, noreste y norte de esta (Skewes, 1999 *in* Skewes *et al.*, 2002).

2.2.1.4. Complejo Brecha Braden

La Pipa Brecha Braden (en adelante denominada “Brecha Braden”) es un cuerpo con forma de cono invertido que ocupa la parte central del yacimiento (Figura 2.4). En la superficie tiene una forma más o menos circular con un diámetro de 1200 m, el cual disminuye a 600 m a profundidades de 1800 m, aproximadamente (Cuadra, 1986). Las paredes de esta mega estructura se disponen de forma asimétrica, siendo subverticales en su flanco occidental y con un buzamiento de 60° a 70° hacia el interior en el sector oriental (Maksaev *et al.*, 2004).

De acuerdo con Cuadra (1986) y Vry *et al.* (2010), esta unidad puede subdividirse en dos facies: una brecha central subeconómica y una brecha marginal de turmalina. La primera ocupa la mayor parte del complejo y corresponde a una brecha polimíctica de pobre selección y bien consolidada, con una matriz de polvo de roca y un cemento de sericita con cantidades menores de turmalina,

calcita y sulfuros, principalmente pirita (Cuadra, 1986). La brecha de turmalina marginal disminuye su ancho con la profundidad y es considerada una brecha magmática-hidrotermal mineralizada con sulfuros y sulfosales de la serie tenantita-tetraedrita (Cuadra, 1986; Makshev *et al.*, 2004).

Spencer *et al.* (2015) concluyen que la formación de este cuerpo ocurrió mediante un evento cataclísmico aproximadamente hace 4,58 Ma, que marcó el término de gran parte de la precipitación de sulfuros de Cu y Mo, en donde solo continuó una mineralización menor asociada a pequeños diques.

2.2.2. Geología estructural

El yacimiento está emplazado en el límite NE de la Zona de Falla Teniente (ZFT), entre la intersección de esta estructura y el sistema de fallas Puquios-Codegua. La ZFT consiste en una serie de fallas anastomosadas con orientación aproximada N65°E desarrolladas por alrededor de 14 km de largo y 3 km de ancho, entre la falla Agua Amarga y la Quebrada Teniente (Garrido, 1992 *in* Sepúlveda, 2017). En este sistema se han reconocido dos dominios con orientación NE-SW y uno con orientación NW-SE, manifestados en la mina principalmente como fallas de rumbo paralelas con espesores entre 20 y 400 m (Sepúlveda, 2017). Además, Celhay *et al.* (2006) describen fallas post-mineralización de menor escala con rumbos preferenciales variables de N60°E ± 20° y N50°W ± 20°, y sistemas secundarios N90°E ± 10° con manteos típicamente subverticales (80°-90°).

Cerca del yacimiento, la ZFT se interseca con la falla Codegua, una estructura regional de dirección NW-SE a NNW-SSE, a la cual se atribuye la canalización de la actividad volcánica, de las intrusiones subvolcánicas y de la alteración hidrotermal durante el Mioceno tardío y Plioceno inferior (Rivera y Falcón, 1998). Piquer *et al.* (2021b) determinaron que las intrusiones félsicas en El Teniente tienen una elongación N-S a NW-SE, mientras que los diques post-mineralización y las vetillas tardías tienen una orientación E-W a NE-SW y su emplazamiento estuvo controlado por la ZFT

(Figura 2.5). De acuerdo con estos autores, dicho patrón también se observa en otros depósitos de la Franja Metalogénica Neógena, así como en rocas intrusivas coetáneas con estos depósitos ubicadas hacia el sur de la Franja Metalogénica Neógena.

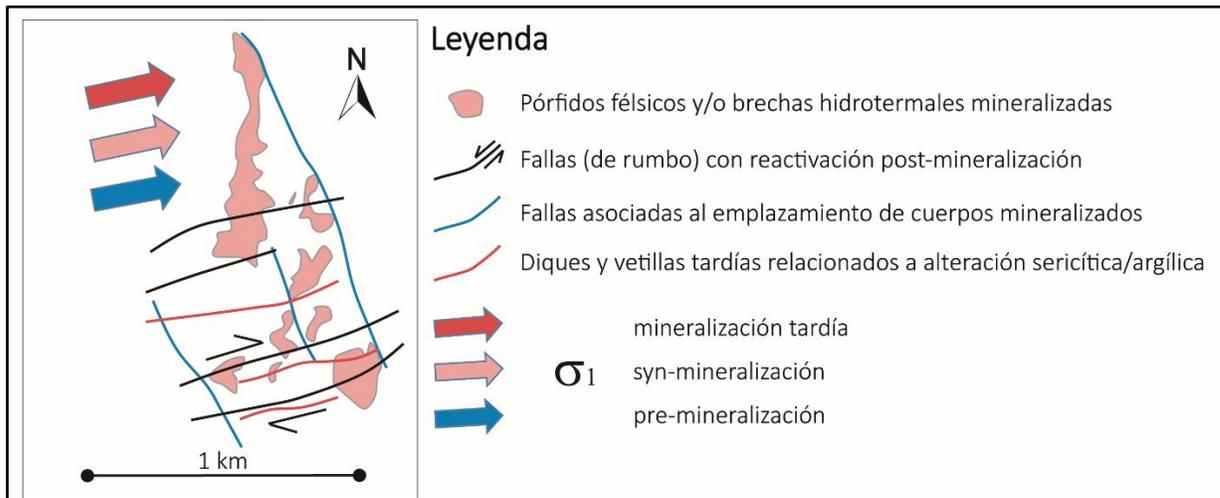


Figura 2.5. Mapa esquemático mostrando las relaciones estructurales en relación con la mineralización en El Teniente. Modificado de Piquer *et al.* (2021b).

2.2.3. Alteración y mineralización

Los estudios de la alteración hidrotermal y mineralización metálica han revelado la complejidad de la evolución magmática-hidrotermal de este depósito. Makshev *et al.* (2004) relacionan los eventos de alteración y mineralización genéticamente con cinco pulsos intrusivos félsicos (Tabla 2.2), los cuales dieron origen a una superposición de zonas de alteración y mineralización (Vry *et al.*, 2010).

Tabla 2.2. Pulsos intrusivos relacionados con eventos de mineralización en El Teniente, de acuerdo con Makshev *et al.* (2004). Edades obtenidas de dataciones U-Pb en circón, Ar-Ar en biotita y sericita, y Re-Os en molibdenita.

Evento intrusivo	Edad (Ma)	Edad mineralización asociada (Ma)
Diorita Cuarcifera Sewell y Pórfido A	6,46 ± 0,11-6,11 ± 0,13	6,30 ± 0,03
Pulso de Diorita Cuarcifera Sewell	5,63 ± 0,12-5,47 ± 0,12	5,60 ± 0,02
Intrusión Pórfido Dacítico El Teniente	5,28 ± 0,10 Ma	5,01-4,96 ¹
Intrusión de Diques de latita anulares alrededor del Complejo Brecha Braden	4,82 ± 0,09	4,89 ± 0,08-4,78 ± 0,03
Intrusiones dacíticas menores	4,58 ± 0,10-4,46 ± 0,10	4,42 ± 0,02

¹ Cannell *et al.* (2003) in Makshev *et al.* (2004).

Cuadra (1986) propone que la mineralización hipógena del yacimiento se desarrolló durante cuatro etapas: tardimagmática, hidrotermal principal, hidrotermal tardía, y póstuma. Estos eventos se han redefinidos a lo largo de distintos trabajos realizados en el estudio de vetillas. CODELCO (2003) documentó 15 tipos de vetillas (Figura 2.6), las cuales se habrían desarrollado en tres etapas de mineralización: etapa tardimagmática, hidrotermal principal e hidrotermal tardía. Posteriormente, Cannell *et al.* (2005) clasificaron 13 tipos de vetillas (Figura 2.6) desarrolladas durante las mismas etapas, y agregan una denominada pre-mineralización, definida por una alteración potásica y una alteración fílica local, adyacente a la Diorita Cuarcífera Sewell. Más recientemente, Vry *et al.* (2010) definieron 13 tipos de vetillas (Figura 2.6) y proponen que se formaron durante tres etapas: premineralización, mineralización principal y mineralización tardía, descritas a continuación:

Premineralización: incluye los registros previos al emplazamiento de los cuerpos mineralizados, posiblemente asociados con las intrusiones de la Diorita Cuarcífera Sewell y/o el Pórfido A. Dichos registros revelan una alteración potásica con la formación de vetillas de biotita y/o feldespato potásico con contenidos variables de cuarzo, anhidrita, albita, magnetita, actinolita y epidota (Figura 2.6), encontradas principalmente en sectores profundos de la mina, o bien como parches residuales en el CMET debido a la superposición de los eventos posteriores (Skewes *et al.*, 2002; Cannell *et al.*, 2005). Cannell *et al.* (2005) reconocieron asociaciones fílicas (turmalina, sericita, clorita, magnetita) en el sector adyacente a la Diorita Cuarcífera Sewell.

Mineralización principal: está vinculada con intrusiones sucesivas y cuerpos brechizados asociados, e incluye las etapas tardimagmática e hidrotermal principal de Cannell *et al.* (2005) (Figura 2.6). Durante la mineralización principal se desarrolló una alteración potásica y una fílica, representadas en un conjunto de vetillas cuyas variaciones fueron interpretadas como una evolución hidrotermal. En el CMET, esta etapa está registrada por un dominio potásico (biotitización) que gradúa a un dominio transicional y propilítico hacia zonas periféricas de las intrusiones.

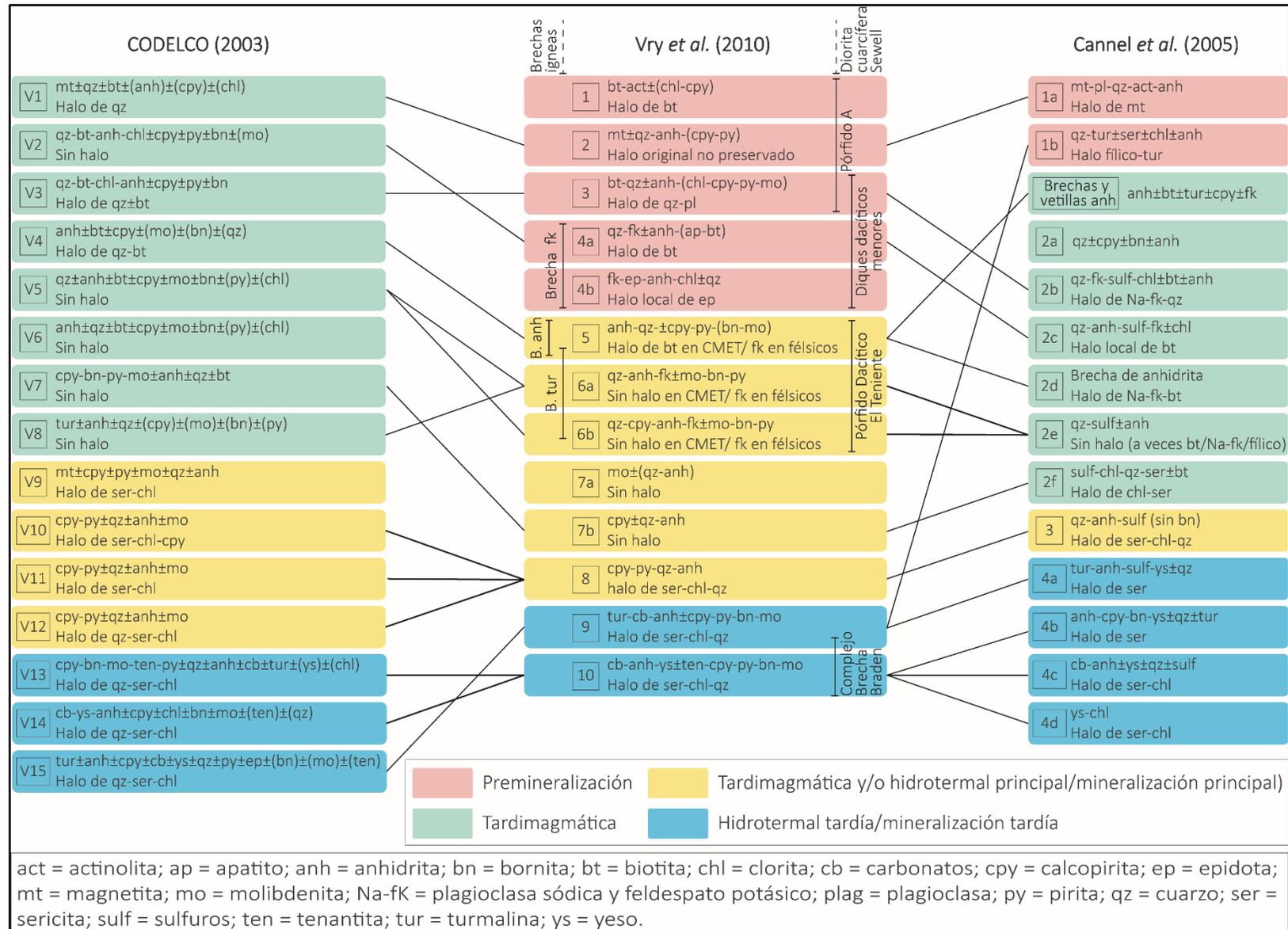


Figura 2.6. Correlación de los distintos eventos hidrotermales y vetillas definidos en El Teniente. Modificado de Vry *et al.* (2010).

Mineralización tardía: equivalente a la etapa hidrotermal tardía de Cannell *et al.* (2005), corresponde al último evento hipógeno y está definido por un evento fílico espacial y temporalmente asociado al emplazamiento de la Brecha Braden y de los Diques de Latita. Las vetillas asociadas se destacan por la presencia de carbonatos, turmalina, anhidrita, yeso, calcopirita, pirita, bornita, molibdenita y sulfosales, con halos de sericita, cuarzo y clorita.

La exhumación de los cuerpos mineralizados y la acción de los fluidos meteóricos dieron origen a una última etapa de mineralización, de origen supergeno. Este evento consistió en la lixiviación de sulfatos y sulfuros (anhidrita, pirita, calcopirita, bornita), en donde el Cu fue removilizado y reprecipitado en niveles inferiores, resultando en un perfil vertical que varía, desde arriba hacia abajo, en una zona lixiviada, una zona con oxidados de Cu y finalmente una zona de enriquecimiento secundario (Zuñiga, 1982; Cuadra, 1986 & Arredondo, 1994 *in* Skewes *et al.*, 2002). El límite inferior de la alteración supergena está documentado por la desaparición de calcosina secundaria y la aparición de anhidrita (Camus, 1975).

La alteración propilítica se desarrolla ampliamente en el distrito. Wilkinson *et al.* (2020) mencionan que se desarrolla con mayor intensidad al norte de la falla Agua Amarga (Figura 2.7), donde se caracteriza por una asociación clorita-epidota-calcita \pm hematita, similar a la configuración de la facies esquistos verdes producida en las rocas Mesozoicas y Cenozoicas.

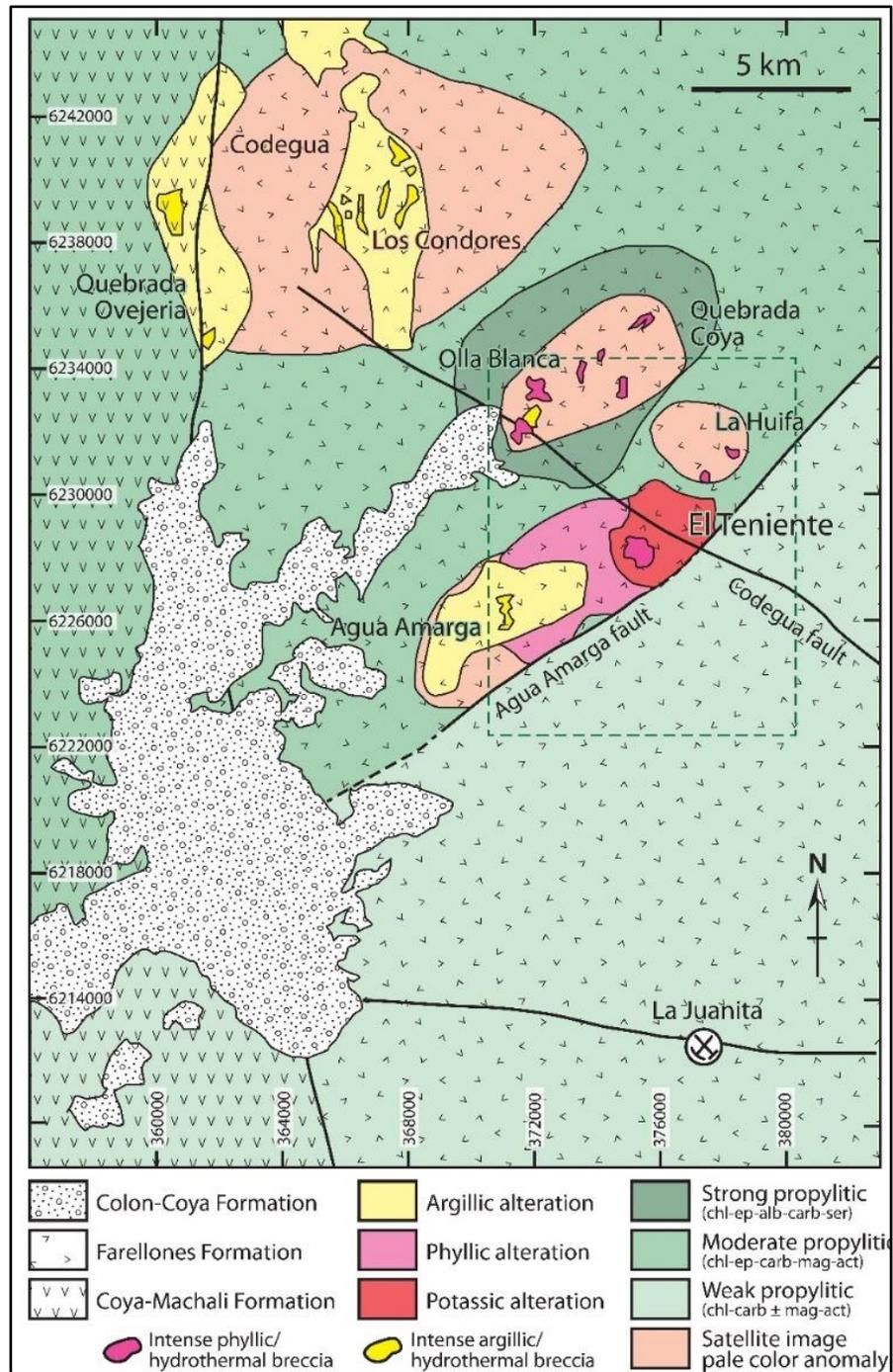


Figura 2.7. Mapa geológico simplificado del distrito El Teniente, mostrando la distribución de las principales unidades, prospectos, estructuras y dominios de alteración. La Formación Farellones equivale al CVT en este trabajo. Act: actinolita, alb: albita, carb: carbonato, chl: clorita, ep: epidota, mag: magnetita, ser: sericita. Tomado de Wilkinson *et al.* (2020).

2.2.3.1. Distribución de la mineralización metálica

La mineralización hipógena de Cu (calcopirita y bornita) se encuentra espacialmente relacionada a los cuerpos intrusivos y brechas asociadas, al igual que el Mo en niveles profundos. Sobre los 2000 m s. n. m., el Mo describe una zonación concéntrica con la Brecha Braden superpuesta al Pórfido Dacítico El Teniente (Figura 2.8) (Vry *et al.*, 2010; Spencer *et al.*, 2015). A pesar de estas relaciones espaciales, es notable que más del 80 de la mineralización de Cu y cerca del 60% del Mo están hospedados en las rocas del CMET, destacando la importancia de esta secuencia como una trampa física y química en la precipitación de sulfuros. Cannell (2004) describe una zonación concéntrica de la mineralización sulfurada (Figura 2.8), centrada en un núcleo rico en bornita (1-4%) al sur del Pórfido Dacítico El Teniente, rodeado de un anillo rico en calcopirita que gradúa a una zona de calcopirita-pirita y finalmente a un halo pirítico (3-8% pirita) en zonas más periféricas. El contorno 0,5% Cu hipógeno forma una cuña de 2,5 km de largo y 1,8 de ancho, la cual es interrumpida por la Brecha Braden.

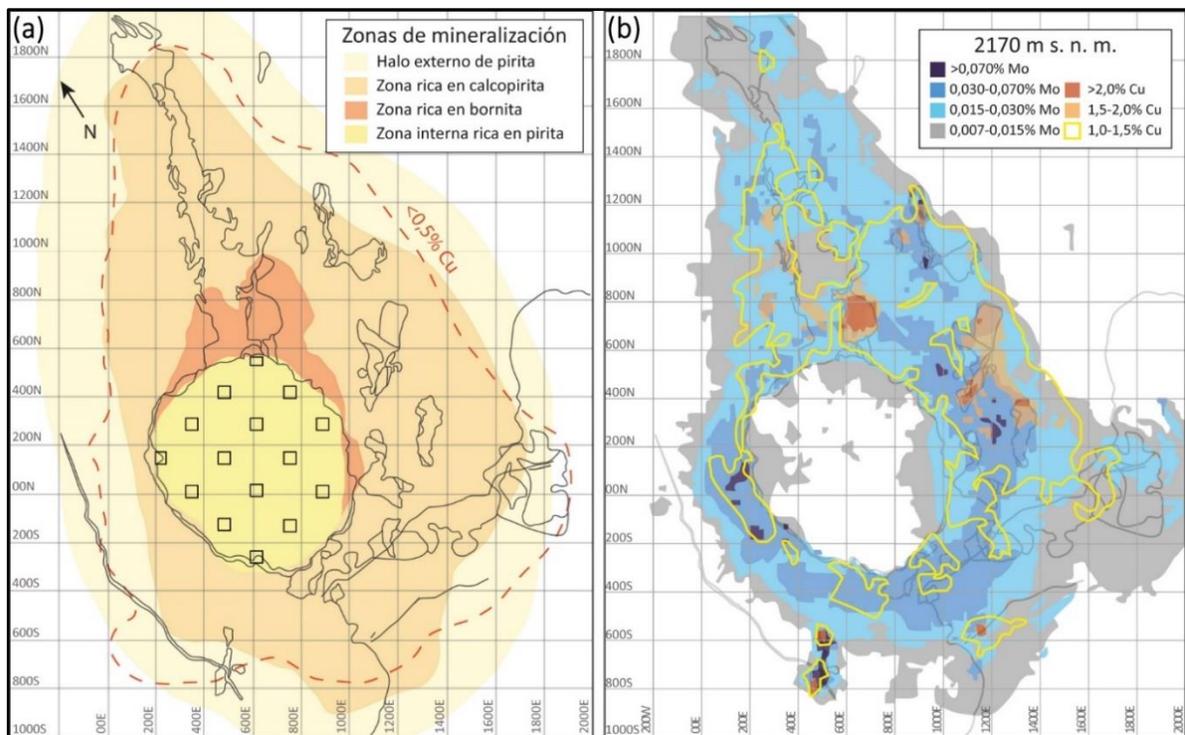


Figura 2.8. Zonación de la mineralización de El Teniente. (a) Distribución de las zonas de sulfuros, modificado de Cannell (2004). (b) Distribución de las leyes de molibdeno y cobre, a una cota de 2170 m s. n. m. Modificado de Spencer (2015).

3. MARCO TEÓRICO

En este Capítulo se presentan los aspectos teóricos esenciales para la comprensión de esta Memoria de Título. En la primera parte se sintetizan las principales características del ambiente objetivo: la zona propilítica en sistemas porfídicos. En el segundo subcapítulo se describen las características químicas, cristalográficas y físicas del grupo de la clorita, es decir, del material de estudio. Además, en el Anexo 1 se ha dispuesto un resumen introductorio a *machine learning* (que corresponde a la principal herramienta utilizada), el cual puede ser consultado para facilitar la comprensión de los resultados de este trabajo.

3.1. El ambiente propilítico en depósitos de tipo pórfidos de cobre

El concepto hoy conocido como “alteración propilítica” proviene del sustantivo “propilito” (*propylon* = entrada), propuesto en 1865 para definir a rocas porfídicas de color verde con clorita, epidota y abundantes vetillas, ubicadas alrededor de la veta Comstock de Nevada (Pacey, 2017). Más tarde, Becker (1982) reconoció que tales “propilitos” eran en realidad andesitas y dioritas alteradas hidrotermalmente, y el concepto fue adaptado al adjetivo “propilítico”. El término “alteración propilítica” se expandió para incluir a cualquier roca alterada a epidota, clorita, albita y calcita, y a menudo piritita, sin importar su litología (Pacey, 2017). Esta alteración se ha reconocido en distintos tipos de depósitos metalíferos, entre ellos, pórfidos y epitermales (Sillitoe, 2010; Cooke *et al.*, 2015).

Meyer & Hemley (1967) recomendaron restringir el concepto de alteración propilítica a aquellas rocas con un metasomatismo débil de H^+ y CO_2 , indicando que aquellas alteraciones de mayor intensidad correspondían a subtipos de otros procesos (ej. cloritización, albitización). Esta idea ha sido adoptada por diversos autores (ej. Seedorf *et al.*, 2005; Sillitoe, 2010; Dilles & John, 2021), razón por la cual la alteración propilítica se considera tradicionalmente como un proceso isoquímico. Sin embargo, estudios en depósitos porfídicos de distintas partes del mundo apoyan la idea de que esta alteración puede involucrar cambios metasomáticos mayores (ej. Ulrich &

Heinrich, 2002; Siahcheshm *et al.*, 2014; Pacey, 2017). Pacey (2017) estudió el pórfido Cu-Au Northparkes (Australia) y demostró la movilización y dispersión química en el halo propilítico, el cual involucró cambios metasomáticos de intensidad variable, complementarios y a menudo inversos a los observados en la facies potásica y sericítica, y relacionados a la precipitación de Mg, Zn y Pb. De manera similar, la idea del origen no magmático o predominantemente no magmático de los fluidos hidrotermales que dan origen a la alteración propilítica, ha sido desafiado en base a trabajos recientes enfocados en microanálisis químicos e isotópicos (ej. Pacey, 2017; Pacey *et al.*, 2020a; Wilkinson *et al.*, 2020).

La mineralogía de la alteración propilítica puede ser muy diversa, aunque se caracteriza por la presencia de dominios variables de epidota, clorita, y albita (estas variaciones pueden dificultar su distinción de la alteración sódico-cálcica en algunos casos). También es frecuente la presencia de calcita, actinolita, hematita, piritita, fengita, zeolitas, algunas arcillas y menores proporciones de calcopirita, galena, blenda, feldespatos potásico, anhidrita, esfeno, rutilo y apatito (Corbett & Leach, 1997; John *et al.*, 2010; Cooke *et al.*, 2014a, 2015; Pacey, 2017; Corbett, 2018; Dilles & John, 2021).

En los depósitos tipo pórfido, la alteración propilítica representa la huella más distal de la alteración hidrotermal (Wilkinson *et al.*, 2015), extendiéndose periférica y superficialmente hasta 10 o más kilómetros del centro mineralizado (Cooke *et al.*, 2014a; Dilles & John, 2021). Su aparición en los sectores más proximales define un cambio transicional en la mineralogía y geoquímica con el núcleo potásico, por lo que se ha considerado contemporánea en la evolución de estos sistemas (ej. Sillitoe, 2010; Wilkinson *et al.*, 2015; Pacey, 2017; Ahmed *et al.*, 2020).

En varios trabajos se ha documentado una zonación mineralógica distintiva relacionada con la cercanía al centro del depósito (Figura 3.1), lo que ha llevado a la definición de tres facies o subzonas propilíticas (Norman *et al.*, 1991; Holliday & Cooke, 2007; Cooke *et al.*, 2014a, 2015). La subzona de la actinolita es la más interna (proximal) y se caracteriza por la presencia de actinolita con proporciones variables de epidota, clorita, calcita, piritita \pm magnetita, hematita y calcopirita.

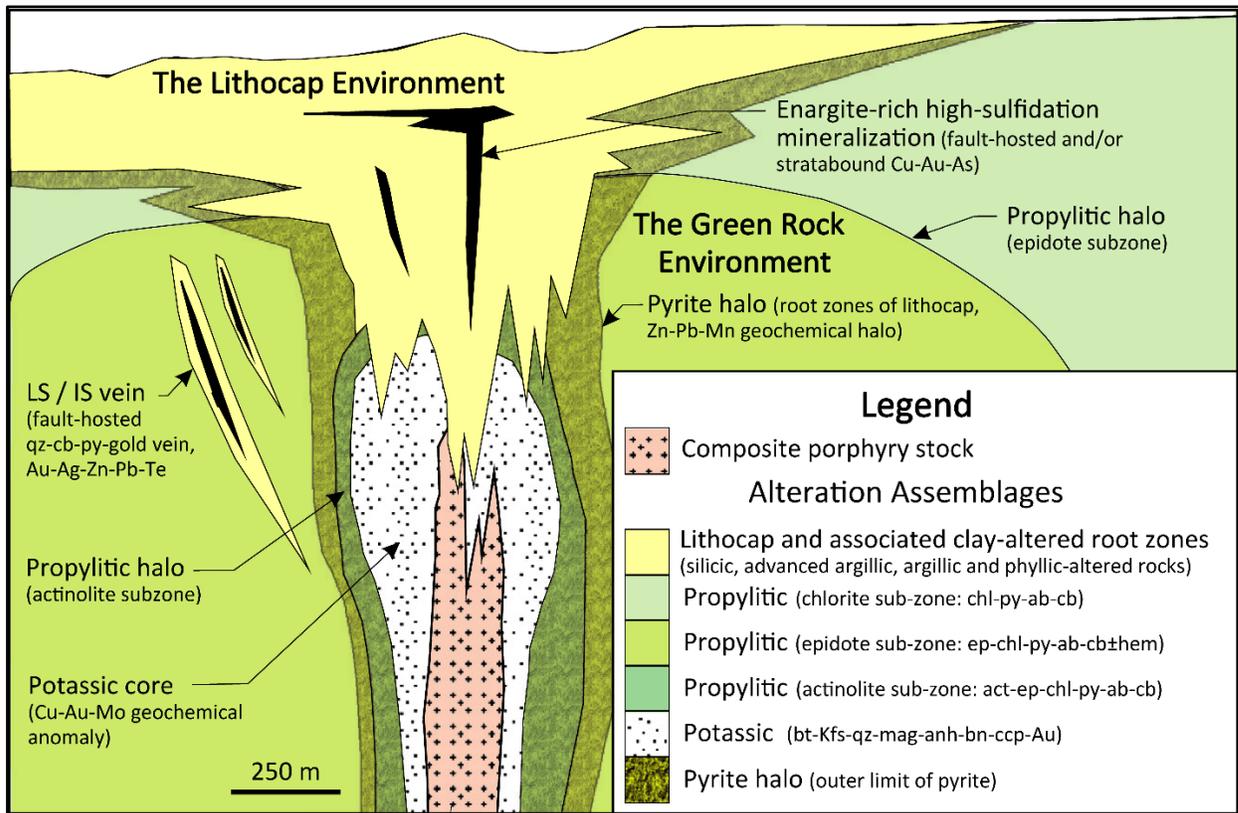


Figura 3.1. Zonación de la alteración propilítica en depósitos porfíricos. Modificado de Cooke *et al.* (2014a).

Hacia zonas más superficiales y/o distales, la abundancia de actinolita y pirita disminuyen o incluso desaparecen, y la asociación pasa a estar dominada por epidota, clorita, calcita ± pirita, hematita y calcopirita, definiendo la subzona de epidota. En los sectores más distales, la epidota disminuye su abundancia, definiendo la subzona de la clorita, caracterizada por clorita, calcita ± pirita, prehnita y zeolitas. Esta zonación refleja el gradiente termal producido por el sistema porfídico, entre la zona de transición potásica-propilítica a $\approx 450^{\circ}\text{-}375^{\circ}\text{C}$ y los sectores distales a $<200^{\circ}\text{-}232^{\circ}\text{C}$ (Ballantyne, 1981; Norman *et al.*, 1991; Pacey, 2017).

Si bien la zonación mineralógica del halo propilítico puede servir como una herramienta de vectorización potencial hacia centros mineralizados de depósitos porfíricos, es necesario considerar que la distribución de las asociaciones puede variar en función del perfil termal local y de la hidrología, y que los minerales que las definen también pueden encontrarse en sistemas hidrotermales estériles y en zonas de metamorfismo regional, lo que dificulta su aplicación en la exploración de PCD (Cooke *et al.*, 2014a, 2015). Además, debido a su gran extensión y al hecho

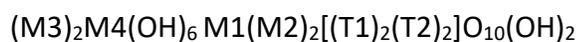
de que estos depósitos generalmente conforman *clusters* (Sillitoe, 2010), los halos de alteración propilítica externa de dos o más depósitos porfídicos pueden llegar a superponerse (Cooke *et al.*, 2014a). De acuerdo con Pacey (2017), el halo propilítico es heterogéneo y en vez de ser caracterizado por subzonas, su estudio debería considerar tanto la abundancia de los minerales presentes, como su modo (ocurrencia) y la intensidad de la alteración.

3.2. Mineralogía de la clorita

La clorita es un grupo de minerales definidos como silicatos hidratados de hierro, magnesio y/o aluminio que forman series de soluciones sólidas químicamente complejas (Lozano & Bernal, 2005; Haldar, 2020). Se caracterizan por su color verdoso, su dureza y peso específico bajos, y su exfoliación basal perfecta. Se encuentran comúnmente como agregados escamosos o masivos de grano fino en rocas con metamorfismo regional de bajo grado, en rocas sedimentarias arcillosas, y como productos de alteración hidrotermal de minerales ferromagnesianos en rocas ígneas (Lozano & Bernal, 2005; Deer *et al.*, 2013). El proceso de cloritización es efectivo desde los 40°C durante la diagénesis de areniscas (Hillier & Velde, 1991), hasta cerca de los 600°C en rocas de metamorfismo de alto grado (Vidal *et al.*, 2001).

3.2.1. Estructura y cristalografía

Las cloritas cristalizan en el sistema monoclinico, menos frecuentemente en el sistema triclinico, y su estructura básica puede ser representada como una alternancia entre dos tipos de capas (Figura 3.2): capas trilaminares, T-O-T o tipo talco, cuya fórmula estructural es $M_6T_8O_{20}(OH)_4$; y capas octaédricas interlaminares o tipo brucita, con fórmula estructural $M_6(OH)_{12}$, donde M y T representan los sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente (Deer *et al.*, 2013). Esta configuración puede ser representada de la siguiente forma:



, donde M1 y M2 son sitios octaédricos de la capa tipo talco, mientras que M3 y M4 son aquellos ubicados en la capa tipo brucita (Bailey, 1988).

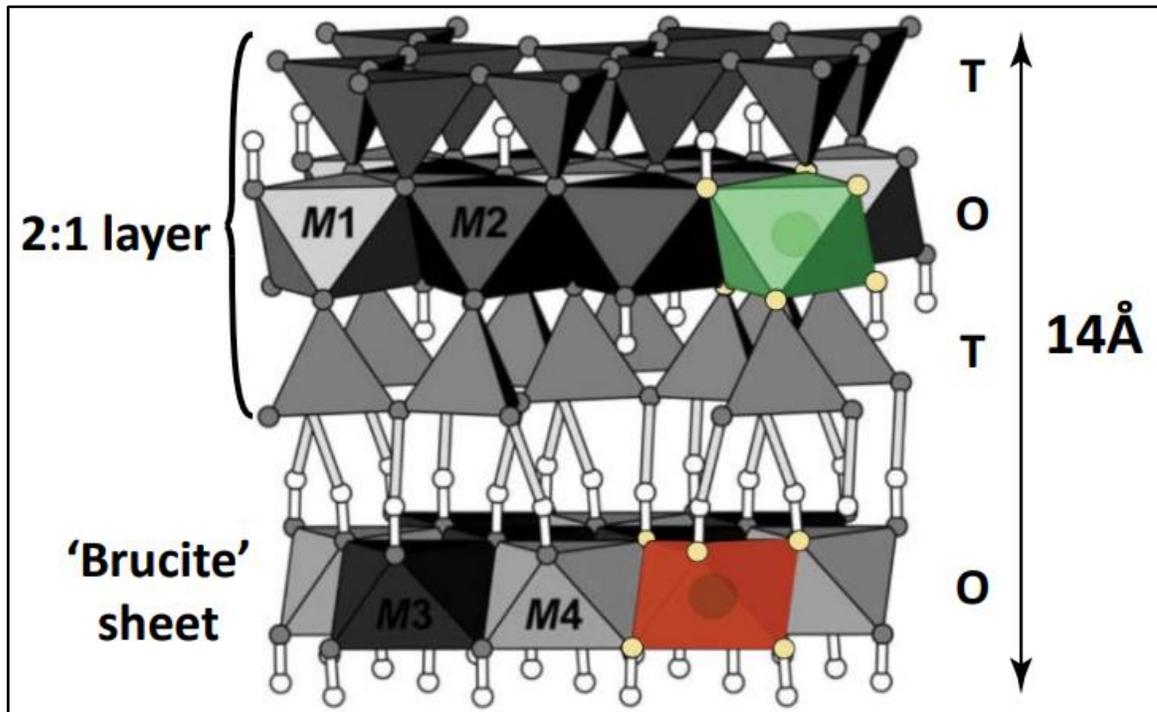
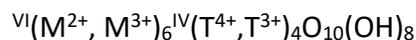


Figura 3.2. Estructura de la clorita mostrando la capa tipo talco (2:1 layer) y tipo brucita ('brucite' sheet). Las esferas grises y amarillas corresponden a átomos de oxígeno, y las esferas blancas son átomos de hidrógeno. El poliedro verde representa un sitio M1, y el naranja un sitio M3. Tomado de Masci *et al.* (2019).

Considerando su complejidad estructural, la fórmula de las cloritas es comúnmente resumida de la siguiente forma:



Comúnmente, los sitios octaédricos son ocupados por cationes divalentes (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) y trivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}), mientras que los sitios tetraédricos albergan principalmente Si^{4+} y Al^{3+} (Hey, 1954; Foster, 1962; Deer *et al.*, 2013).

La compleja composición química de las cloritas deriva de las múltiples sustituciones que pueden ocurrir en su estructura, las cuales dependen de la presión, la temperatura (Vidal *et al.*, 2001), entre otros factores. Una de las sustituciones catiónicas principales en las cloritas es el intercambio Tschermak, en el cual el Si^{4+} es reemplazado por Al^{3+} en la capa tetraédrica, mientras que en la capa octaédrica un átomo de Mg^{2+} o Fe^{2+} es sustituido por Al^{3+} (Foster, 1962; de Caritat *et al.*, 1993; Vidal *et al.*, 2001; Parra *et al.*, 2005), manteniendo la carga eléctrica neta.

En los sitios octaédricos es frecuente el intercambio simple entre Mg^{2+} y Fe^{2+} , el cual define una solución sólida completa entre el miembro xextremo de magnesio (clinocloro) y de hierro (chamosita) (Foster, 1962; Deer *et al.*, 2013).

La abundancia significativa de otros elementos es menos común y se asocia a ambientes en los cuales se encuentran enriquecidos. Estos incluyen variedades de cloritas cuyos sitios octaédricos han sido ocupados principalmente por Mn^{2+} (pennantita), Ni^{2+} (nimita), Zn^{2+} (bayleycloro) o Li^+ (cookeita) (Bailey, 1980), así como especímenes ricos en B, Be (por sustitución del Al^{3+} tetraédrico, Zagorsky *et al.*, 2003) y Cr (Randive *et al.*, 2015).

3.2.2. Propiedades ópticas

La clorita comúnmente presenta pleocroísmo entre distintos tonos verdosos y el incoloro, y su birrefringencia es débil, comúnmente exhibiendo colores de interferencia anómalos (Kerr, 1959; Gribble & Hall, 1993; MacKenzie & Adams, 1996; Melgarejo *et al.*, 2003). En cloritas ricas en Fe, el pleocroísmo es más intenso, mientras que cuando se encuentra enriquecida en otros metales como Mn, Ni y Cr, pueden modificar significativamente su color y su pleocroísmo (Deer *et al.*, 2013).

Los índices de refracción de las cloritas han sido relacionados con su composición química (Figura 3.3). Según Albee (1962), el signo óptico de las cloritas es negativo frente a índices de refracción elevados (y viceversa) y el cambio de signo ocurre cuando la relación $(Fe+Mn+Cr)/(Fe+Mn+Cr+Mg)$ es igual a 0,52, punto en el que las cloritas son isótropas al microscopio. Cerca de este punto hacia valores inferiores y superiores, las cloritas exhiben colores de interferencia anómalos marrones y azules o violetas, respectivamente, y la birrefringencia aumentará conforme aumente o disminuya el índice de refracción desde el cambio del signo óptico (Figura 3.3b). Así, Albee (1962) estipula que cuando el signo óptico es positivo y no se observan colores de interferencia anómalos, las cloritas pueden denominarse ricas en Mg (y viceversa para cloritas ricas en Fe), mientras que, cuando el signo óptico es negativo o positivo y

se observan los colores de interferencia anómalos, pueden denominarse cloritas de Mg-Fe y Fe-Mg, respectivamente.

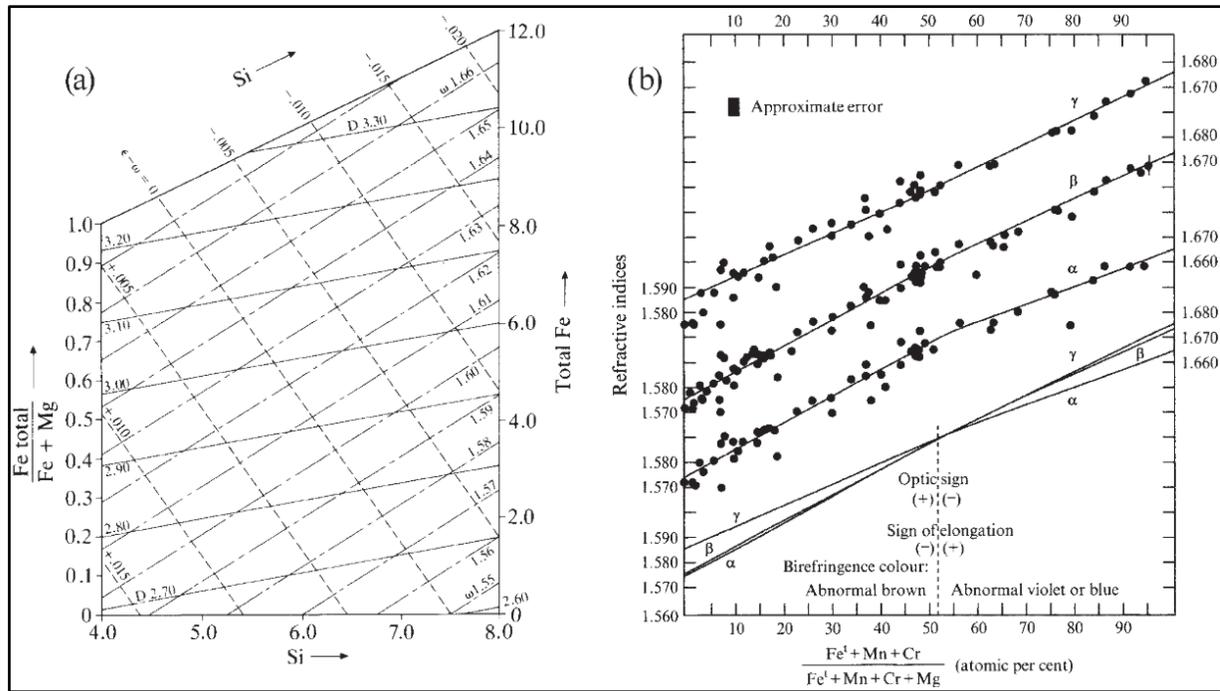


Figura 3.3. Relación entre las propiedades ópticas de las cloritas y su composición química. (a) Si y Fe total/Fe+Mg en relación con el índice de refracción (ω), la birrefringencia ($\epsilon - \omega$) y la densidad en g/cm^3 (D). Tomado de Deer *et al.* (2013). (b) Relación entre los índices de refracción y el signo óptico con la relación $(Fe\ total + Mn + Cr)/(Fe\ total + Mn + Cr + Mg)$. Tomado de Deer *et al.* (2013).

Nieto (1983) definió 10 matices de colores de birrefringencia en las cloritas (en lámina delgada de 30 μm de espesor) relacionados con su contenido promedio de Fe, de menor a mayor: amarillo de 1^{er} orden (0,3 Fe apfu), gris (0,88 Fe apfu), verde grisáceo (1,16 Fe apfu), verde (1,38 Fe apfu), verde marrón (1,53 Fe apfu), marrón verdoso (1,72 Fe apfu), marrón (1,90 Fe apfu), isotrópicas (2,16 Fe apfu), violetas (2,32 Fe apfu), y azules (3,06 Fe apfu).

4. ANTECEDENTES

En este Capítulo se entregan los antecedentes más relevantes para comprender los resultados de este trabajo.

4.1. Adit 71

El Adit 71 es un túnel horizontal construido a una cota de 2042 m s. n. m., de cerca de 3 km de longitud y orientación aproximadamente E-W, que atraviesa principalmente rocas del Complejo Máfico El Teniente (CMET) y del Complejo Brecha Braden. Los antecedentes petrográficos y geoquímicos (Carvajal, 2014; Heredia, 2018), así como de la química mineral de epidotas (Heredia, 2018) y cloritas (Schulz, 2020) realizados en este túnel, provienen del estudio de 30 muestras de roca (Figura 4.1) obtenidas el año 2009, en el marco del Proyecto AMIRA P972.

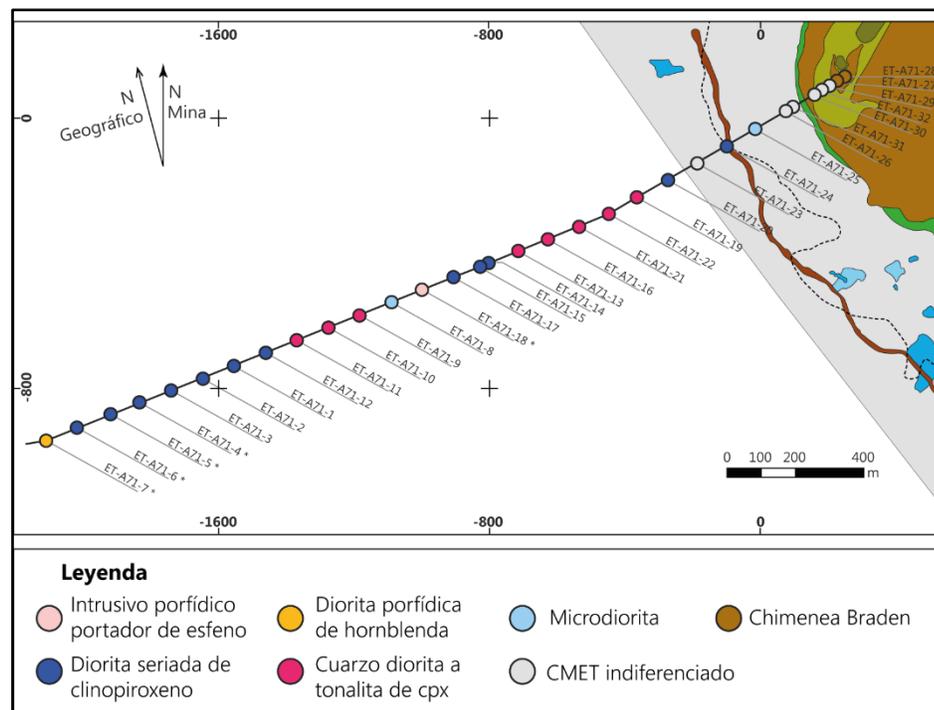


Figura 4.1. Mapa geológico del nivel Teniente 5 (2284 m s. n. m.) traslapado con el Adit 71. Los círculos corresponden a las muestras obtenidas en el Proyecto AMIRA P972, y sus colores representan las unidades litológicas definidas por Carvajal (2014). * Muestras no consideradas en el trabajo de Schulz (2020). Tomado de Schulz (2020).

4.1.1. Petrografía primaria

La petrografía de las muestras del Adit 71 fue estudiada por Carvajal (2014) y Heredia (2018), siendo descritas como litologías ígneas con textura hipidiomórfica, porfídica, seriada o equigranular, y cuya mineralogía primaria está dominada por plagioclasa y ferromagnesianos (principalmente clinopiroxeno y anfíbol) con o sin menores proporciones de cuarzo y feldespato potásico. Los minerales accesorios se componen de magnetita-ilmenita, apatito, circón y localmente esfeno. En términos composicionales, Heredia (2018) clasificó la mayoría de estas rocas como gabros-dioritas, sobre la base de la estimación de la mineralogía primaria (QAP, Le Maitre *et al.*, 2005) y la composición de las plagioclasas. De acuerdo con su contenido de elementos inmóviles (diagrama Zr/TiO₂ vs. Nb/Y, Winchester & Floyd, 1977), las rocas del Adit 71 corresponden a dioritas con variaciones gabraicas y granodioríticas (Heredia, 2018).

Carvajal (2014) definió 6 unidades intrusivas informales en el Adit 71 (Figura 4.1), basado en criterios petrográficos, texturales y en el contenido de SiO₂: Microdiorita, Diorita Cuarzifera Porfídica-Tonalita, Diorita Seriada de Clinopiroxeno, Diorita Porfídica, Intrusivo Portador de Esfeno, y CMET indiferenciado. De acuerdo con este autor, el clinopiroxeno representa la fase máfica dominante (más probable) en las tres primeras unidades, y la hornblenda en la Diorita Porfídica. Las unidades contempladas en este trabajo serán abreviadas según la Tabla 4.1; se han excluido las unidades Diorita Porfídica y el Intrusivo Portador de Esfeno, ya que no fueron contempladas en trabajos anteriores, al ser consideradas unidades posteriores al CMET.

Tabla 4.1. Abreviaturas de las unidades definidas por Carvajal (2014) en el Adit 71.

Microdiorita	MD
Diorita Cuarzifera Porfídica-Tonalita	QD-T-(Cpx)
Diorita Seriada de Clinopiroxeno	D-Cpx
CMET indiferenciado	CMET

4.1.2. Alteración hidrotermal

De acuerdo con Carvajal (2014) y Heredia (2018), la alteración hidrotermal en las muestras del Adit 71 está representada por la presencia clorita, epidota, calcita, sericita, cuarzo, biotita, anhidrita, magnetita, feldespato potásico, turmalina, rutilo, apatito y sulfuros; estos ocurren como vetillas, cavidades o en forma diseminada reemplazando a minerales preexistentes. En particular, la clorita, epidota, carbonatos, anhidrita, biotita y sericita definen un patrón de distribución análogo a las zonas concéntricas descritas por Lowell & Gilbert (1970), de manera que el Adit 71 correspondería a la proyección radial desde un núcleo potásico en el este hacia una zona externa propilítica en el oeste, con una superposición fílica de distribución irregular e intensidad variable a lo largo del túnel (Carvajal 2014). Carvajal (2014) y Heredia (2018) definieron cuatro zonas o dominios hidrotermales en el Adit 71, cuya extensión se expresa en términos de la distancia desde la Brecha Braden (Figura 4.2).

Dominio potásico (0-700 m): ubicado en la zona más cercana al centro del depósito, está caracterizado por la existencia de biotita secundaria, anhidrita, feldespato potásico secundario, sulfuros de cobre, de hierro y de molibdeno. En este dominio hay un aumento de sericita respecto de la zona transicional.

Zona transicional o dominio intermedio (700-1000 m): comienza con la disminución abrupta de biotita secundaria y la aparición de clorita (ET-A71-22), y termina con la desaparición de anhidrita y el predominio de clorita y epidota (ET-A71-16). La superposición fílica se presenta de manera incipiente afectando a las plagioclasas.

Dominio propilítico (a partir de los 1000 m): comienza a partir de los 1000 m medidos desde la Brecha Braden y se extiende más allá del Adit 71. Está caracterizado por la asociación de clorita, epidota, calcita, cuarzo secundario y magnetita, producto del reemplazo de minerales preexistentes (máficos y plagioclasas) y de la cristalización directa en vetillas y cavidades. De manera particular, las rocas entre los 1.5 y 1.9 km exhiben una alteración propilítica incipiente,

evidenciada por reemplazos selectivos de los minerales máficos a clorita (ET-A71-9 y 10) y trazas de epidota, o bien por la casi ausencia de minerales de alteración (ET-A71-12).

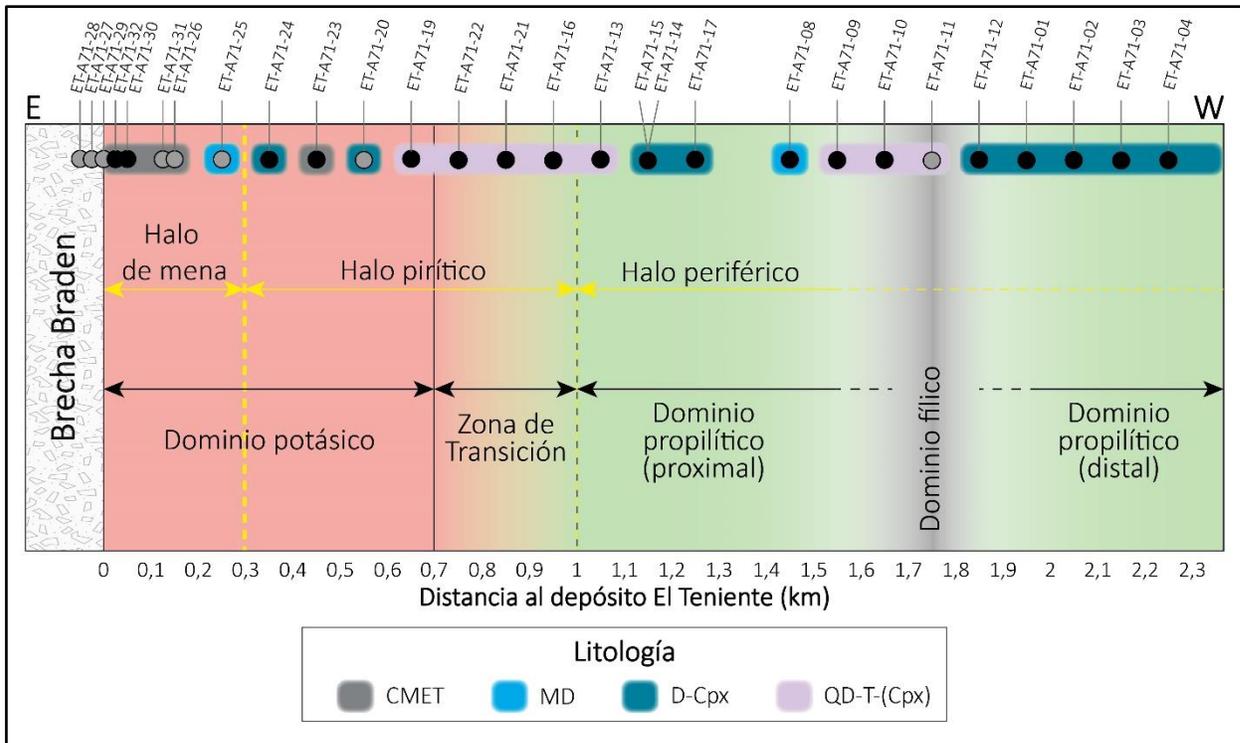


Figura 4.2. Distribución de las muestras del Adit 71, mostrando los dominios de alteración, halos de mineralización sulfurada, y litología hospedante. Los círculos negros corresponden a aquellas muestras con presencia de clorita y epidota; los círculos grises indican la presencia de clorita, sin epidota. Basado en Carvajal (2014), Heredia (2018) y Schulz (2020).

Dominio fílico: la alteración fílica se manifiesta en grados incipientes a moderados en las zonas previamente mencionadas, y su dominio como tal solo se encuentra a los 1750 m (ET-A71-11), en donde la asociación cuarzo-sericita ha reemplazado de manera pervasiva a la mineralogía primaria.

Mediante análisis QEMSCAN, Schulz (2020) relacionó las texturas y ocurrencias de los minerales hidrotermales con el dominio en el que se encuentran: vetillas abundantes (*stockwork*) en la zona potásica; la zona transicional dominada por diseminados y cúmulos; la zona propilítica caracterizada por reemplazos parciales con evidencia de relictos primarios y texturas de la roca

más o menos homogéneas; y el sector fílico con un desarrollo generalizado de micas (clorita y sericita) de manera casi masiva.

4.1.3. Halos de mineralización sulfurada

La mineralogía sulfurada en el Adit 71 fue documentada por Carvajal (2014) y Heredia (2014), y consta principalmente de pirita, calcopirita, bornita, molibdenita, blenda, galena y pirrotina. En base a la distribución y predominio relativo de estas fases, Heredia (2018) definió tres halos, análogos a los presentados por Lowell & Guilbert (1970): halo de mena (> 1% de calcopirita y < 3% de pirita, \pm bornita y molibdenita), halo pirítico (> 2% pirita y \leq 1% calcopirita), y halo periférico (< 1% pirita y calcopirita) (Figura 4.2).

4.2. Clorita como herramienta de vectorización a centros mineralizados

La variación composicional de la clorita con la distancia a centros de depósitos mineralizados remonta del trabajo de Norman *et al.* (1991), quienes observaron un decrecimiento de Mg y un enriquecimiento de Fe y Mn en cloritas hidrotermales hacia los sectores distales de depósitos tipo PCD en el suroeste de Tintic (Utah, USA), similar a lo observado en otros depósitos de Arizona y Utah (Bowman *et al.*, 1971 & Ballantyne, 1981 *in* Norman *et al.*, 1991). Décadas después y gracias a los avances analíticos, Wilkinson *et al.* (2015) determinaron que la composición de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas de las cloritas, varían sistemáticamente con el aumento en la distancia al centro del pórfido Cu-Au Batu Hijau (Indonesia), esto es: 1) el decrecimiento de Ti, Al, V y Mg; 2) el enriquecimiento de Li, K, Ca, Ni, Co, Sr, Ba y Pb; y 3) patrones caracterizados por una concentración máxima alcanzada a cerca de 1-1,5 km del centro, como es el caso del Mn, Fe y Zn. El origen de estas variaciones resulta ya sea de la dispersión química hacia zonas distales causada por la migración de los fluidos hidrotermales, y/o a un control termal en la sustitución química de las cloritas, en el cual el Ti se incorporaría en los sitios octaédricos como una función de la temperatura de cristalización, tal y como ha sido sugerido en otros trabajos (ej. Schulz, 2020; Xiao & Chen, 2020).

Wilkinson *et al.* (2015) proponen el uso de razones entre elementos enriquecidos en zonas proximales y distales, respectivamente, como un indicador de proximidad, cuyos valores decaen exponencialmente en función de la distancia al centro del depósito. Dado que estas razones varían en hasta 4 órdenes de magnitud y a que tienen una menor dispersión estadística, se consideran una mejor señal para explorar depósitos, respecto de la geoquímica de roca total y de la geotermometría de la clorita. De esta manera, Wilkinson *et al.* (2015) plantean una fórmula exponencial simple para predecir la distancia al centro de un sistema porfídico:

$$x = \frac{\ln(R/a)}{b} \quad (4.1)$$

donde x es la distancia al centro del sistema porfídico, R es la razón elemental, a y b son parámetros de ajuste exponencial. Adicionalmente, estos autores presentaron un conjunto de razones elementales –utilizables en un rango determinado de distancia al centro del sistema porfídico–, cuyas regresiones obtuvieron coeficientes de determinación (R^2) entre 0,65 y 0,82 (Tabla 4.2). Una de las limitantes de estas ecuaciones es que la pendiente de la relación exponencial varía de acuerdo con la forma de la anomalía termal asociada con el centro intrusivo, lo que puede generar estimaciones inexactas en sistemas con gradientes marcadamente distintos (Wilkinson *et al.*, 2015), lo cual ha sido corroborado en El Teniente (Schulz, 2020; Wilkinson *et al.*, 2020).

Tabla 4.2. Razones elementales en cloritas y parámetros de ajuste como función de la distancia al centro del depósito Batu Hijau (Indonesia), propuestos por Wilkinson *et al.* (2015).

R	Variación en órdenes de magnitud	Distancia máxima resoluble (km)	Rango de regresión de la distancia (m)	R^2	b	a
Ti/Ni	2,5	2,5	853 - 2192	0,82	-0,0039	$4,7 \times 10^2$
Ti/Sr	3,5	2,5	764 - 1767	0,77	-0,0088	$3,0 \times 10^6$
Ti/Li	3	2,5	764 - 2192	0,72	-0,0041	$7,6 \times 10^2$
Ti/Pb	3	2,5	764 - 1767	0,71	-0,0074	$6,0 \times 10^6$
V/Ni	2	5	853 - 4875	0,69	-0,0009	$2,0 \times 10^1$
Ti/Ba	3	4	764 - 1767	0,67	-0,0076	$1,0 \times 10^6$
Ti/K	2,5	3	764 - 1767	0,67	-0,0062	$6,4 \times 10^3$
Ti/Co	3	2,5	764 - 2192	0,67	-0,0044	$5,0 \times 10^2$
Mg/Ca	2	5	764 - 4875	0,66	-0,0009	$7,2 \times 10^2$
Mg/Sr	2	2	764 - 1767	0,65	-0,0051	$3,0 \times 10^7$
Mg/Sr	2,5	5	764 - 4875	0,60	-0,0011	$2,1 \times 10^5$

En los años siguientes, varios trabajos han evaluado el uso de la composición química de la clorita como vector de depósitos porfídicos mediante técnicas de microanálisis. Pacey *et al.* (2020b) estudiaron cloritas de los sistemas porfídicos Cu-Au del distrito Northparkes, y reportaron un enriquecimiento de Ti en las cloritas proximales, de Co y Li en las cloritas distales, y un halo de concentración máxima en Mn y Zn. En el pórfido Cu-Au Quebrada de la Mina (Argentina), Maydagán *et al.* (2018) proponen la existencia de un halo enriquecido en Mn y Fe, probablemente equivalente al propuesto por Wilkinson *et al.* (2015) a los 1-1.5 km del centro mineralizado. En pórfidos de cobre paleozoicos como Yandong y Tuwu (China) también se ha reconocido el enriquecimiento proximal de Ti y V, aunque se han observado elementos con comportamiento diferente respecto de Batu Hijau, los que fueron atribuidos a procesos tectónicos y/o a sobreimposiciones de eventos hidrotermales posteriores (Xiao *et al.*, 2018a,b).

El uso de la clorita como vector también ha sido evaluado en otros depósitos metalíferos. Kuikka (2018) encontraron una correlación débil entre la distancia a la mineralización con la concentración de Ti, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, As y Sr, y moderada para el Co, en el depósito de oro Pampalo (Finlandia). Por otro lado, Wang *et al.* (2018) sugieren que la clorita también es útil como herramienta de exploración en el depósito de Ag-Au-Pb-Zn Niujuan (China), al reconocer variaciones de Li, Sr, Co y Zn similares a los descritos por Wilkinson *et al.* (2015) y Xiao *et al.* (2018a), pero *trends* opuestos en el Ti, Mg, Fe, Sr, y V, los que fueron atribuidos a la composición del fluido hidrotermal y de la roca hospedante. Chu *et al.* (2020) estudiaron las cloritas del depósito Tongshankou (China), un skarn de Cu-Mo-W relacionado a un sistema porfídico, y reconocieron el aumento de Zn, Mn, Ga, Ge y Pb, así como la disminución de V, Sc y Ti con el aumento de la distancia al centro del depósito. En el skarn polimetálico Cu-Au-Fe Tonglusan (China), Zhang *et al.* (2020) sugieren el uso de elevados contenidos de FeO_t , B y $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$, y el bajo contenido de MgO , Al_2O_3 , Ti, V y Sc como indicadores proximales. De manera similar, Fan *et al.* (2021) estudiaron la química de las cloritas en el depósito IOA Luohe (China) y confirman que los patrones de distribución de los elementos trazas son similares a los de depósitos porfídicos, particularmente para las razones Ti/Pb, Mg/Sr, Ni/V, y Ti/Sr.

En El Teniente, la geotermometría de la clorita también constituye una herramienta poderosa de exploración, permitiendo caracterizar el gradiente termal asociado al sistema. En el Adit 71, Schulz (2020) obtuvo una tendencia general a la disminución en las temperaturas de cristalización de las cloritas, desde cerca de 370-400°C en la zona potásica a <350°C en el halo propilítico (Figura 4.3a), aunque reconoce variaciones no consistentes con el gradiente termal esperado, atribuidas a la obliteración de la señal cristaloquímica de las cloritas producto de eventos fílicos controlados estructuralmente y asociados a la formación de la Brecha Braden. Wilkinson *et al.* (2020) representan el gradiente termal asociado a El Teniente a escala distrital, el cual define un núcleo de 300°-350°C que disminuye distalmente a <150°C (Figura 4.3b). Estos autores también reconocen el inicio de la influencia termal asociada al depósito La Huifa, ubicado al noreste, así como el rol de estructuras en el emplazamiento del sistema magmático-hidrotermal.

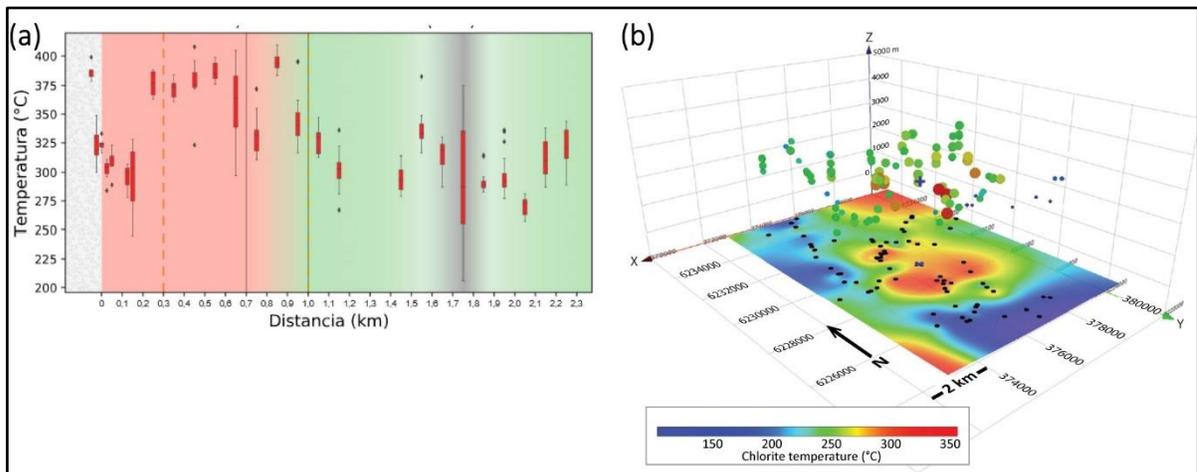


Figura 4.3. Geotermometría de la clorita en El Teniente. (a) Distribución de las temperaturas de cristalización de las cloritas en el Adit 71, según el geotermómetro de Jowett (1991). Tomado de Schulz (2020). (b) Promedio de la temperatura de cristalización de las cloritas por muestra, según el modelo termodinámico de Walshe (1986), ploteadas en un gráfico 3D y proyectadas en una vista en planta. Tomado de Wilkinson *et al.* (2020).

Al igual que en otros depósitos, la composición química de las cloritas en El Teniente varían sistemáticamente con la distancia al centro mineralizado. Schulz (2020) define tres grupos o variaciones sistemáticas desde la zona proximal a distal en el Adit 71, de manera análoga a Wilkinson *et al.* (2015): 1) el decrecimiento de Mg, Al, Ti, Sc, Ga y probablemente V; 2) el enriquecimiento de Li, B, Na, Si, Ca, Sr, Co, Fe, As, Zr, U, Y, La y Ce; y 3) la formación de un halo de

concentración máxima en Mn, Zn, Pb y Cu, a una distancia aproximada de 1.3-1.5 km. Asimismo, reconoce la relación entre el Ti y posiblemente el Sc, con la temperaturas de formación de la clorita, y propone nuevas razones elementales: Ti/As, Ti/Na, Ti/Ca, Yi/Fe, y posiblemente Ti/Zr, Sc/Zr y Sc/As como herramientas semicuantitativas de vectorización. Wilkinson *et al.* (2020) también reportan altos contenidos de Ti en la zona proximal y un aumento en los contenidos de Li, As, Co, Sr, Ca, La e Y hacia zonas distales.

Los antecedentes expuestos reflejan claramente que la composición química de la clorita puede ser utilizada como una herramienta de vectorización hacia depósitos porfídicos y otros sistemas mineralizados. Sin embargo, los distintos estudios confirman que el comportamiento de un elemento puede variar de un depósito a otro, producto de la naturaleza multifactorial de su incorporación en la estructura de este mineral, la cual aún no está bien comprendida. Aún más, los estudios en El Teniente confirman que la anomalía termal del sistema influye fuertemente en las ecuaciones de proximidad propuestas por Wilkinson *et al.* (2015), ya que el gradiente controla la tasa de variación de los elementos con la distancia al centro mineralizado (Figura 4.4).

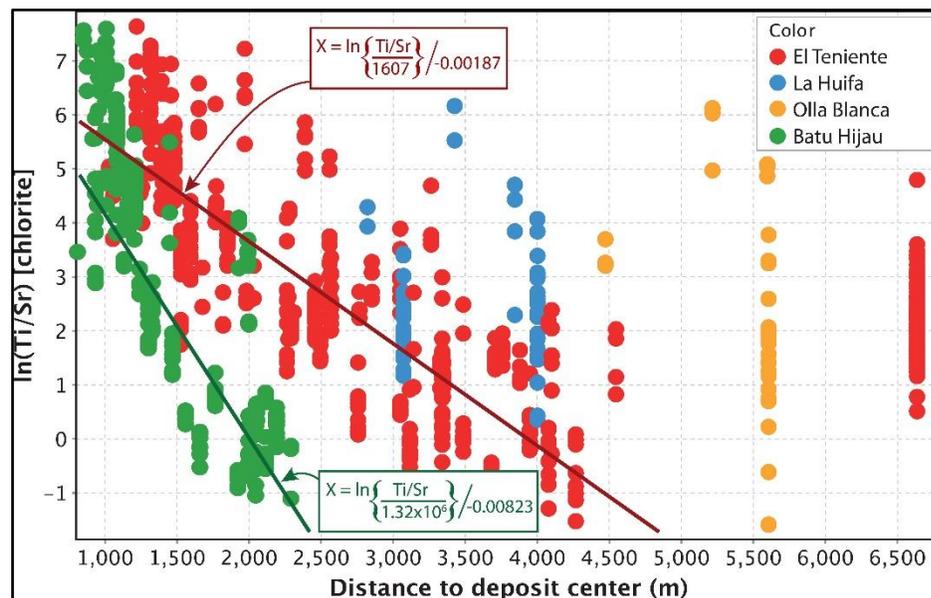


Figura 4.4. Desajuste de la variación del $\ln(\text{Ti}/\text{Sr})$ con la distancia en El Teniente con respecto a Batu Hijau. Tomado de Wilkinson *et al.* (2020).

Las variaciones sistemáticas de la composición química de las cloritas con la distancia a centros mineralizados son usualmente dispersadas, perturbadas o modificadas de un patrón ideal, debido, en parte, a la naturaleza multifactorial que controla su composición, en la que participa no solo la temperatura, sino también la fugacidad de oxígeno (fO_2), el pH, la composición de los fluidos hidrotermales y de la roca de caja, así como del tipo y la composición del mineral precursor cuando se forman a partir de la cloritización de fases preexistentes (Inoue *et al.*, 2009; Xiao & Chen, 2020; Xiao *et al.*, 2020).

La influencia de la roca caja sobre la composición de las cloritas es de gran interés para utilizar correctamente este mineral como vector, ya que algunas de sus variaciones composicionales se han relacionado con su ocurrencia y se han interpretado como un reflejo del aporte de proporciones variables del fluido hidrotermal y de la roca caja y/o mineral precursor (ej. Chu *et al.*, 2020; Schulz, 2020; Zhang *et al.*, 2020). Al respecto, se ha planteado el rol de la litología en el contenido de Fe y Mg en las cloritas (ej. Wilkinson *et al.*, 2020). Sin embargo, para comprender su efecto en otros elementos, es necesario considerar que la transferencia de masa durante el proceso de cloritización es distinta, en respuesta a la composición del mineral precursor y a la similitud estructural con la clorita, tal y como ha sido estudiado por Xiao & Chen (2020) y Xiao *et al.* (2020). De manera similar, la intensidad de la alteración asociada a la formación de las cloritas ha demostrado ser otra variable importante. Por ejemplo, Wang *et al.* (2018) observaron que frente a altas razones agua/roca, la composición de las cloritas precipitadas directamente de los fluidos hidrotermales en vetillas es similar a la de aquellas formadas mediante mecanismos de disolución-transporte-precipitación.

5. CONTAMINACIÓN EN ANÁLISIS DE CLORITAS

Durante la última década, múltiples trabajos han determinado la composición química de cloritas hidrotermales asociadas a distintos depósitos minerales, permitiendo hoy reconocer a este mineral, entre otros, como una herramienta de vectorización hacia centros porfídicos (Cooke *et al.*, 2020). En consecuencia, el volumen de datos de química mineral de cloritas hidrotermales ha aumentado considerablemente, siendo su composición de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas típicamente determinadas mediante técnicas de microanálisis (principalmente EMPA y LA-ICP-MS). Pese a lo anterior, se ha documentado una alta incidencia de contaminación mineral –definida como la incorporación de proporciones variables de otras fases minerales en el material analizado– durante los análisis LA-ICP-MS en las cloritas (ej. 37% de los análisis excluidos en Pacey, 2017; 32% en Xiao *et al.*, 2018a; 75% en Zhang *et al.*, 2020).

La ocurrencia de la contaminación en microanálisis de clorita se ha asociado a la presencia de capas de otros filosilicatos, micro/nano inclusiones, residuos del mineral precursor, interestratificaciones con otros filosilicatos, intercrecimientos con otros minerales, entre otros, atribuyéndose a diversos minerales, incluyendo rutilo, titanita, epidota, apatito, sulfuros de Fe y/o Cu, circón, biotita, piroxeno, anfíbol, carbonatos, cuarzo, arcillas y otros filosilicatos (Foster, 1962; Wilkinson *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2019; Chu *et al.*, 2020; Fan *et al.*, 2020; Feng *et al.*, 2022; Schulz, 2020).

Durante los análisis LA-ICP-MS, la contaminación en las cloritas es inicialmente detectada y reducida durante la etapa de procesamiento y cuantificación de los espectros de ablación (ej. Wilkinson *et al.*, 2015; Brzozowski *et al.*, 2018; Chu *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2020; Fan *et al.*, 2021), en donde se visualizan los espectros de elementos potencialmente indicadores de contaminación, y se cuantifica la composición química utilizando aquellos segmentos relativamente planos del espectro (lo cual indica una composición relativamente homogénea), descartando aquellos que muestren *peaks* o variaciones anómalas. Esta etapa es fundamental y particularmente útil para detectar y excluir la contaminación por inclusiones, aunque no garantiza

necesariamente que el análisis sea puro, siendo necesaria una etapa de control de calidad sobre los datos ya cuantificados.

El control de calidad de los microanálisis en cloritas ha sido abordado mediante criterios de límites composicionales, es decir, definiendo límites o umbrales, superiores e/o inferiores para la composición de ciertos elementos químicos en la clorita. De acuerdo con Foster (1962), la clorita no puede contener más del 0,5% en peso de CaO, Na₂O, ni K₂O. Hillier & Velde (1991) consideraron un límite de 0,5% para la suma de estos tres óxidos en análisis por microsonda electrónica, y Wang *et al.* (2018) consideraron ampliar este umbral a 1% para sus análisis con LA-ICP-MS (diámetro del cráter de 35 μm). Por otro lado, Xiao *et al.* (2018a) identificaron y excluyeron las cloritas contaminadas en análisis LA-ICP-MS utilizando los siguientes criterios composicionales: $100000 \leq \text{Si} \leq 225000$ ppm, K y Ti ≤ 1000 ppm, y Zr ≤ 2 ppm, basándose en el “P1060 analytical and data reduction protocol, CODES”. Mientras que en varios estudios se ha considerado al menos uno de estos criterios, en otros, el control de calidad está basado únicamente en el procesamiento de las señales de ablación (ej. Fan *et al.*, 2021), o bien se menciona, pero no se describe (ej. Wilkinson *et al.*, 2020). Pacey (2017) abordó el filtro y control de calidad mediante la exclusión de anomalías por muestra (análisis con dos o más elementos $> 2\sigma$ del promedio de la muestra). La elevada incidencia de contaminación durante microanálisis de cloritas y la ausencia de un acuerdo establecido de sus respectivos criterios de control y calidad, constituyen un problema crítico al momento de utilizar a este mineral como una herramienta de vectorización, así como para su integración en modelos de *machine learning*.

En El Teniente, Schulz (2020) destacó el problema de la contaminación en los análisis con LA-ICP-MS (diámetro del cráter de 40 y 60 μm) de las cloritas del Adit 71, y lo atribuyó a la presencia de inclusiones minerales y relictos de biotita. Además, asoció las anomalías positivas de Ti, Ca, Na, K y Cu a la contaminación de rutilo, titanita, epidota, apatito, biotita y sulfuros de Cu. Finalmente, de los 854 análisis LA-ICP-MS, el 36% fue considerado en su trabajo, del cual cerca del 35% aun presentaba pequeñas inclusiones ricas en Y, Zr y REE (dichos análisis fueron descartados por este autor, en la evaluación de elementos con comportamiento geoquímico similar). En consecuencia,

la base de datos de LA-ICP-MS “en bruto (n= 854)” tiene una contaminación variable en grado y tipo, que afecta a una importante proporción del total de las observaciones.

Hasta el momento, pese a la extensa contaminación reportada en los análisis LA-ICP-MS, ningún trabajo ha abordado esta problemática en detalle, ni tampoco se han evaluado los criterios de control de calidad vigentes (límites composicionales). Más aún, los datos publicados en la gran mayoría de los trabajos ya han sido previamente depurados según alguno de estos criterios. En este contexto, la base de datos “en bruto” (n= 854) de los análisis LA-ICP-MS del Adit 71 representa una oportunidad para realizar una contribución en esta materia.

En este capítulo, se utilizarán los análisis LA-ICP-MS “en bruto” de las cloritas del Adit 71 para evaluar la contaminación mineral en relación con los criterios composicionales de Foster (1960), Hillier & Velde (1991), y/o los utilizados por Xiao *et al.* (2018a), enfocándose, por tanto, en el Ti, Zr, Ca, K y Na. Aquellos análisis que no cumplan alguno de los criterios para cualquiera de estos elementos, será mencionado como “contaminado” entre comillas.

En la primera parte de este capítulo, se estudia la “contaminación” desde la estadística univariada y su distribución espacial. En la segunda parte, se evalúa si existen relaciones entre la “contaminación” y factores texturales y mineralógicos. En la tercera parte, la “contaminación” se analiza desde una perspectiva analítica. En la cuarta parte, se analiza el comportamiento químico en respuesta a la “contaminación”, mediante diagramas de dispersión, y se discuten sus posibles aplicaciones en la etapa de detección y reducción de la contaminación mineral. Los principales hallazgos en este capítulo serán considerados en la etapa de depuración de la base de datos (Capítulo 6).

5.1. Distribución de análisis “en bruto” de las cloritas del Adit 71

De los 854 análisis, ninguno sugiere contaminación por Si según el criterio utilizado por Xiao *et al.* (2018a). Por otro lado, existen 164 análisis > 1000 ppm Ti y 238 > 2 ppm de Zr. Los criterios de

Foster (1960) y Hillier & Velde (1991) concuerdan en que más de un 0,5% en peso de K_2O , CaO , o Na_2O indica contaminación, lo que equivale a 4151 ppm K, 3574 ppm Ca o 3709 ppm Na. Considerando estos límites, 155 análisis están “contaminados” por K, 185 por Ca, y 45 por Na. Al considerar el límite más restrictivo para el K (1000 ppm, utilizado por Xiao *et al.*, 2018a), el número de análisis “contaminados” asciende a 402. Análogamente al K, se ha propuesto estudiar el umbral de 1000 ppm en el Ca y el Na en este trabajo, aumentando el número de análisis “contaminados” a 294 y 110, respectivamente.

La distribución de todos los elementos en estudio se visualiza de mejor manera a escala logarítmica, y en la mayoría de ellos se infiere la existencia de más de una población con distribución aparentemente log-normal (Figura 5.1, gráficos de la derecha). El K se distribuye en tres poblaciones (Figura 5.1a) cuyas intersecciones se estiman en los rangos 1690-2500 y 8072-11940 ppm. En el Ca, se reconoce una disminución abrupta en la densidad de datos a partir del rango 875-1589 ppm, el cual parece marcar la intersección entre dos poblaciones (Figura 5.1b). En el caso del Na, la densidad de datos disminuye gradualmente desde antes de los 1000 ppm (equivalente a 3 log ppm en la Figura 5.1c). De manera similar al Ca, la densidad de observaciones disminuye abruptamente en el rango 753-1197 ppm de Ti, y continúa decreciendo hacia mayores concentraciones de este elemento (Figura 5.1d). En el Zr, en tanto, se reconocen dos poblaciones (Figura 5.1e) separadas aproximadamente en el rango 1,05-2,27 ppm, más evidente en las cloritas del dominio potásico. Al observar solo los análisis en el dominio propilítico, se distinguieron dos poblaciones para el K y el Na, con aquella de mayores concentraciones caracterizada por una menor densidad de datos; estas observaciones son eclipsadas cuando se visualizan las cloritas de todos los dominios de alteración.

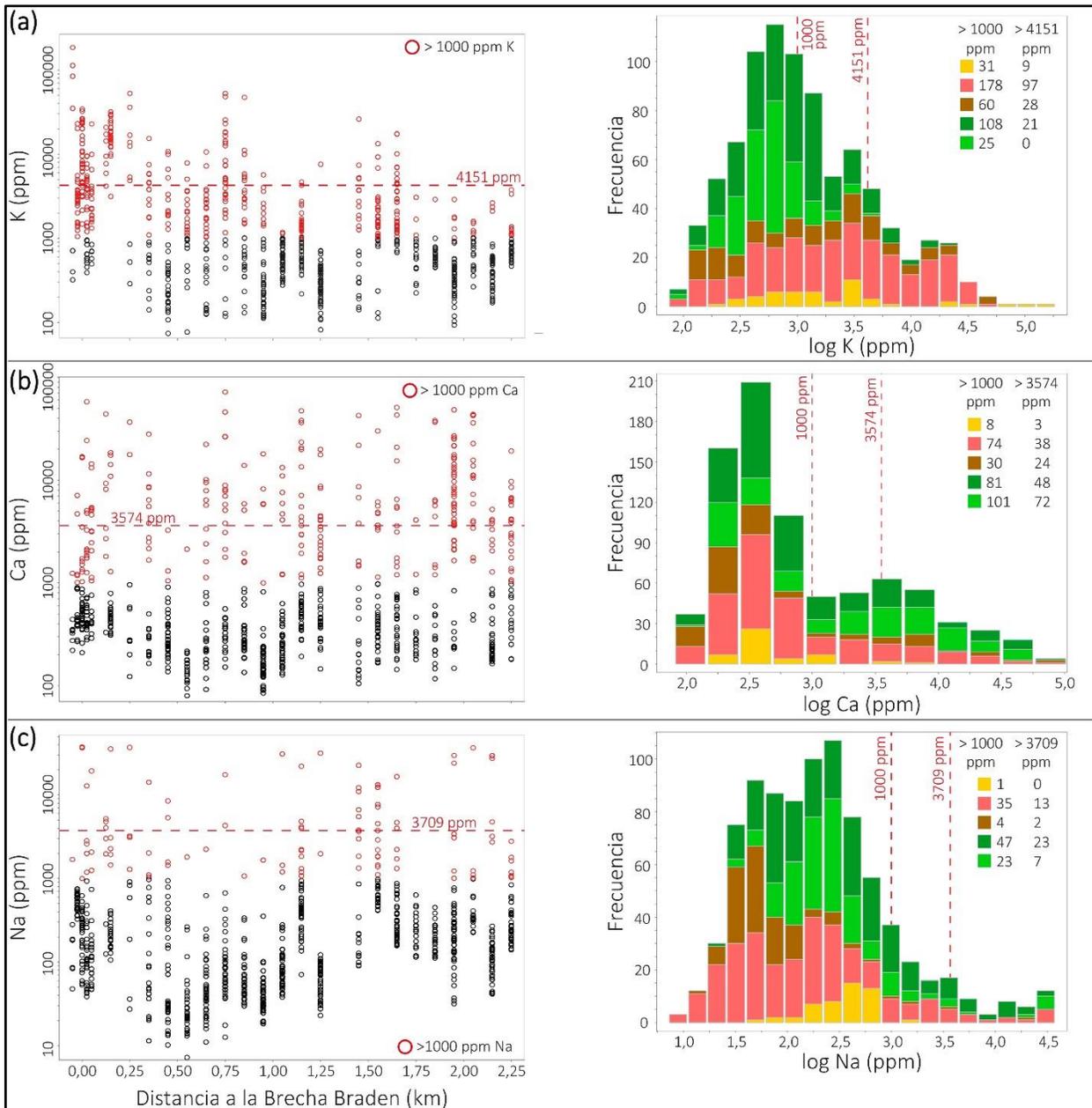


Figura 5.1. Distribución de K, Ca, Na, Ti y Zr en análisis LA-ICP-MS “en bruto” de las cloritas del Adit 71. (a) K; (b) Ca; (c) Na; (d) Ti; (e) Zr. Los gráficos de la izquierda muestran la variación de cada elemento con respecto a la distancia a la Brecha Braden: se muestran con círculos rojos los análisis “contaminados” según el criterio utilizado por Xiao *et al.* (2018a) (a, d, e) y el propuesto en este trabajo (b, c), y las líneas segmentadas rojas representan el criterio de Foster (1962). A la derecha se muestran los histogramas de frecuencia de cada elemento en relación con el dominio de alteración hidrotermal en el que se encuentran.

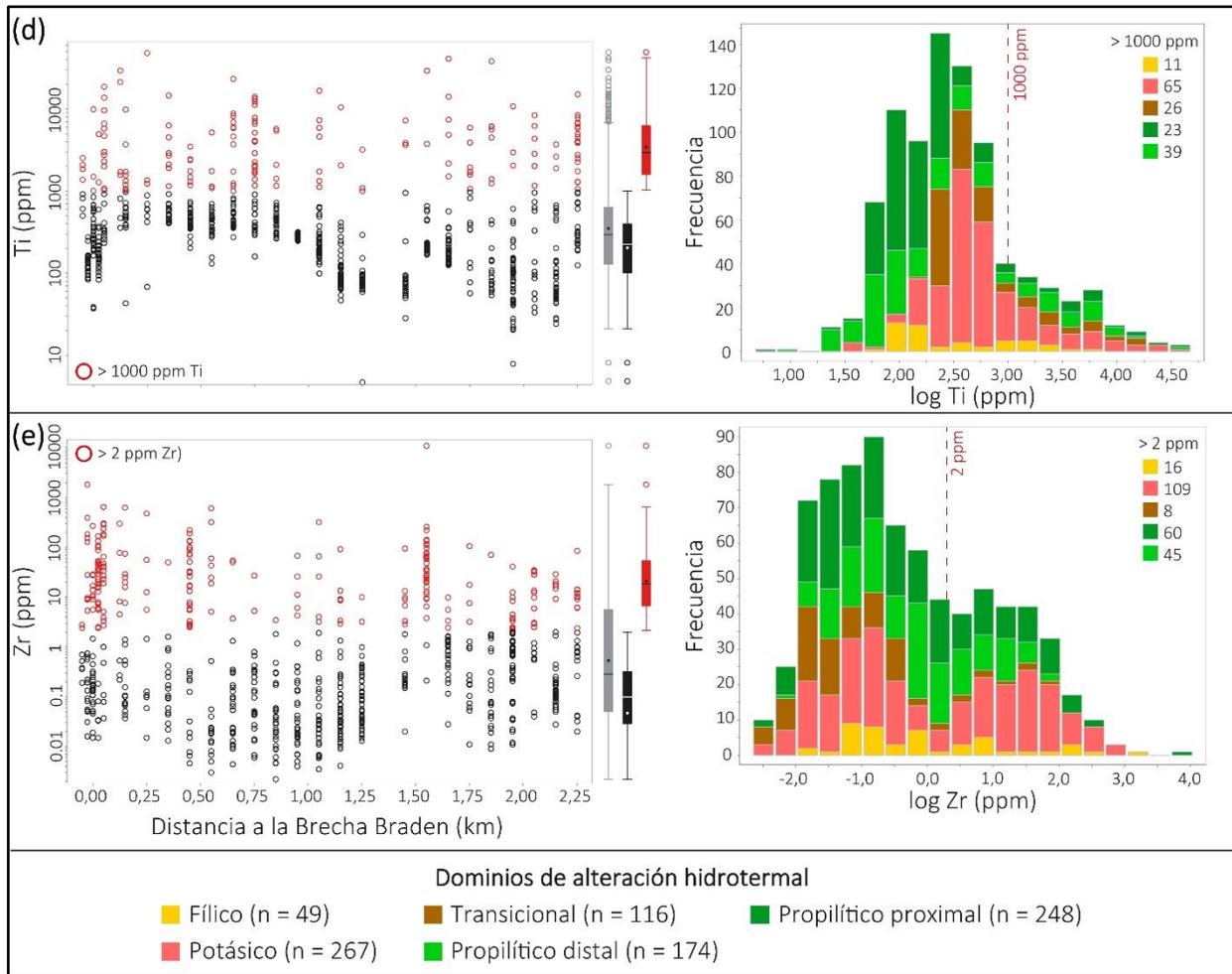


Figura 5.1. Distribución de K, Ca, Na, Ti y Zr en análisis LA-ICP-MS “en bruto” de las cloritas del Adit 71. (a) K; (b) Ca; (c) Na; (d) Ti; (e) Zr. Los gráficos de la izquierda muestran la variación de cada elemento con respecto a la distancia a la Brecha Braden: se muestran con círculos rojos los análisis “contaminados” según el criterio utilizado por Xiao *et al.* (2018a) (a, d, e) y el propuesto en este trabajo (b, c), y las líneas segmentadas rojas representan el criterio de Foster (1962). A la derecha se muestran los histogramas de frecuencia de cada elemento en relación con el dominio de alteración hidrotermal en el que se encuentran.

En términos generales, los análisis “contaminados” por Zr, Ti, K, Ca y Na, se distribuyen espacialmente a lo largo de todo el Adit 71 (Figura 5.1, Tabla 5.1), abarcando todos los tipos litológicos y dominios de alteración hidrotermal descritos en este túnel. Los análisis con > 4151 ppm K, > 2 ppm Zr y/o > 1000 ppm Ti son más abundantes en la mitad del túnel más cercana a la Brecha Braden; esto es mucho menos evidente, pero aun reconocible, al considerar el límite de 1000 ppm para el K. Por el contrario, las concentraciones Ca y Na sobre el umbral de Foster (1962) y también aquellas sobre 1000 ppm, se concentran levemente hacia la mitad más alejada del centro del depósito.

Tabla 5.1. Porcentaje por muestra, de análisis con concentraciones sobre los umbrales de K, Ca, Na, Ti y Zr en las cloritas del Adit 71. Concentraciones en ppm. La tonalidad rojiza aumenta gradualmente de 0 a 100.

Muestra ET-A71-	Distancia a la Brecha Braden (km)	n° análisis	% análisis sobre umbrales de concentración (ppm) respecto del total de análisis (por muestra)							
			K		Ca		Na		Ti	Zr
			> 1000	> 4151	> 1000	> 3574	> 1000	> 3709	> 1000	> 2
28	-0,05	8	50	50	13	0	13	0	50	25
27	-0,025	24	100	21	21	8	0	0	0	42
29	0	37	100	84	27	8	8	8	8	27
32	0,025	33	64	30	33	12	15	3	6	85
30	0,05	24	75	13	54	29	13	4	50	79
31	0,125	7	100	100	86	43	71	43	57	57
26	0,15	26	100	96	19	15	19	4	35	27
25	0,25	10	70	70	20	20	40	10	30	40
24	0,35	24	54	25	46	29	17	4	33	4
23	0,45	41	29	10	7	0	10	5	17	63
20	0,55	27	59	7	4	0	4	0	15	26
19	0,65	38	55	5	32	21	3	0	34	8
22	0,75	38	82	50	47	39	5	5	55	5
21	0,85	35	54	23	23	14	3	0	14	3
16	0,95	43	23	2	9	9	2	0	0	12
13	1,05	45	4	0	20	16	7	2	16	11
14	1,15	22	59	5	32	32	14	5	0	23
15	1,15	31	52	3	45	23	26	10	6	6
17	1,25	48	2	2	44	17	4	2	6	4
8	1,45	22	55	18	36	23	45	27	14	32
9	1,55	39	79	8	23	15	38	21	5	90
10	1,65	41	80	27	32	20	15	7	15	10
11	1,75	17	18	0	12	6	0	0	41	24
12	1,85	24	4	0	38	25	0	0	29	4
1	1,95	50	10	0	82	68	12	4	6	28
2	2,05	20	15	0	90	75	20	5	30	60
3	2,15	41	15	0	22	10	15	10	7	17
4	2,25	39	26	0	62	33	18	0	51	28
Total		854	402	155	294	185	110	45	164	238

La distribución espacial de las cloritas “contaminadas” también muestra una relación con los dominios de alteración hidrotermal. El dominio fílico carece de valores sobre los umbrales del Ca y el Na, y lo mismo ocurre con el dominio transicional para el Na y el Zr. El dominio potásico

concentra notablemente la mayor parte de los análisis con $K > 4151$ ppm, y en menor proporción aquellos con $Ti > 1000$ ppm y/o $Zr > 2$ ppm. Por el contrario, el dominio propilítico distal parece relacionarse con las concentraciones de Ca sobre sus umbrales, aunque esta tendencia puede estar influenciada por la distribución en el número de análisis por muestra. Por ejemplo, las altas concentraciones de Ca en el dominio propilítico distal se encuentran sesgadas por la alta tasa de “contaminación” ($> 68\%$) registrada puntualmente en las muestras ET-A71-1 y -2 (Tabla 5.1).

5.2. Relaciones entre factores texturales y mineralógicos con análisis de cloritas “contaminadas”

5.2.1. Análisis “contaminados” en relación con la ocurrencia y textura de las cloritas

Las cloritas “contaminadas” comprenden todas las variedades texturales y ocurrencias descritas por Schulz (2020). El registro textural las cloritas analizadas en el Adit 71 se encuentra documentada para 410 de las 854 observaciones; de estos análisis, el 3% presenta > 1000 ppm Ti, el 14% > 1000 ppm de Ca, y el 29% > 1000 ppm Na. En el caso del Ca y el Na, este porcentaje se reduce aún más al considerar el límite de Foster (1962). En consecuencia, no es factible evaluar la “contaminación” por Ti en este ítem, y los resultados para el resto de los elementos serán discutidos considerando su baja representatividad.

En términos generales, las cloritas que ocurren como rellenos (de cavidades y vetillas) presentan las menores proporciones de “contaminación” para los cuatro elementos analizados (Tabla 5.2). Los análisis que no cumplen con el criterio de Foster (1962) para el Ca y el Na coinciden principalmente con cloritas en agregados masivos y en reemplazo pseudomórfico, que ocurren en forma diseminada o en cúmulos. Al considerar los análisis > 1000 ppm para estos mismos elementos, se incluyen las cloritas que conforman los halos de vetillas del dominio potásico.

Las observaciones sobre los umbrales del K mantienen proporciones significativas a lo largo de todas las ocurrencias y texturas (Tabla 5.2), siendo siempre mayores en las cloritas que forman

halos de vetillas de los dominios potásico y fílico. Los análisis sobre los 2 ppm de Zr, en tanto, corresponden principalmente a cloritas en agregados masivos.

Tabla 5.2. Tabla de frecuencia de los análisis de las cloritas del Adit 71 “contaminadas” en relación con su ocurrencia y textura. La última fila corresponde a la división entre el número de análisis “contaminados” que cuentan con registro textural, y el total de análisis “contaminados”, para cada elemento, y es entendida como un índice de representatividad.

	n	K		Ca		Na		Zr
		> 1000	> 4151	> 1000	> 3574	> 1000	> 3709	> 2
Ocurrencia (n = 410)		402	155	294	185	110	45	238
Cavidad	41	13	2	0	0	0	0	3
Cúmulos	138	57	8	11	6	10	1	34
Diseminado	86	34	12	19	9	16	6	18
Halo	76	54	37	11	1	5	0	31
Vetilla	69	29	7	1	1	1	0	11
Textura (n = 410)								
Agregado masivo	288	139	46	28	12	25	5	90
Cristal individual	47	24	8	1	0	0	0	2
Reemplazo pseudomórfico	75	24	12	13	5	7	2	5
Suma		187	66	42	17	32	7	97
% registrado del total		47	43	14	9	29	16	41

5.2.2. Análisis “contaminados” en relación con factores mineralógicos

Para dilucidar si existe algún factor mineralógico preponderante en los análisis contaminados, se ha comparado el porcentaje de análisis de clorita “contaminados” por muestra, con la mineralogía de las muestras de roca del Adit 71 que las hospedan (Figura 5.2). La información mineralógica se ha recopilado a partir de descripciones petrográficas (Heredia, 2018) y análisis QEMSCAN (Schulz, 2020), estos últimos realizados en 5 muestras (ET-A71-23, -21, -14, -2 y -11, ubicadas en los dominios potásico, transicional, propilítico proximal, propilítico distal, y fílico, respectivamente). Es necesario tener en cuenta que la mineralogía primaria se encuentra solo parcialmente reconocida debido a la intensa alteración hidrotermal presente.

En términos generales, el registro mineralógico del Adit 71 no muestra relaciones concretas con la incidencia de “contaminación” asociada a Ca y/o Na. Por otro lado, la presencia de biotita hasta

los 0,85 km desde la Brecha Braden coincide en general con altas proporciones de $K > 1000$ ppm en las cloritas; asimismo, la disminución y desaparición de este mineral a partir de los 0,95 km explica relativamente bien la baja proporción de análisis con $K > 4141$ ppm (Figura 5.2). Aun así, altas proporciones de análisis > 4151 ppm K ocurren incluso en zonas donde no se reportó biotita, particularmente entre los 1,45 y 1,65 km, que incluyen a cloritas en cúmulos, diseminadas, y en microvetillas próximas al dominio filico (Schulz, 2020).

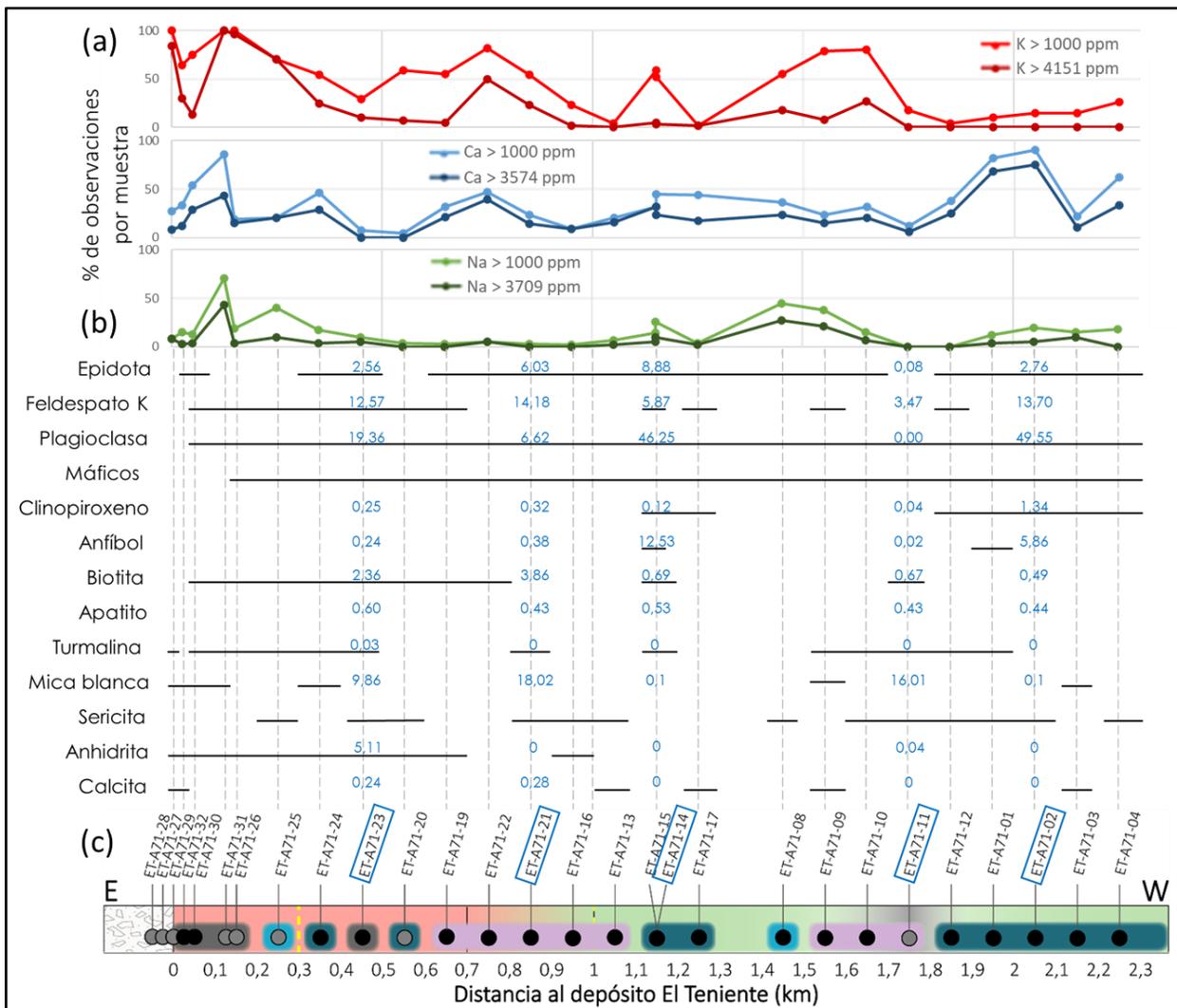


Figura 5.2. Comparación entre análisis "contaminados" con la mineralogía del Adit 71. (a) Variación del % de análisis "contaminados" por muestra en el Adit 71. (b) Mineralogía del Adit 71. Las líneas negras indican la presencia del mineral al microscopio óptico (Heredia, 2018). Los números en azul indican la abundancia modal (% en peso) según análisis QEMSCAN (Schulz, 2020) de las muestras en recuadros del mismo color. (c) Resumen de las características geológicas del Adit 71 (leyenda de la Figura 4.2).

5.2.3. Análisis de factores texturales y mineralógicos con la contaminación en análisis de cloritas

A pesar de la información acotada con la cual se compararon los registros texturales de las cloritas con los análisis “contaminados”, la menor tasa de “contaminación” en las cloritas de relleno (vetillas y cavidades) se condice con la formación de este mineral, dominada por precipitación directa desde los fluidos hidrotermales. Asimismo, la mayor tasa de “contaminación” en las cloritas formadas por el reemplazo de fases preexistentes, refleja, en parte, la complejidad textural de la mineralogía secundaria que resulta de la cloritización a partir de un mineral precursor. En el Adit 71, esta configuración microtextural ha sido registrada mediante microscopía óptica e imágenes de electrones retrodispersados (Schulz, 2020), e incluye agregados de rutilo, titanita y epidota de $< 10 \mu\text{m}$, distribuidos en los planos de clivaje de biotitas cloritizadas.

Respecto de la mineralogía del Adit 71, la presencia de biotita mostró la relación más consistente con la “contaminación” de K en el dominio potásico; de hecho, la cloritización de biotita es un proceso común en este dominio (Schulz, 2020). Debido a la similitud estructural que comparten ambos minerales, la cloritización de la biotita puede ocurrir mediante mecanismos de reemplazo “por capas” (Jiang & Peacor, 1994), donde la clorita no incorpora el K contenido en la biotita (Xiao & Chen, 2020). Este comportamiento está bien ilustrado en perfiles composicionales biotita-clorita (análisis EMPA), caracterizados por una disminución gradual de K_2O y TiO_2 desde la biotita hacia una clorita que la reemplaza (Xiao *et al.* (2020). Dichos antecedentes desestiman la posibilidad de que las concentraciones elevadas de K en análisis de cloritas representen una incorporación genuina en la estructura de este mineral, y sugiriendo que la biotita es un factor de contaminación en análisis LA-ICP-MS de cloritas, cuando constituye la fase precursora de este mineral. En contraste con el dominio potásico, las elevadas concentraciones de K hacia el dominio propilítico y en muestras sin biotita reportada, no son atribuibles a la presencia de biotita. Sin embargo, considerando los mecanismos de reemplazo entre la biotita y la clorita, es posible plantear la posibilidad de que otros filosilicatos ricos en K (ej. muscovita, illita) también tengan una participación en la incidencia de la contaminación por K en las cloritas.

5.3. Evaluación de factores analíticos

Desde una perspectiva analítica, la “contaminación” en microanálisis de cloritas tiende a reportarse en mayor proporción en análisis LA-ICP-MS que en EMPA (ej. Xiao *et al.*, 2018a; Schulz, 2020). Esto puede atribuirse, en parte, a las diferencias de la resolución espacial/volumen de la sustancia analizada en cada método: el diámetro del haz incidente en análisis EMPA varía entre 1-5 μm y el volumen de excitación de la muestra analizada es inferior a 100 μm^3 , mientras que en análisis LA-ICP-MS, el diámetro del cráter fluctúa comúnmente entre los 25-60 μm , y el volumen de ablación es de al menos 200 μm^3 , pudiendo superar los 10⁵ μm^3 (Ginibre *et al.*, 2007).

Schulz (2020) recomendó el uso de un menor diámetro del láser para análisis LA-ICP-MS. De los 854 análisis del Adit 71, 579 se registran con un láser de 60 μm de diámetro, y 257 con 40 μm ; cabe señalar que estos últimos se distribuyen preferentemente en zonas proximales de la Brecha Braden (Figura 5.3a). En términos generales, la incidencia de la “contaminación” es más bien independiente de los diámetros del láser utilizados (Figura 5.3b), incluso a escala de muestra (Figura 5.4), sugiriendo que la “contaminación” se desarrolla a una escala menor a 40 μm , consistente con las observaciones de Schulz (2020). Lamentablemente, una mayor reducción del diámetro del cráter supondrá necesariamente una degradación de la sensibilidad de esta técnica analítica (sus límites de detección pueden variar de acuerdo con el tamaño de la muestra analizada, para un elemento dado, Ridley & Lichte, 1997), y no garantiza la disminución en la incidencia de la “contaminación”.

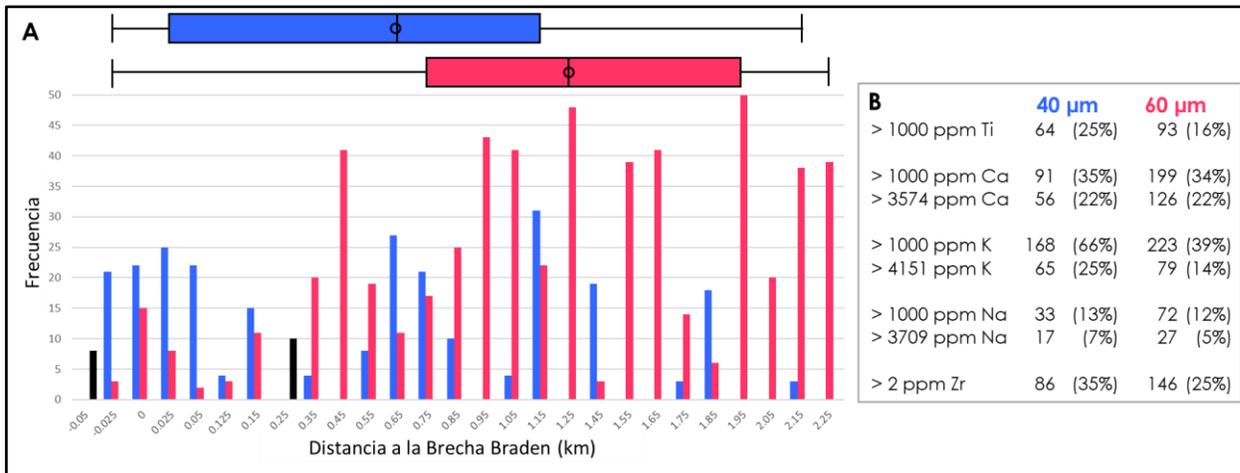


Figura 5.3. Comparación del diámetro del láser en análisis LA-ICP-MS con la contaminación en las cloritas del Adit 71. (a) *Boxplots* (diagramas de caja) y columnas agrupadas de los análisis a lo largo del Adit 71. Rojo: diámetro de 60 μm; azul: diámetro de 40 μm; negro: sin información del diámetro del láser. (b) Resumen de observaciones sobre los umbrales del Ti, Ca, K, Na y Zr, en los análisis a 40 μm y 60 μm, respectivamente.

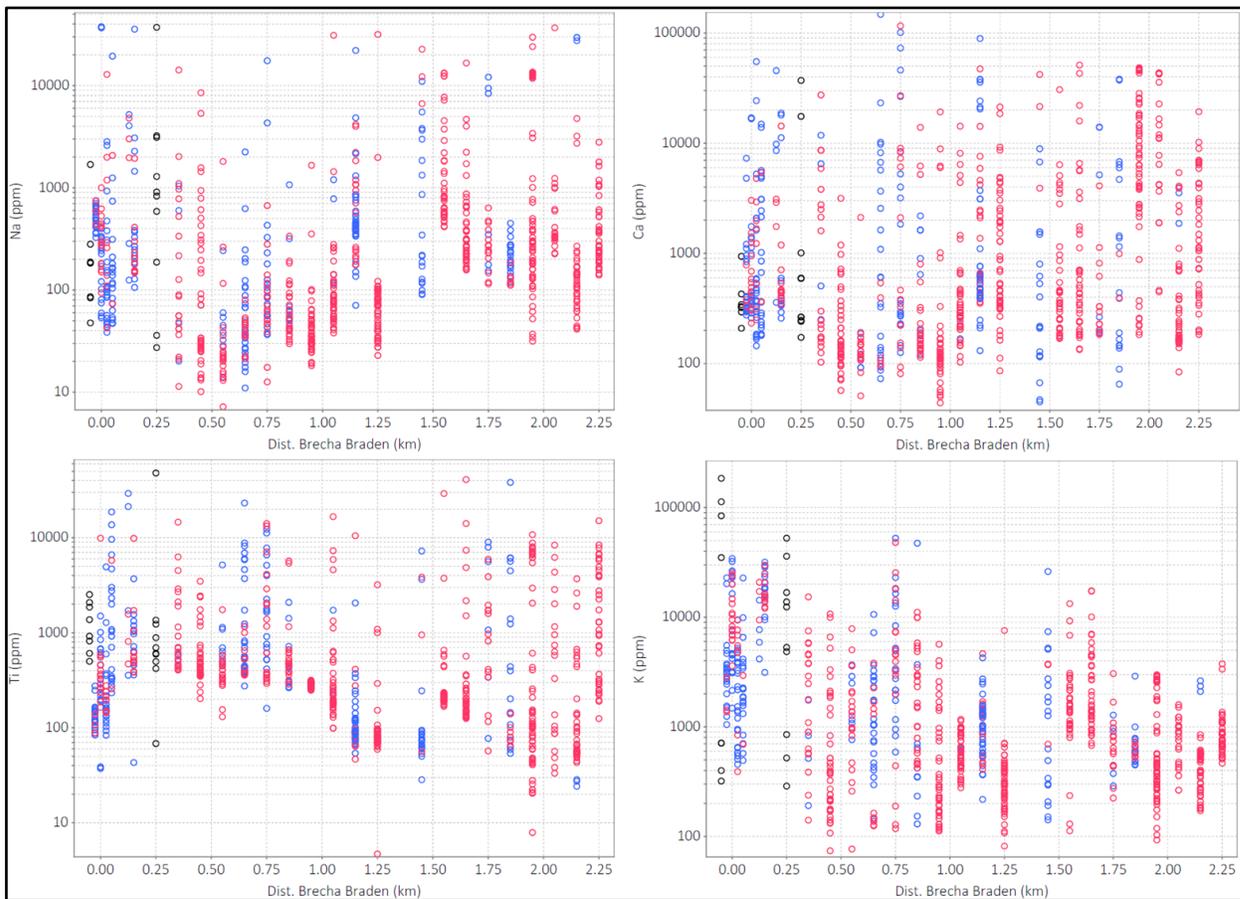


Figura 5.4. Diagramas de dispersión de Na, Ca, Ti y K en las cloritas del Adit 71 analizadas con LA-ICP-MS vs. la distancia a la Brecha Braden. Rojo: diámetro de 60 μm; azul: diámetro de 40 μm; negro: sin información del diámetro del láser.

5.4. Análisis de la “contaminación” en base a diagramas de dispersión

Dado que cada especie mineral tiene su propia composición de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas, la contaminación mineral es inherentemente multielemental. Por tanto, ésta podría observarse como un cambio en el comportamiento o en la distribución estadística de elementos enriquecidos en la fase contaminante (respecto de la clorita), lo que constituye una posible herramienta de control de calidad.

En esta etapa, se buscaron cambios de distribución de distintos elementos con el aumento de Ti, Zr, K, Ca y Na (considerando los umbrales propuestos para cada uno). Si bien este análisis se enfocó en determinar cambios por observación gráfica, en algunos casos fue conveniente complementar con parámetros estadísticos para valorar y objetivar las observaciones. Dado que la composición química de la clorita es multifactorial y no del todo comprendida, los hallazgos encontrados fueron analizados en detalle para descartar y/o disminuir la posibilidad de que resulten de procesos geológicos. En esta sección se presentan los hallazgos y reflexiones más relevantes para la detección de la contaminación mineral. En el Anexo 2, se presenta una versión extendida y una amplia discusión relacionada con esta materia.

5.4.1. Contaminación por Ti

La formación de una fase rica en Ti como el rutilo o la titanita, durante la cloritización de biotita, hornblenda o piroxeno, es la evidencia petrográfica ejemplar que muestra la incapacidad de la clorita para incorporar todo el Ti contenido en su mineral precursor. El Ti presenta un comportamiento incompatible e inmóvil en fase acuosa (HFSE), constituye un elemento mayoritario de la titanita (CaTiSiO_5), la ilmenita (FeTiO_3), los polimorfos de TiO_2 (ej. rutilo), y también puede encontrarse en altas proporciones en la biotita, anfíbol, piroxeno, y algunos óxidos de Fe; dichos minerales albergan la mayor parte del Ti en El Teniente (Rabbia *et al.*, 2009).

En los análisis LA-ICP-MS de las cloritas del Adit 71, se observó un incremento de las concentraciones de Y, Pb, Th, U, LREE (y en menor proporción HREE), Sn y Sb con el aumento de Ti, desde aproximadamente los 1000 ppm de este elemento (Anexo 2). Cambios muy similares se observaron con el aumento de Ca, también a partir de cerca de 1000 ppm Ca. Mediante un diagrama Ca vs. Ti, es posible realizar varias observaciones en relación con la contaminación por estos elementos. En primer lugar, se observa un *trend* 1:1 definido por un conjunto de análisis con > 1000 ppm de Ti y de Ca (Figura 5.5), los cuales también se encuentran enriquecidos en Nb, Zr y Hf. Este *trend* ha sido interpretado como un vector de contaminación por titanita, un mineral que tiene Ti y Ca como elementos mayoritarios y que puede incorporar REE, Y, Pb, Th, U, Nb, Zr, Hf, Sb y Sn (Bernau & Franz, 1987; Xie *et al.*, 2010; Celis, 2015; Xu *et al.*, 2015; Díaz, 2021). En segundo lugar, es posible distinguir un pequeño grupo de análisis de cloritas con > 1000 ppm Ti (llegando a superar los 10000 ppm de este elemento), pero con concentraciones bajas de Ca. Similar al *trend* de la titanita, estos análisis también se encuentran enriquecidos en ciertos HFSE, y representan más probablemente la contaminación por rutilo (y/u óxidos de Fe-Ti), dada la capacidad de este mineral para incorporar, entre otros elementos, Sn, Sb, Zr y Nb (Rabbia, 2002; Zack *et al.*, 2004), pero no Ca. En tercer lugar y considerando la visibilidad del vector de contaminación por titanita, es posible observar que los efectos de la contaminación asociada a Ca y Ti puede ser reducida utilizando un umbral de 1000 ppm para ambos elementos, lo cual es coincidente, al menos, con el criterio utilizado por Xiao *et al.* (2018a).

El hecho de que concentraciones mayores a 1000 ppm Ti en análisis LA-ICP-MS de cloritas sugieran la presencia de contaminación mineral, no implica que este criterio constituya una herramienta eficiente de control de calidad. De hecho, cualquier filtro basado únicamente en límites composicionales fijos puede sesgar la población resultante, simplemente debido a que no se considera o se desconocen los factores que controlan la variabilidad natural de un elemento químico en la clorita. Por ejemplo, la incorporación de Ti en la clorita depende fuertemente de la temperatura de formación de este mineral (Wilkinson *et al.*, 2015; Schulz, 2020; Xiao & Chen, 2020); en consecuencia, cloritas formadas a mayores temperaturas presentarán concentraciones genuinas de Ti más cercanas al umbral de 1000 ppm respecto de aquellas formadas a menor

temperatura y, por tanto, estarán más expuestas a presentar concentraciones sobre este umbral frente a la contaminación por fases ricas en Ti. En contraste, la contaminación en análisis de cloritas formadas a menor temperatura podría resultar en concentraciones de Ti incluso inferiores a los 1000 ppm (Figura 5.6). En este contexto, el control de calidad basado en criterios composicionales debería, al menos, incorporar señales químicas (ej. cambios de correlación o de distribución, *trends* o vectores de contaminación) capaces de reconocer la contaminación por fases minerales específicas.

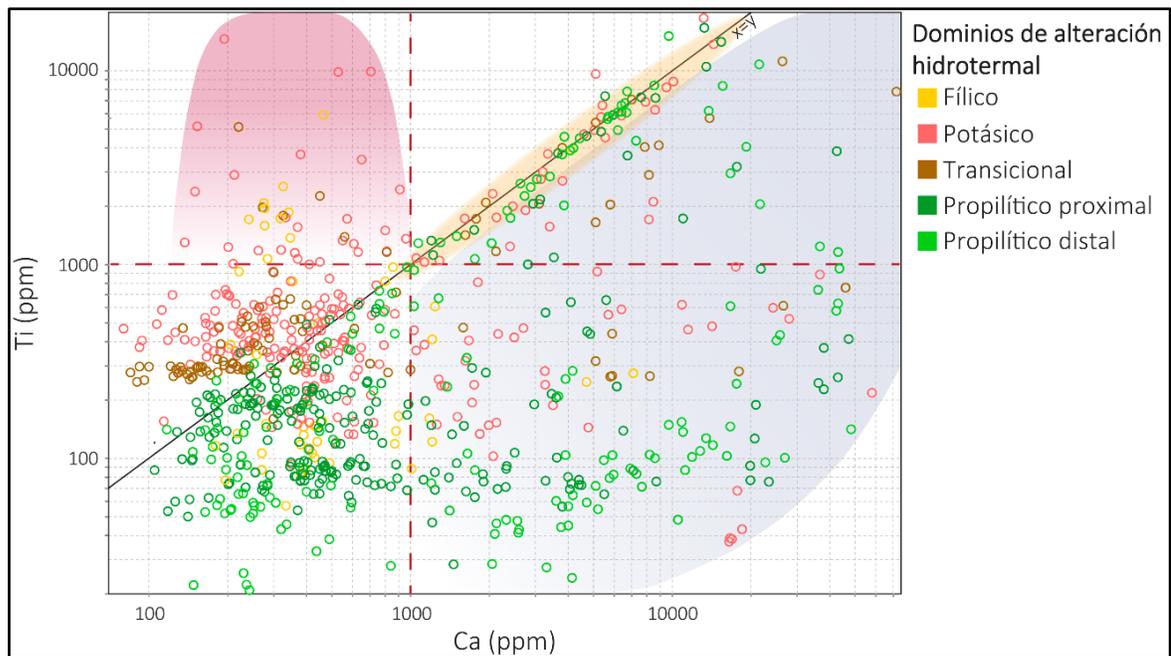


Figura 5.5. Diagrama de dispersión de Ti vs. Ca (ppm). Las líneas rojas segmentadas indican los umbrales de 1000 ppm para el Ti y el Ca, respectivamente. La línea negra representa la función identidad ($y=x$). El campo rojo agrupa el conjunto de datos cuya contaminación es atribuible a fases ricas en Ti pero no en Ca (ej. rutilo, biotita, ilmenita). El campo amarillo agrupa las cloritas cuya contaminación es atribuible a titanita. El campo grisáceo agrupa aquellas cloritas que pueden estar contaminadas por una fase rica en Ca, con o sin titanita.

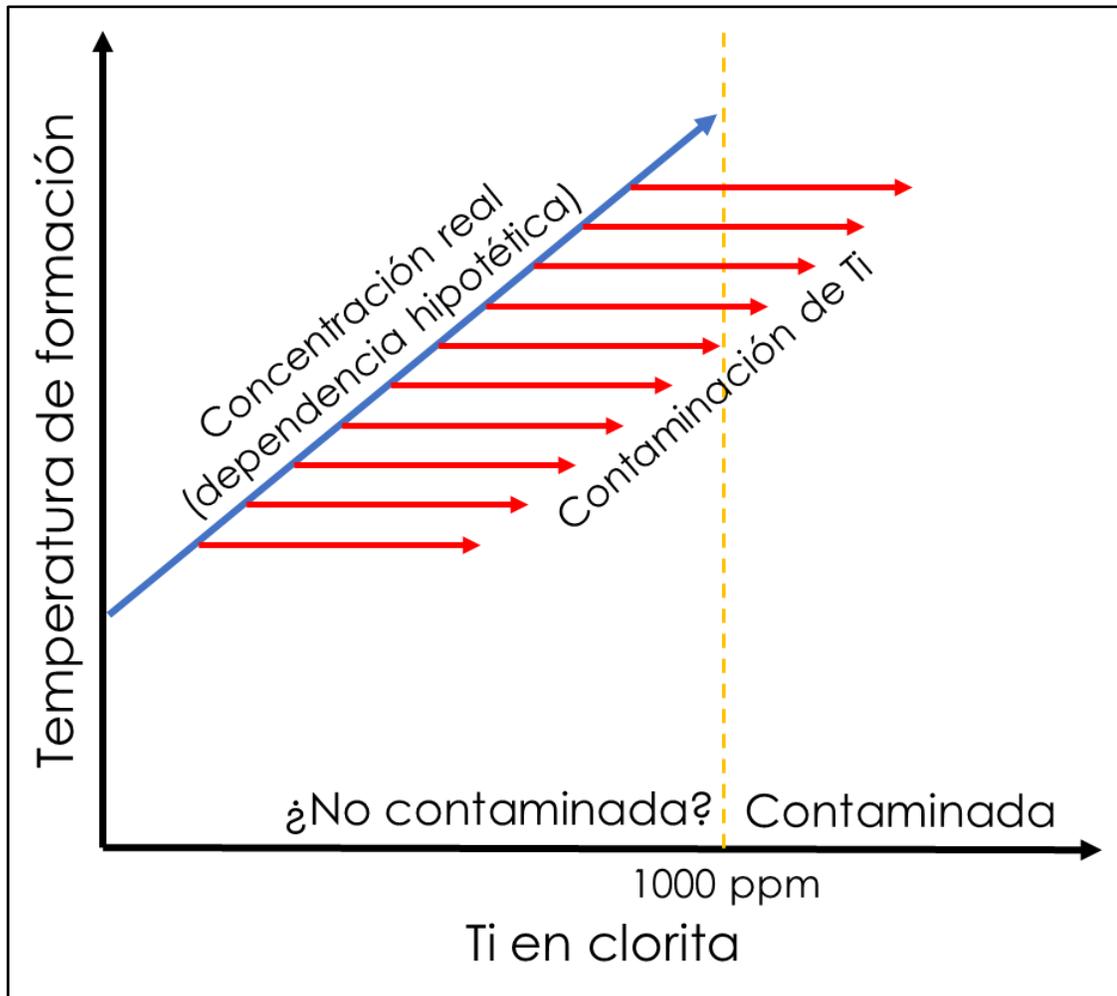


Figura 5.6. Representación hipotética del efecto de los límites composicionales como control de calidad. La línea azul representa la concentración real de Ti en un grupo de cloritas, que depende (hipotéticamente) de manera lineal con la temperatura de formación. La línea amarilla segmentada es un límite compositivo (ej. 1000 ppm) que discernirá entre una clorita contaminada de otra no contaminada. Las líneas rojas representan la concentración analizada del Ti, por el efecto de una contaminación homogénea e invariable.

5.4.2. Contaminación por Zr

El Zr, un elemento incompatible e inmóvil en fase acuosa (HFSE), constituye un elemento mayoritario en el circón ($ZrSiO_4$), pero también puede incorporarse en otros minerales en menores proporciones (ej. rutilo, Tomkins *et al.*, 2007).

Con el aumento de Zr se observó un *trend* de enriquecimiento en Y, U, Th, Hf y HREE, en el cual el Zr se mantiene siempre a mayores proporciones (*trend* 1, Figura 5.7). El Hf comparte un

comportamiento geoquímico muy similar con el Zr, atribuyéndose a la misma fuente de contaminación. Todos estos elementos se incorporan típicamente en el circón (Finch *et al.*, 2001) y podrían sugerir contaminación por este mineral. Para evaluar esta hipótesis, se han comparado las concentraciones de U y Th con las de Zr. Los análisis de las cloritas con 100 ppm de Zr contienen entre $\sim 0,5$ a > 1 ppm de U, y entre $\sim 0,1-0,3$ ppm de Th. Atribuir este *trend* a circón implica que contendría más de 5000 ppm U y entre 1000 y 3000 ppm Th, sin embargo, las concentraciones reportadas de U y Th en los circones de El Teniente (Maksaev *et al.*, 2004; Muñoz *et al.*, 2012) promedian menos de 400 y 300 ppm, respectivamente, un orden de magnitud menor. Lo anterior implica que la contaminación asociada a este *trend* no puede ser explicada por contaminación exclusiva de inclusiones de circón.

Por otro lado, se observó un segundo *trend* que comprende principalmente análisis del dominio propilítico proximal, y que está caracterizado por un evidente enriquecimiento conjunto de U, Nb y algunas REE (principalmente Ce, Pr, Eu, Dy y Er) junto con Zr, a concentraciones equiparables con las de Zr (*trend 2*, Figura 5.7). La linealidad $\sim 1:1$ de los elementos que conforman este *trend* es particularmente interesante, pero no ha sido atribuida a una fase mineral concreta. Interpretar su origen requerirá, en primer lugar, descartar la posibilidad de que resulte de errores analíticos (ej. interferencias).

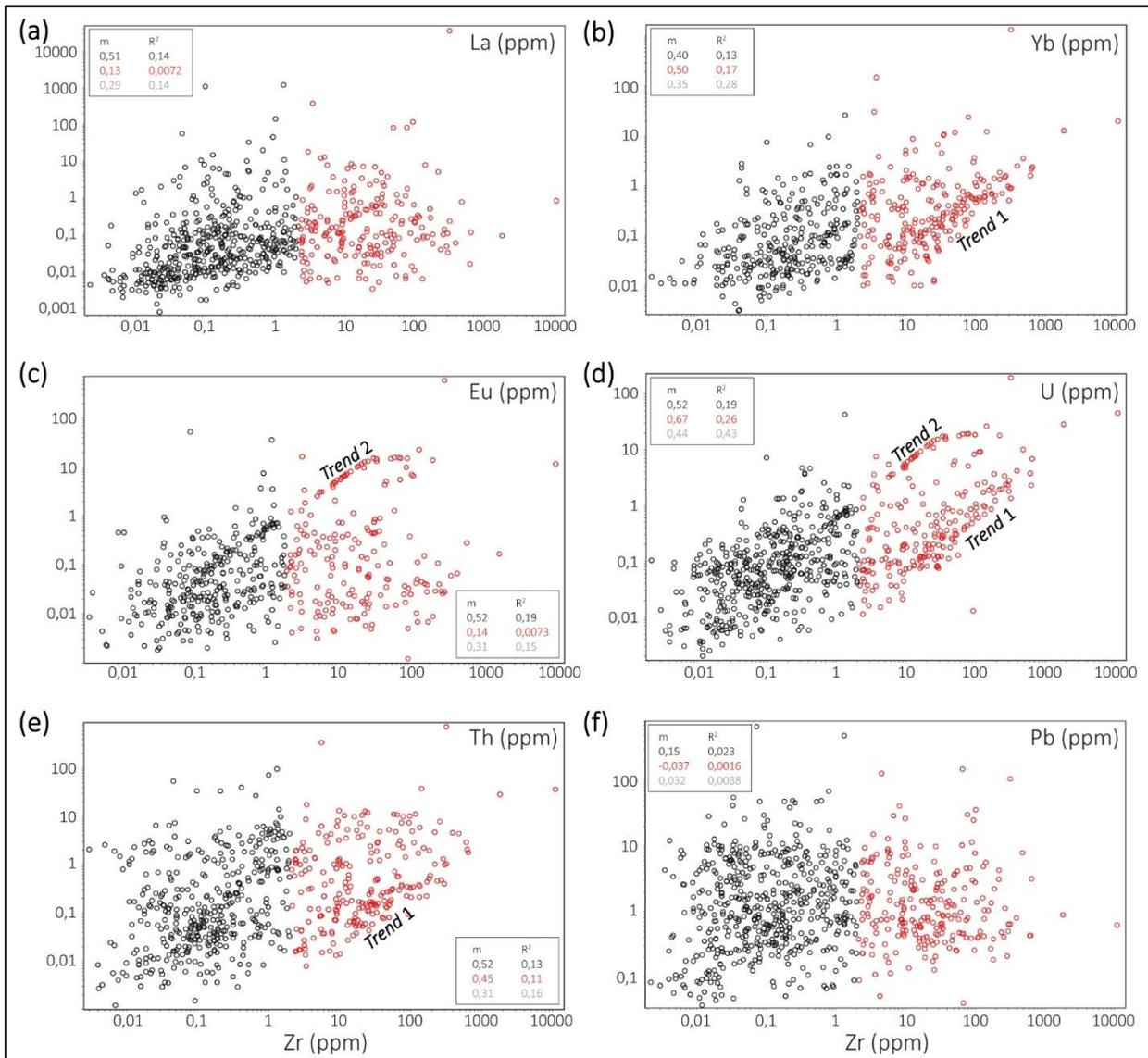


Figura 5.7. Diagramas de dispersión de La, Yb, Eu, U, Th, Pb (ppm) vs. Zr (ppm). En rojo se indican las concentraciones > 2 ppm Zr.

5.4.3. Ca, K y Na en análisis de cloritas del Adit 71

El Ca, K y Na son elementos mayoritarios en la corteza terrestre y se incorporan en una gran diversidad de silicatos (ej. anfíbol, piroxeno, epidota, turmalina, filosilicatos), fosfatos (apatito), carbonatos, entre otros minerales.

Con el aumento de estos elementos, se distinguieron cambios en los patrones de distribución diversos (Anexo 2). Sin embargo, solo fue posible reconocer la contaminación de titanita (Figura 5.5), y de turmalina, esta última evidenciada por enriquecimientos anómalos de B con Ca (Figura 5.8) y Na; el resto de los cambios, pese a sugerir contaminación, no fueron atribuibles a fases minerales concretas. Esto permite plantear distintas interpretaciones sobre las altas concentraciones de Ca, K y Na en las cloritas del Adit 71: 1) representan contaminación proveniente de la contribución de múltiples minerales; 2) representan contaminación por minerales de composición química compleja y variable (ej. filosilicatos); 3) corresponden a concentraciones genuinas en las cloritas (Fan *et al.*, 2021). Al menos, es posible desestimar a las fases primarias máficas precursoras (anfíbol, piroxeno) como fuente contaminante, ya que no poseen K, ni se observaron enriquecimientos en elementos altamente compatibles con estos minerales (Cr, Ni).

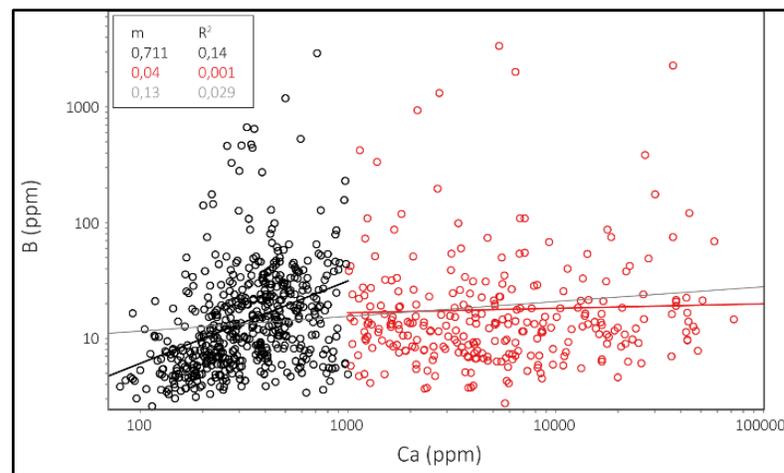


Figura 5.8. Diagrama de dispersión de Ca (ppm) vs. B (ppm). En rojo se indican las concentraciones > 1000 ppm Ca. Las rectas representan la regresión lineal de la subpoblación con < 1000 ppm (negro) y > 1000 ppm (rojo). La recta gris indica la regresión lineal de todo el conjunto de datos.

A diferencia del Ti y el Zr, la incorporación de cationes de elevado radio iónico como el Ca^{2+} , K^+ y Na^+ en los minerales del grupo de la clorita ha sido y sigue siendo un tema complejo de estudiar. Foster (1962) y Hillier & Velde (1991) plantean que la presencia de estos elementos indica más probablemente la formación de mezclas de clorita con micas y/o arcillas, o de carbonatos o

silicatos asociados. Aun así, se han documentado altos contenidos genuinos de Ca^{2+} , así como de Na^+ en las cloritas. El primer caso define la variedad franklinfurnaceita ($\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{Mn}^{2+}_3\text{Mn}^{3+}[\text{Zn}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$), un silicato de Zn con una estructura intermedia entre una clorita y una mica, resultado del reemplazo inusual de Zn^{2+} por Si^{4+} (Peacor *et al.*, 1988). En este mineral, el VICa^{2+} se ubica entre la capa 2:1 y la intercapa, lo que solo es posible en cloritas con estructura tipo IIa, con intercapa dioctaédrica, y si la sustitución sustancial de Al y/o Fe^{3+} ocurre en la capa tipo talco (Peacor *et al.*, 1988). La franklinfurnaceita fue descubierta en la mina Franklin (depósito de Zn) en Nueva Jersey (USA), posterior a su cierre (Jacobson, 2021), y recientemente se ha reportado en suelos contaminados y en estanques de relave de una mina de Pb-Zn en la provincia de Hunan, China (Li *et al.*, 2017). Por su parte, la incorporación genuina de sodio en las cloritas solo se ha documentado en la variedad glagolevita ($\text{NaMg}_6[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}][\text{OH},\text{O}]_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$), una clorita trioctaédrica en donde el VIINa^+ (coordinado por 3 grupos hidroxilos de la capa tipo brucita y 4 átomos de O en la capa tetraédrica) se ubica entre la capa 2:1 y la intercapa. Esta variedad se ha encontrado en rocas metasomatizadas del complejo alcalino-ultramáfico de Kovdor (Rusia) (Krivovichev *et al.*, 2004), en cromititas ricas en PGE del macizo Nizhny Tagil (Rusia) (Anikina *et al.*, 2001 in Morozova & Pushkarev, 2014), y en la kimberlita Benfontein (Sudáfrica) (Abersteiner *et al.*, 2019). Estos antecedentes indican que la incorporación genuina de Ca^{2+} y Na^+ en la clorita es más bien la excepción a la regla, siendo casos particulares y raros de la naturaleza. Para cada variedad, el tamaño correspondiente de los iones VICa^{2+} y VIINa^+ es de 1 y 1.12 Å, respectivamente (Shannon, 1976), lo que sugiere que la incorporación genuina de altas proporciones de K^+ (un ion de mayor radio iónico) es aún menos probable. Xiao *et al.* (2020) demostraron la disminución abrupta de CaO y Na_2O (análisis EMPA), desde cristales de hornblenda y piroxeno hacia cloritas reemplazándolos parcialmente, respaldando la idea de que estos elementos no se incorporan en la estructura de la clorita.

Aun con estos antecedentes, el problema surge del hecho de que las concentraciones de K, Ca y Na sobre los umbrales propuestos por Foster (1960) y/o Hillier & Velde (1991) se han documentado en proporciones significativas incluso en análisis EMPA. Por ejemplo, $\approx 62\%$ de un total de 327 análisis en cloritas del skarn Cu-Au-Fe Tonglushan (Zhang *et al.*, 2020) reportan

concentraciones $> 0.5\%$ de $K_2O+CaO+Na_2O$. Asimismo, 90 de los 755 análisis de las cloritas de El Teniente (Wilkinson *et al.*, 2020) cumplen esta misma condición, casi todos solo considerando la suma $CaO+K_2O$. Esto refleja la complejidad de esta problemática, que no ha sido resuelta utilizando los análisis LA-ICP-MS de las cloritas. Una discusión más detallada al respecto se encuentra disponible en el Anexo 2.

5.5. Conclusiones e implicancias de la contaminación mineral en análisis de cloritas

En este capítulo se estudió una población de análisis LA-ICP-MS “en bruto” (con contaminación mineral variable en grado y tipo) de cloritas, para realizar una contribución a esta problemática, evaluar los criterios composicionales propuestos por distintos autores como una herramienta de control de calidad, y para realizar una depuración eficiente de la base de datos en los capítulos siguientes.

Mediante diagramas de dispersión, se reconoció que el límite composicional de 1000 ppm de Ti en la clorita, utilizado por Xiao *et al.* (2020a), coincide con *clusters* de análisis atribuidos a contaminación de titanita y rutilo (u óxidos de Fe-Ti); la contaminación por ambos minerales está asociada a enriquecimientos de ciertos elementos HFSE. Se reconoció la contaminación por circón mediante vectores de contaminación Zr-Y-U-Th-HREE, siendo ésta una herramienta más útil respecto del límite composicional de 2 ppm utilizado por Xiao *et al.* (2020a). Los distintos *trends* observados y atribuidos a la contaminación mineral, constituyen una herramienta muy útil para la detección de la contaminación, y debería ser incorporada en la etapa de control de calidad de análisis LA-ICP-MS, ya que permiten no solo detectar la contaminación sino también identificar su influencia sobre el resto de las variables químicas. Definir con certeza dichos *trends* a vectores de contaminación, sin embargo, requiere descartar que su origen responda a controles cristalocímicos, e idealmente atribuirlos coherentemente a una fase mineral concreta.

La contaminación mineral en análisis de cloritas resulta de características inherentes a este mineral, así como a factores naturales y analíticos. La mayor parte de la contaminación por K se explica por la contribución de biotita (relictos de la cloritización parcial) y posiblemente por otros filosilicatos asociados con clorita; en estos casos, la contaminación resulta posiblemente por las relaciones texturales complejas entre estos filosilicatos, facilitada por su similitud estructural.

La incorporación en altas proporciones de Ca, K y Na en la clorita se asocia, al menos en parte, a contaminación mineral en los análisis LA-ICP-MS, aunque su origen y sus efectos sobre otras variables químicas no está bien definida. La incidencia de altas concentraciones de estos elementos en análisis EMPA demuestra la complejidad que representa el estudio de su incorporación en la clorita. La resolución de esta problemática requerirá el uso de técnicas analíticas de alta resolución (ej. microscopía electrónica de transmisión, TEM, o difracción de rayos X).

La importancia del estudio de la contaminación por Ti, Ca y Na, es que estos son elementos críticos en el uso de la clorita como herramienta de vectorización. Distintas razones elementales en la clorita, incluyendo Ti/Ca, Ti/Sr, entre otros, han sido definidas como indicadores de proximidad en distintos depósitos porfídicos. En este contexto, comprender la contaminación mineral y/o el significado de los datos analíticos en las cloritas, permitiría mejorar el uso de este mineral en la exploración.

Finalmente, para observar el efecto de la detección y reducción de la contaminación considerado en este trabajo, sobre el uso de indicadores de proximidad, se ha comparado la variación en la razón Ti/Ca con la distancia a la Brecha Braden en las cloritas del Adit 71, considerando 1) la totalidad de los datos y 2) un filtro simple basado en los resultados de este trabajo (Figura 5.9).

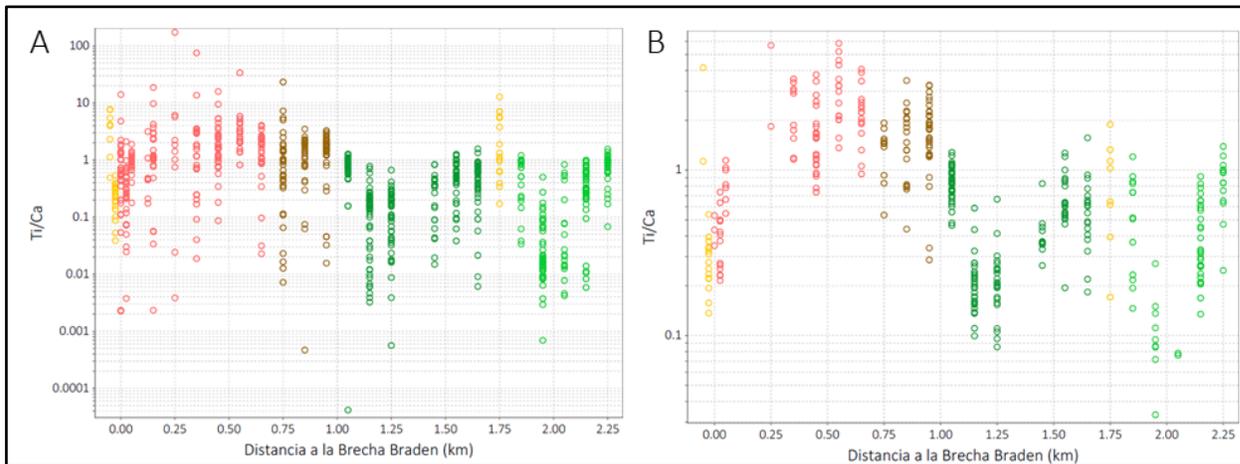


Figura 5.9. Ti/Ca en las cloritas del Adit 71 vs. distancia a la Brecha Braden. A. Antes del filtro (n= 854). B. Aplicando un filtro basado en criterios de < 1000 ppm Ti, Ca y Na, y < 4000 ppm K (n= 418). Amarillo: dominio filico. Rojo: dominio potásico. Marrón: dominio transicional. Verde oscuro: dominio propilítico proximal. Verde claro: dominio propilítico distal.

6. ETAPA PRE-MODELAMIENTO

En este capítulo se exponen los resultados de la etapa previa al modelamiento, que incluye lo siguiente:

- Adquisición de bases de datos.
- Exploración inicial.
- Depuración y tratamiento de datos.
- Análisis exploratorio de los datos (EDA).

6.1. Adquisición y elaboración inicial de las bases de datos

Actualmente, los únicos trabajos que han estudiado la química mineral de las cloritas en El Teniente corresponden a los realizados por Wilkinson *et al.* (2020) y Schulz (2020). Las bases de datos de Wilkinson *et al.* (2020) fueron extraídas del material suplementario asociado (disponible en <https://pubs.geoscienceworld.org/>). Los resultados de los análisis EMPA y LA-ICP-MS de las cloritas del Adit 71, así como registros texturales de las cloritas, entre otros, se obtuvieron de los anexos de Schulz (2020). Además, se incluyeron registros y observaciones microscópicas adicionales de las cloritas del Adit 71 (Claudio Schulz, comunicación personal).

Con la información obtenida, se elaboraron dos bases de datos para las cloritas del Adit 71 y dos para aquellas del trabajo de Wilkinson *et al.* (2020), una correspondiente a los análisis EMPA y la otra a los análisis LA-ICP-MS, resultando en un total de cuatro bases de datos. A cada una se le añadió toda la información complementaria asociada: litología hospedante, distancia al centro del depósito, entre otras. A cada base de datos EMPA, además, se agregaron los parámetros cristalquímicos recalculados con el software WinCcac (Yavuz *et al.*, 2015). Las características de las bases de datos elaboradas se detallan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Resumen de las bases de datos de análisis EMPA y LA-ICP-MS en cloritas de El Teniente.

	EMPA		LA-ICP-MS	
	Schulz (2020)	Wilkinson <i>et al.</i> (2020)	Schulz (2020)	Wilkinson <i>et al.</i> (2020)
N° de análisis	270	755	854	651
Variables químicas	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, MnO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, TiO ₂ , CaO, variables cristaloquímicas		Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, U, V, Y, Zn, Zr	
	Cr ₂ O ₃ , Cl		Sc, Rb, Nb, Cs, REE (La-Lu), Hf, Ta, Au, Tl, Th	
Otras variables continuas	<ul style="list-style-type: none"> • Distancia al centro del depósito • T de formación de clorita 		<ul style="list-style-type: none"> • Distancia al centro del depósito 	
Variables categóricas	<ul style="list-style-type: none"> • Litología hospedante • Ocurrencia • Textura • Color interferencia • Halo de mineralización • Zona de alteración hidrotermal 	<ul style="list-style-type: none"> • Litología hospedante 	<ul style="list-style-type: none"> • Litología hospedante • Ocurrencia • Textura • Color interferencia • Halo de mineralización • Zona de alteración hidrotermal 	<ul style="list-style-type: none"> • Litología hospedante

Las variables continuas corresponden principalmente a la composición de las cloritas determinadas mediante EMPA (% en peso) y LA-ICP-MS (ppm), así como a variables que derivan de ellas (ej. parámetros cristaloquímicos como el ^{IV}Al, razones y sumas elementales). Otra variable extraída directamente de las bases de datos es la temperatura de formación de las cloritas, obtenida mediante el modelo termodinámico de Walshe (1986) en el trabajo de Wilkinson *et al.* (2020). Schulz (2020) calculó esta variable mediante tres geotermómetros distintos de la clorita (Kranidiotis y MacLean 1987; Cathelineau, 1988; y Jowett, 1991) y considera que el de Jowett (1991) es preciso para las cloritas del Adit 71 ya que presentan un $X_{Fe} < 0,6$ (rango definido para este geotermómetro). En consecuencia, se ha escogido la temperatura de formación de este geotermómetro.

Las variables categóricas exclusivas del Adit 71 incluyen los dominios de alteración hidrotermal y el halo de mineralización sulfurada en el que se ubica cada clorita, y la caracterización microscópica de las cloritas (Schulz, 2020), que comprende los tipos de ocurrencia (relleno de vetillas, halo de vetillas, relleno de cavidades o diseminada), su textura (agregado masivo, cristal

individual o reemplazo pseudomórfico) y colores de interferencia (azul-violeta, marrón-anaranjado o verde-grisáceo).

La litología hospedante representa el tipo de roca en el que se encuentra cada clorita. En la base de datos de Wilkinson *et al.* (2020) corresponde a la clasificación litológica realizada por estos autores, que incluye andesitas, basaltos, brechas, dacitas, dioritas, doleritas, granodioritas, monzonitas y tonalitas. En el Adit 71, esta variable está definida por las unidades litológicas definidas por Carvajal (2014).

6.2. Preparación, depuración y tratamiento de las bases de datos

6.2.1. Equivalencias espaciales

Durante la exploración inicial, se reconoció que la ubicación de las muestras en ambas bases de datos difiere en su sistema de georreferenciación (sistema UTM vs. coordenadas referenciales internos de la mina El Teniente). Al respecto, se realizó una conversión utilizando herramientas de ArcGIS, procurando disminuir al máximo el error. De esta manera, la ubicación de todas las muestras se ha expresado en el sistema de coordenadas UTM.

El centro del depósito en el trabajo de Schulz (2020) se ubica en las cercanías de la intersección entre la Brecha Braden y el Adit 71, y difiere del centro definido en el trabajo de Wilkinson *et al.* (2020), aunque en ambos casos se encuentra dentro de la Brecha Braden. Para construir un modelo de vectorización cuantitativo utilizando ambas bases de datos, fue necesario establecer un centro en común y recalcular las distancias para cada muestra. Dado que las coordenadas exactas del centro no están explicitadas en el trabajo de Wilkinson *et al.* (2020), se determinaron mediante trilateración. Esta aproximación se abordó como un problema de optimización en el lenguaje de programación *Python*, utilizando el error cuadrático medio como función de error. El centro del depósito calculado se ubica en las coordenadas 375460,5 m E / 6227947,8 m N, con un

error absoluto máximo de 4.08 m (gráfico de validación en Anexo 3). Finalmente, se calcularon las distancias de las cloritas del Adit 71 al centro definido por Wilkinson *et al.* (2020).

6.2.2. Depuración

La etapa de depuración en este trabajo consistió en la detección y reducción de observaciones anómalas y sugerentes de contaminación mineral (ver Capítulo 5)

Para la base de datos EMPA de las cloritas del Adit 71 (Schulz, 2020), se descartaron los análisis con concentraciones $> 0,14\%$ CaO y/o $> 0,24\%$ K₂O (umbrales equivalentes a 0,1% Ca y 0,2% K). Adicionalmente, los análisis sugerentes de contaminación por titanita (enriquecimiento conjunto de Ca y Ti) y fases ricas en Na (representados por anomalías positivas a escala de muestra) fueron excluidas. Durante la búsqueda, se observaron *trends* de enriquecimiento entre K y Ti, casi exclusivamente pertenecientes al dominio potásico, pero se descartaron solo aquellos que constituían *outliers* a escala de muestra visualizados en *boxplots*. La base de datos depurada contiene 242 observaciones.

En el filtro de la base de datos LA-ICP-MS de las cloritas del Adit 71 (n= 854) se consideró la detección de *outliers* multivariadas, las observaciones documentadas por Schulz (2020), y el análisis de contaminación previamente expuesto (Capítulo 5). Los *outliers* se detectaron utilizando la herramienta “*tukey outliers (logged)*” en el *software* ioGAS, la cual permite reconocer y visualizar en *boxplots* aquellos análisis con múltiples anomalías geoquímicas. Luego, se descartaron aquellos análisis sugerentes de contaminación, y se aplicaron los siguientes criterios de filtro: < 1000 ppm de Ti, Ca y/o Na, y < 3000 ppm de K. Los análisis > 2 ppm de Zr no se han eliminado, y en su lugar se descartaron los elementos relacionados con dicha contaminación (Zr, REE, Y, Hf, Th, U). Análogamente, se ha eliminado el K, Ba, Rb, Tl, y Cs para reducir los efectos de contaminación por biotita. La base de datos resultante contiene 379 observaciones.

Los análisis de química mineral reportados en el trabajo Wilkinson *et al.* (2020) cumplen con los criterios de control de calidad de acuerdo con estos autores. Esta base de datos solo se filtró para el análisis exploratorio (EDA) y los modelos de regresión, identificando aquellas observaciones altamente anómalas y/o con una señal evidente de contaminación, equivalente a 36 análisis.

6.2.3. Imputación de valores ausentes (*missing values*)

Eliminar los valores ausentes en las bases de datos es un requerimiento para trabajar con los algoritmos CART y RF. Todas las bases de datos presentan valores < LD (Límite de Detección) para uno o más elementos, los cuales se detallan en las Tablas 6.2 y 6.3.

Tabla 6.2. % de concentraciones < LD en los análisis EMPA de las cloritas en El Teniente.

Elemento	% < LD		
	Base unificada (n = 997)	Schulz (2020) (n= 242)	Wilkinson <i>et al.</i> (2020) (n= 755)
TiO ₂	29,5	24,8	31
CaO	2,4	2,5	2,4
Na ₂ O	40,2	26,9	44,5
K ₂ O	34,3	15,3	40,4

Se han planteado diversas metodologías para imputar las concentraciones reportadas por debajo del LD, que incluyen la asignación de un valor fijo (ya sea 0 o una proporción del LD), y el uso de herramientas estadísticas y computacionales (ej. Martín-Fernández & Thió-Henestroza, 2006; Hron *et al.*, 2010; Martín-Fernández *et al.*, 2012; Palarea-Albaladejo & Martín-Fernández, 2013; Templ, 2021; Lubbe *et al.*, 2021). Sin embargo, debido a que no se disponen de todos los LD de los análisis en las cloritas, se ha asignado el valor “0” a todas las concentraciones < LD; esto traerá una desventaja para trabajar con transformaciones logarítmicas y para calcular razones elementales. Adicionalmente, no será considerado en los modelos cualquier elemento que se encuentre bajo sus límites de detección para > 30% de las observaciones (Nb, Mo, Sn, Sb). Esta medida estricta está fundamentada en la influencia que tiene la alta proporción de valores iguales a cero sobre la distribución de los elementos y, por consiguiente, sobre los modelos.

Tabla 6.3. % de concentraciones < LD en los análisis LA-ICP-MS de las cloritas en El Teniente.

Elemento	% < LD		
	Base unificada (n = 1030)	Schulz (2020) (n= 379)	Wilkinson <i>et al.</i> (2020) (n= 651)
Mo	68,1	28.8	90,9
Sb	59,3	68.3	54,1
U	57,4	16.6	81,1
Cr	41,2	11.9	58,2
Sn	38,6	49.6	32,3
B	35,1	0	55,6
Ga	23,2	0	36,7
Ca	11,5	6.9	14,1
Na	9,1	0	14,4
As	9	3.2	12,4
Li	6,4	0	10,1
Co	5,8	0	9,2
Ni	5,7	0	9,1
Pb	3,2	0.3	4,9
Cu	1,5	0	2,3
Ti	0,9	0	1,4
Sr	0,5	0	0,8
V	0,2	0	0,3
Zn	0,1	0	0,2

6.3. Análisis exploratorio de datos (EDA)

6.3.1. Distribución espacial de las muestras

En el trabajo de Wilkinson *et al.* (2020), las cloritas fueron analizadas de 135 muestras de roca tomada de afloramientos y sondajes, abarcando litologías diversas (principalmente brechas y rocas ígneas máficas a félsicas). Estas rocas se distribuyen de forma preferencialmente norte-sur, y la separación entre ellas es muy variable (Figura 6.1a), abarcando distancias al centro del depósito desde cerca de 1 km hasta 6.6 km. La distribución de sus alturas (\approx 1300 a $>$ 3500 m s. n. m.) varía tanto por la topografía como por la profundidad de los sondajes (Figura 6.1b). Es necesario mencionar que para muestras de roca de un mismo sondaje se reporta la misma distancia al centro del depósito, a pesar de encontrarse a profundidades distintas. Por otro lado,

las cloritas del Adit 71 provienen solo de 28 muestras recolectadas en un túnel horizontal (≈ 2042 m s. n. m.) con un espaciamiento de ≈ 100 m a lo largo de $\approx 2,25$ km, y su litología es bastante uniforme. Estas se ubican entre 0,6 a 2,8 km del centro del depósito, definiendo una línea de dirección ENE-WSW (Figura 6.1a).

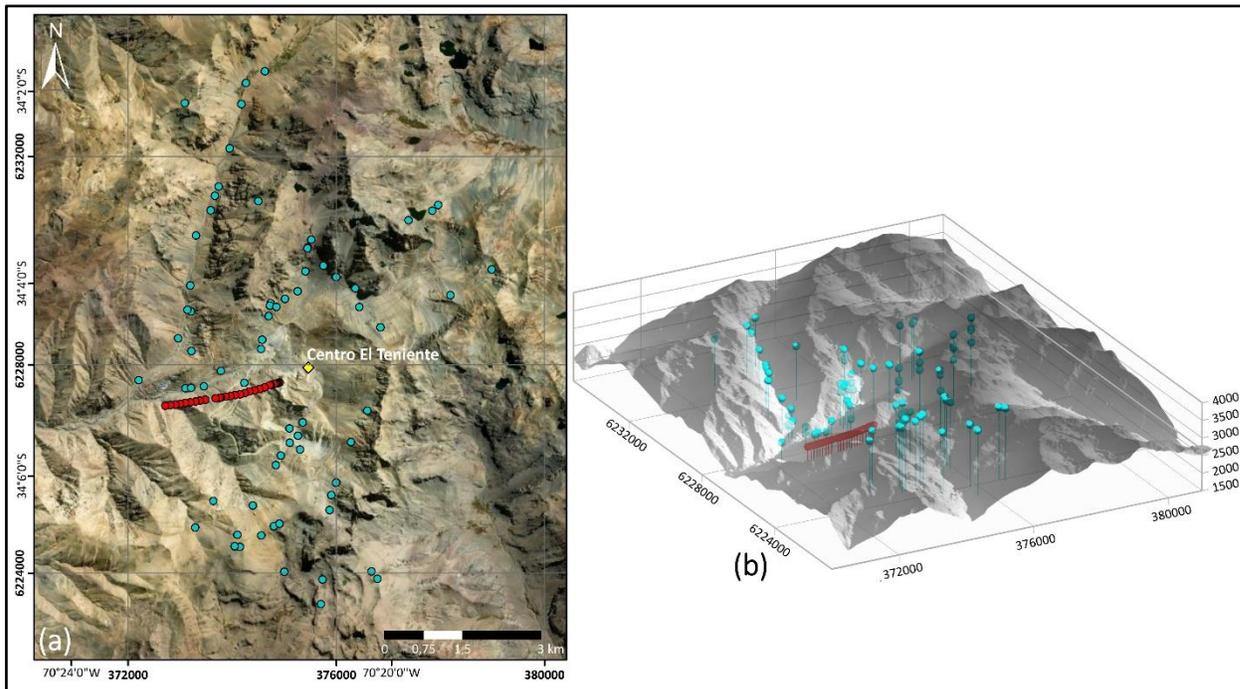


Figura 6.1. Distribución horizontal (a) y tridimensional (b) de los análisis en cloritas en El Teniente. Círculos rojos Schulz (2020); círculos celestes: Wilkinson *et al.* (2020).

6.3.2. Variables categóricas

El conjunto de variables categóricas consideradas relacionadas a las cloritas del Adit 71 se detallan en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Frecuencia de variables categóricas en las cloritas analizadas en El Teniente.

Autor	Variable categórica	Frecuencia EMPA/LA-ICP-MS	Variable categórica	Frecuencia EMPA/LA-ICP-MS
Schulz (2020)	Color de interferencia:		Halo de mineralización:	
	Azul-violeta	83 / 100	Halo de mena	24 / 26
	Marrón-anaranjado	71 / 157	Halo periférico	126 / 207
	Verde-grisáceo	88 / 96	Halo pirítico	83 / 127
	Sin información	0 / 26	Zona interna rica en pirita	9 / 19
	Ocurrencia:		Alteración hidrotermal:	
	Cavidad	22 / 39	Fílica	20 / 26
	Cúmulos	92 / 103	Potásica	73 / 90
	Diseminado	60 / 47	Propilítica distal	62 / 67
	Halo	30 / 30	Propilítica proximal	53 / 133
	Vetilla	38 / 58	Transición	34 / 63
	Sin información	0 / 102		
Textura:		Litología hospedante:		
Agregado masivo	162 / 191	CMET	34 / 45	
Cristal individual	32 / 37	D-Cpx	100 / 146	
Pseudomórfico	48 / 49	MD	11 / 11	
Sin información	0 / 102	QD-T-(Cpx)	88 / 158	
		Brecha Braden	9 / 19	
Wilkinson et al. (2020)	Litología hospedante:			
	Brecha	31 / 35	Monzonita	14 / 11
	Dolerita	5 / 4	Tonalita	8 / 5
	Basalto	31 / 31	Dacita	27 / 40
	Andesita	300 / 306	Granodiorita	72 / 44
	Diorita	123 / 166	Otros/Sin Información	144 / 9

6.3.3. Variables geoquímicas

6.3.3.1. Estadística univariable

Los estadísticos descriptivos de los elementos seleccionados en las cloritas de El Teniente se sintetizan en la Tabla 6.5. La composición mayoritaria de las cloritas está representada por el SiO₂, Al₂O₃, FeO y MgO, y la minoritaria por el MnO el resto se encuentra generalmente en concentraciones trazas.

Tabla 6.5. Estadísticos descriptivos de la composición química de las cloritas de El Teniente (n = 1030). Concentraciones de elementos ppm (LA-ICP-MS) y de óxidos en % en peso (EMPA). Datos unificados de Schulz (2020) y Wilkinson *et al.* (2020).

Elemento	Mínimo	Máximo	Media	Mediana	Desviación estándar (σ)
Li	12,6	376	59,0	53,8	28,5
B	2,59	176	14,8	10,7	14,5
Na	4,13	1113	113	59,8	143
Ca	80,0	18722	1124	496	1604
Sc*	1,28	89,0	11,80	7,37	12,66
Ti	6,20	920	172	95,1	164
V	11,8	627	227	211	100
Cr	0,95	1329	65,7	15,6	161
Mn	509	36800	4799	4350	2799
Co	0,83	225	80,0	82,3	50,0
Ni	1,06	720	105	89,6	73,2
Cu	0,37	3064	146	14,8	367
Zn	18,2	4562	831	727	552
Ga	17,2	233	51,2	48,7	14,7
As	0,18	83,01	4,58	2,66	6,40
Sr	0,08	179	8,23	3,43	13,4
Pb	0,04	49,1	1,98	0,84	3,69
MnO	0,05	3,29	0,63	0,54	0,39
MgO	5,26	31,5	18,7	19,0	2,93
FeO _t	1,11	38,3	19,9	19,7	3,85
Al ₂ O ₃	13,8	29,4	19,6	19,7	1,80
SiO ₂	23,0	33,6	27,7	27,5	1,67

*Elemento no analizado en Wilkinson *et al.* (2020).

En relación con los elementos mayoritarios, el Al₂O₃, FeO y MgO comparten una abundancia bastante similar en promedio, así como una distribución normal o aparentemente normal (Figura 6.2). El SiO₂, por otro lado, presenta mayores concentraciones y su distribución permite distinguir dos poblaciones, siendo la primera la que alberga la mayor densidad de observaciones (Figura 6.2). La variabilidad entre los distintos elementos también difiere y es notablemente mayor para el FeO y el MgO, respecto del SiO₂ y el Al₂O₃ (Figura 6.3).

El MnO también exhibe una distribución aparentemente log-normal en los análisis EMPA y LA-ICP-MS, y en este último parecen definirse dos poblaciones superpuestas (Figura 6.4). Esta diferencia, no observada en los análisis EMPA, se atribuye a las diferencias en la sensibilidad de ambas técnicas.

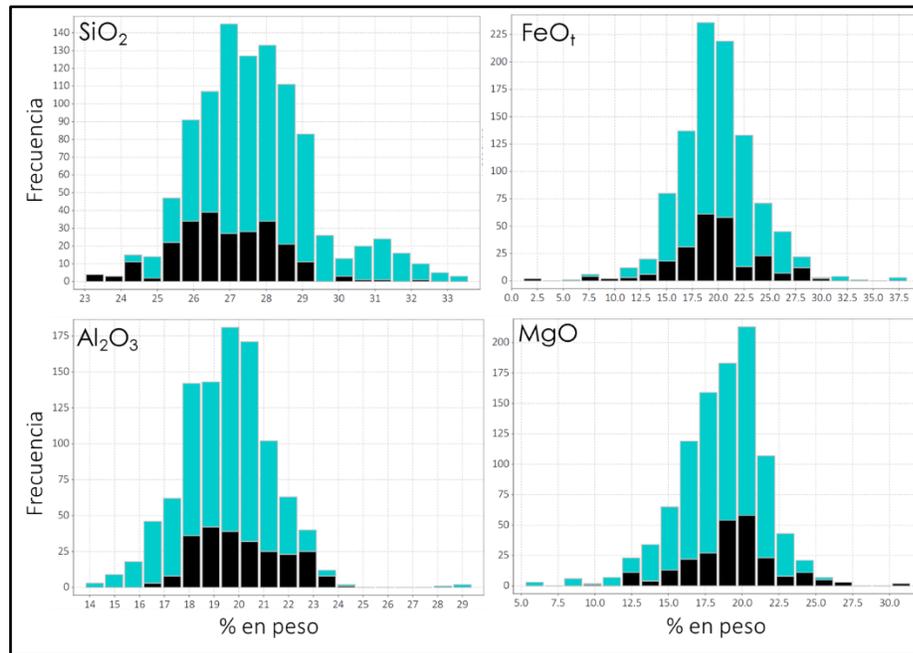


Figura 6.2. Histogramas de la composición de elementos mayoritarios de las cloritas de El Teniente (análisis EMPA). Concentraciones en % en peso. Negro: Schulz (2020); celeste: Wilkinson *et al.* (2020).

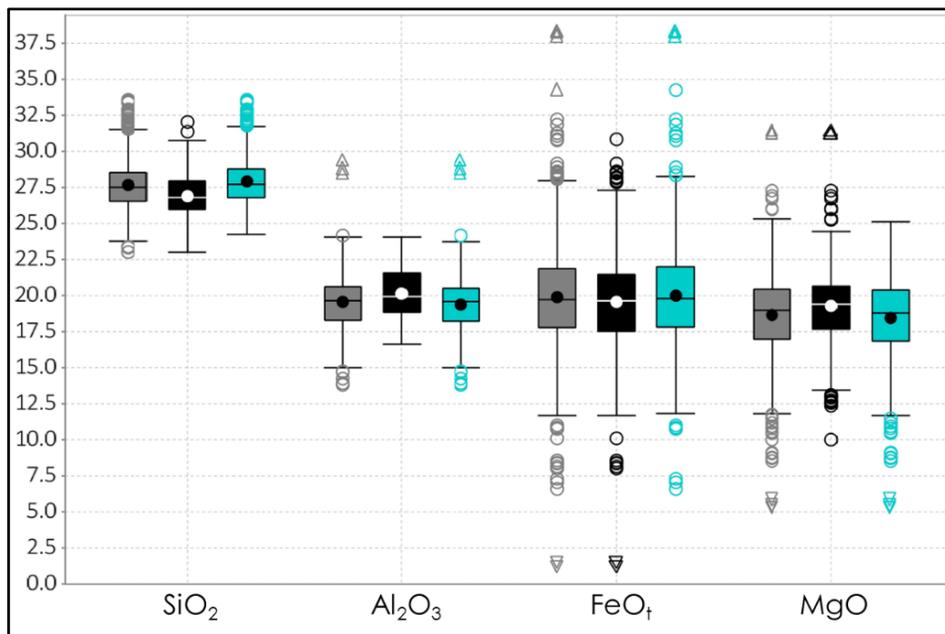


Figura 6.3. *Boxplots* de la composición de elementos mayoritarios de las cloritas de El Teniente (análisis EMPA). Concentraciones en % en peso. Negro: Schulz (2020); celeste: Wilkinson *et al.* (2020); gris: datos unificados. En cada *boxplot*, el promedio y la mediana están representados por un círculo y una línea recta, respectivamente.

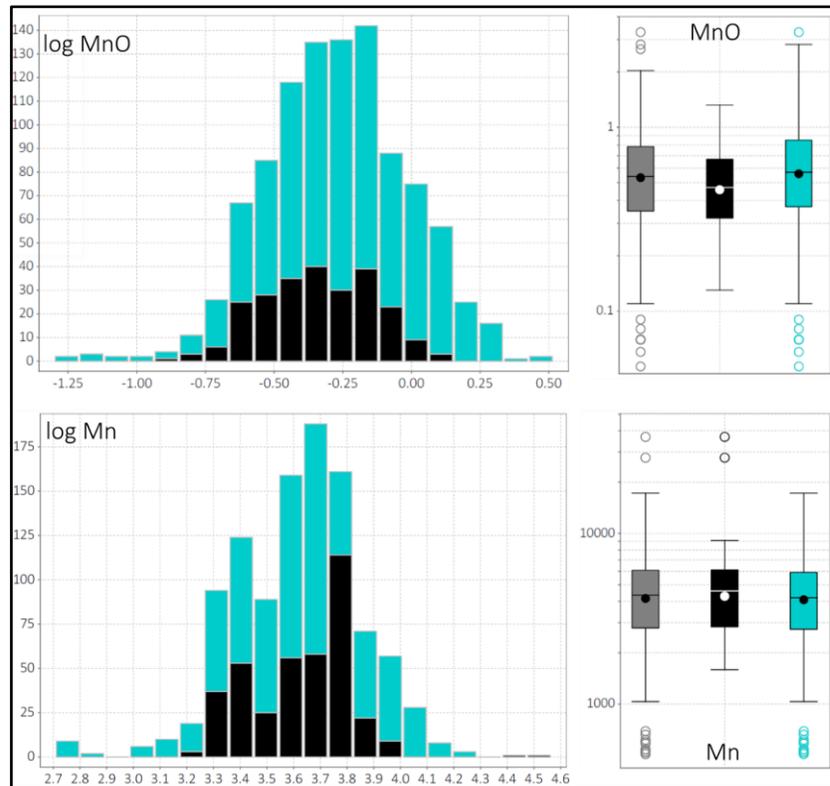


Figura 6.4. Histograma y boxplots del Mn en las cloritas de El Teniente. Arriba: Concentraciones de los análisis EMPA (% en peso). Abajo: Concentraciones de los análisis LA-ICP-MS (ppm). Negro: Schulz (2020); celeste: Wilkinson *et al.* (2020); gris: datos unificados.

Las concentraciones de los elementos trazas varían significativamente en diferentes órdenes de magnitud (Figura 6.5). En promedio, los más abundantes son el Zn y el Ca. Algunos elementos como el As y el Sr presentan una distribución tipo log-normal, mientras que la mayoría muestra patrones sesgados incluso a escala logarítmica. También es común encontrar más de una población en casos como el del Ti y el Cu (Histogramas en Anexo 4).

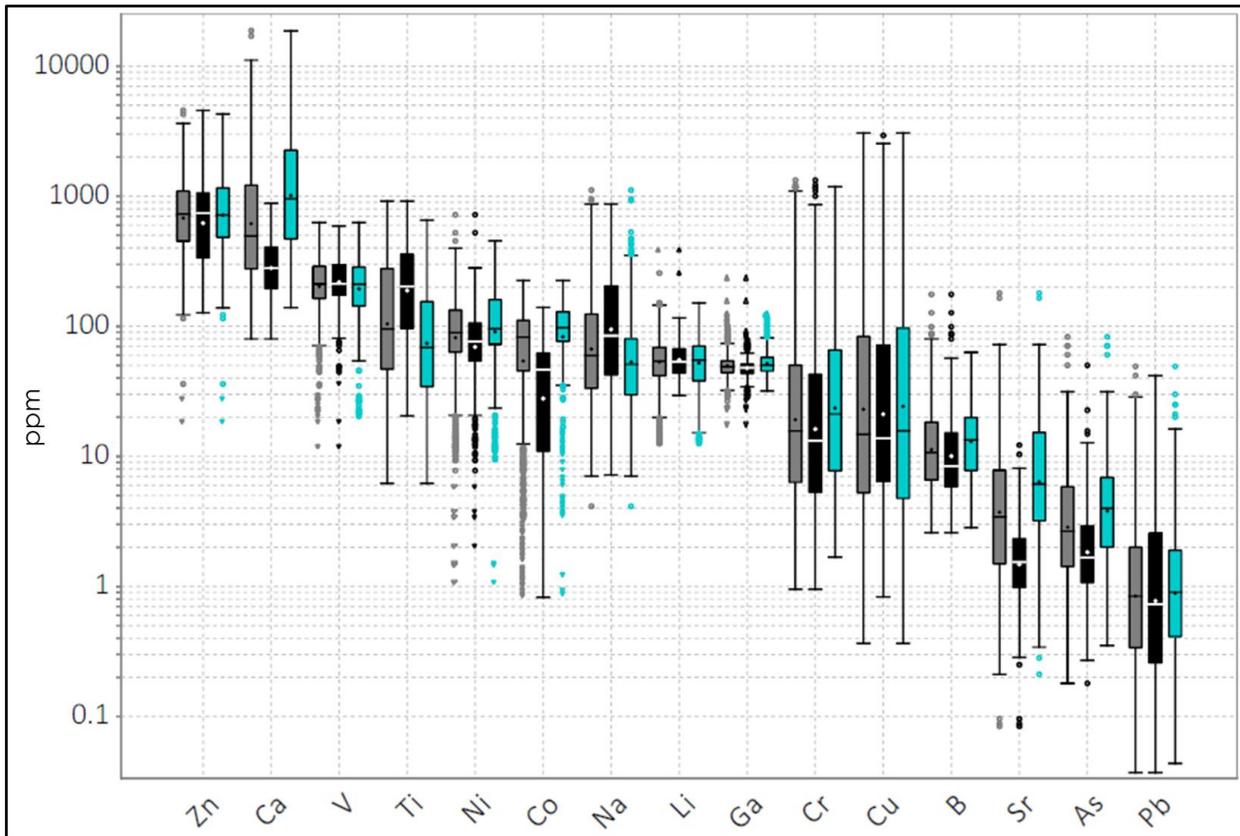


Figura 6.5. **Boxplots de elementos traza en las cloritas de El Teniente.** Negro: Schulz (2020); celeste: Wilkinson *et al.* (2020); gris: datos unificados.

6.3.3.2. Matriz de correlación de Pearson

Las relaciones multivariadas entre distintos elementos químicos en las cloritas se obtuvieron a partir de la matriz de correlación de Pearson (Anexo 4). En los elementos mayoritarios, es característica la fuerte correlación negativa entre el FeO_t y el MgO ($R = -0,91$). Otras correlaciones negativas incluyen el FeO total con el SiO_2 ($R = -0,51$), y SiO_2 con el Al_2O_3 ($R = -0,54$). Para los análisis LA-ICP-MS, se observaron correlaciones positivas a escala logarítmica en el Ca con el Sr, ($R = 0,80$), en el Mn con el Zn ($R = 0,73$) y en el Ca con el Co ($R = 0,51$), mientras que las negativas incluyen al Ti con el Sr ($R = -0,56$), con el Co ($R = -0,55$) y con el Ca ($-0,52$).

7. RESULTADOS

En este capítulo se exponen los resultados de las relaciones encontradas entre la composición química de las cloritas de El Teniente con 1) su color de interferencia; 2) el halo de mineralización sulfurada en el que se encuentran; 3) la litología hospedante; y 4) su potencial como herramienta de vectorización cuantitativa. Cada subcapítulo inicia con un análisis preliminar, seguido de los resultados del modelo de clasificación. Todos los modelos en este trabajo fueron realizados en el lenguaje de programación *Python*, utilizando la librería gratuita *Scikit-Learn*. Asimismo, cada problema de clasificación fue abordado con el algoritmo CART (*DecisionTreeClassifier*), seleccionando el *StratifiedShuffleSplit* como iterador de validación cruzada, y los valores óptimos de los hiperparámetros se buscaron mediante la herramienta *GridSearchCV*. Para facilitar la comprensión de los modelos, en la Tabla 7.1 se indican algunos hiperparámetros de los árboles de decisión y su respectiva definición, de los cuales solo los más importantes fueron optimizados. En la Figura 7.1 se representa el esquema general de un árbol de decisión, indicando los tipos de nodos y el concepto de profundidad.

Tabla 7.1. Hiperparámetros más importantes en un árbol de decisión. Descripciones más detalladas de estos se encuentran en Scikit Learn (Pedregosa *et al.*, 2011).

Hiperparámetro	Descripción
<i>Criterion</i>	Es la métrica que se utilizará para evaluar la calidad de la división. El criterio predeterminado en árboles de regresión es el <i>Mean Squared Error</i> (MSE), mientras que en árboles de clasificación es el criterio de Gini.
<i>Max_depth</i>	Es la profundidad máxima permitida para el árbol.
<i>Mean_samples_split</i> (δ)	Es el número mínimo de observaciones requeridas para que se divida un nodo intermedio.
<i>Min_samples_leaf</i>	Es el número mínimo de observaciones requeridas para estar en un nodo hoja.
<i>Max_features</i>	Es el número de variables predictoras que considera el árbol al buscar la mejor división.
<i>Max_leaf_nodes</i>	Es el número máximo de nodos permitidos para el árbol.
<i>Min_impurity_decrease</i> (q)	Es el mínimo descenso en el error requerido para que un nodo se divida.
<i>Class_weight</i>	Es un hiperparámetro exclusivo de problemas de clasificación. Asigna peso a las distintas clases; resulta útil cuando una clase es más importante que otras.

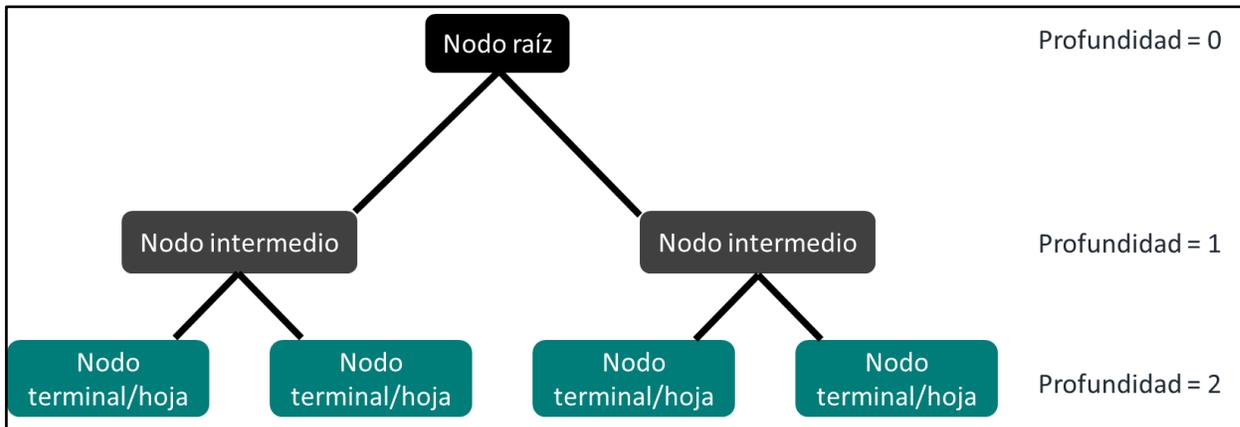


Figura 7.1. Esquema general de un árbol de decisión de profundidad 2.

Para cada modelo de clasificación, se presentará la curva de aprendizaje (*learning curve*), una curva de validación (*validation curve*), la matriz de confusión (*confusión matrix*), así como las métricas de evaluación del conjunto de prueba y de todo el conjunto. La curva de aprendizaje muestra la evolución en el rendimiento del modelo con el aumento del número de observaciones en el conjunto de entrenamiento, y permite obtener una idea general de si la cantidad de observaciones disponibles es suficiente. La curva de validación, en tanto, muestra la evolución del rendimiento en relación con distintos valores de un hiperparámetro específico, los que permite decidir visualmente su valor óptimo, evitando el sobreajuste.

7.1. Color de interferencia

7.1.1. Análisis preliminar

7.1.1.1. Antecedentes

Schulz (2020) agrupó las cloritas del Adit 71 según tres colores de interferencia fácilmente diferenciables al microscopio óptico: verde grisáceo, que incluyen grises claros, pardos grisáceos y verdes; azul-violeta, que incluye el característico color azul “Berlín” y otros tonos azules con variaciones hacia tonos negruzcos; y marrón-anaranjado. Estos colores muestran una cierta relación con respecto a la distancia a la Brecha Braden (Figura 7.2). El verde-grisáceo predomina

en los primeros 800 m coincidiendo con el dominio potásico, y puntualmente en el dominio fílico. Hacia la zona transicional, el color de las cloritas grada a un azul “Berlín”, mientras que hacia la zona distal el color azul no tiene tintes violetas y varía más bien a colores negruzcos (Schulz, 2020). Las cloritas marrón-anaranjado, en tanto, aparecen en el dominio propilítico proximal entre los 900 m y 1500 m desde la Brecha Braden, y luego en el dominio propilítico distal entre los 1800 m y 2300 m.

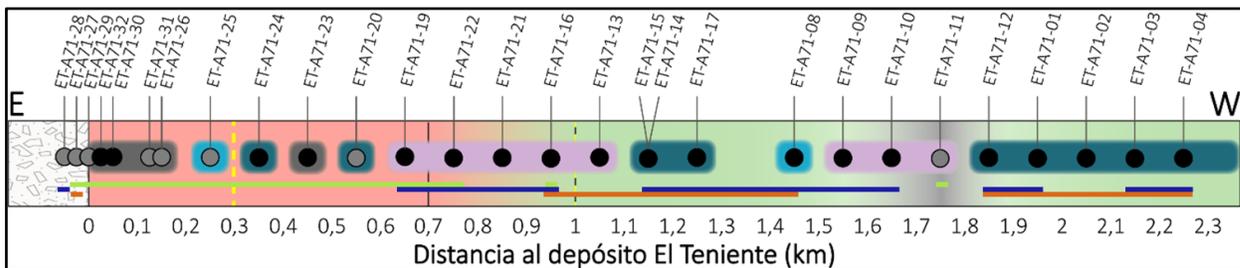


Figura 7.2. Presencia de las tres tonalidades en las cloritas del Adit 71 respecto de la distancia a la Brecha Braden. Basado en las observaciones de Schulz (2020). Las rectas de color azul, naranja y verde indican la presencia de cloritas de color azul-violeta, marrón-anaranjado y verde-grisáceo, respectivamente. Se indican, además, los dominios de alteración, los halos de mineralización sulfurada, la litología y las muestras del Adit 71, de acuerdo con la Figura 4.2.

Schulz (2020) reconoció diferencias químicas entre los colores descritos y las relacionó con distintos eventos hidrotermales: las cloritas azul-violeta están enriquecidas en Fe, Li, Co, Na, Ga y empobrecidas en Mg, Ti y Ni, mientras que las marrón-anaranjado contienen las mayores concentraciones de Mn y Zn; estos dos colores fueron asociados a los eventos hidrotermales de pH más neutro (potásico y propilítico). Las cloritas verde-grisáceo, en tanto, contienen elevados contenidos de Al, Ni, Ti, Mg y bajos de Si, Fe, Mn, Zn, Co y Ga, y este autor las asocia a eventos hidrotermales ácidos (fílicos) tardíos y sobreimpuestos a los preexistentes.

7.1.1.2. Exploración de variables

La variación de los colores de interferencia es mejor representada con el Mg y el Fe tanto en los análisis EMPA como en los LA-ICP-MS, y es similar a las observaciones de Nieto (1983). En resumen, los colores verdosos a grises caracterizan bajas concentraciones de Fe; los violetas a azules presentan las mayores concentraciones de Fe, mientras que las tonalidades marrones

representan composiciones intermedias o transicionales entre ambos. En términos cristaloquímicos, el Fe se encuentra considerablemente enriquecido en las cloritas azul-violeta (1,53-2,85 apfu) respecto de aquellas verde-grisáceas (0,09-2,15 apfu), mientras que las cloritas marrón-anaranjado definen una zona de transición intermedia (1,24-2,19 apfu) (Figura 7.3). Considerando la correlación altamente negativa entre el Fe y el Mg, la relación entre el color de interferencia con la química de las cloritas es igualmente observada con el Mg y con la razón Fe/Mg. Según Albee (1962), el color de interferencia anómalo azul-violeta en las cloritas se presenta a razones $(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Cr})/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Mg}) > 0,52$, mientras que el color marrón se presenta bajo este umbral; el cambio óptico de la clorita ocurre cuando dicha razón toma el valor de 0,52, donde se observan isótropas al microscopio. En las cloritas del Adit 71, este umbral composicional no distingue dichos colores de interferencia, y si bien aquellas cloritas azul-violeta presentan razones $(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Cr})/(\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Mg}) > 0,52$ y hasta 0,8 (siendo casi exclusivas de este color desde los 0,65), la mayor parte de las cloritas marrón-anaranjado también presentan razones iguales o superiores a 0,52 (Figura 7.3).

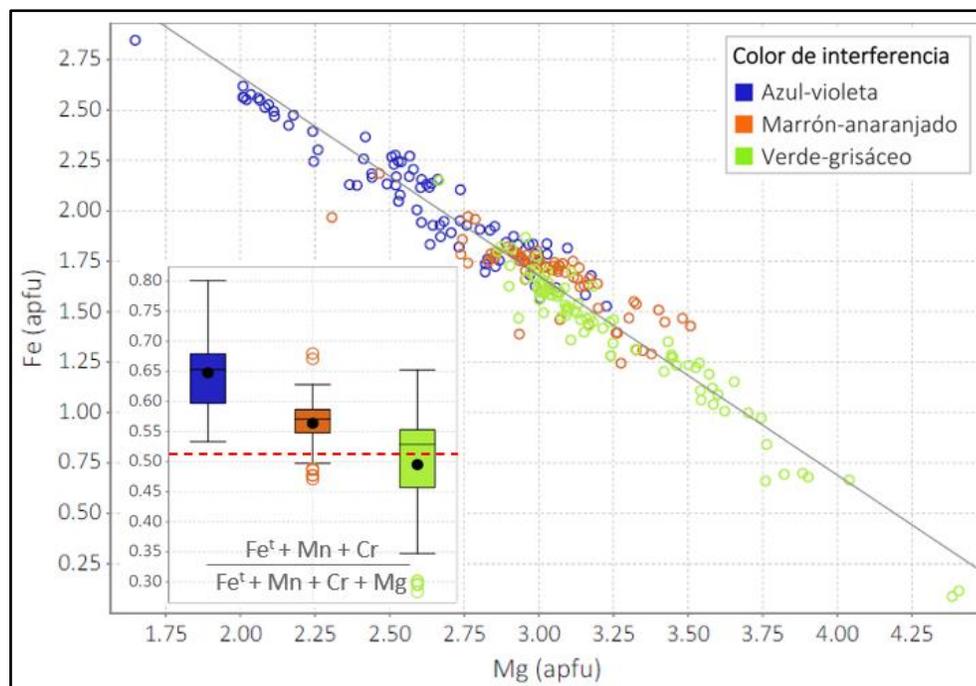


Figura 7.3. Diagrama de dispersión Fe vs. Mg (resultados con EMPA) y *boxplot* de la razón $\text{Fe}^t+\text{Mn}+\text{Cr}/\text{Fe}^t+\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Mg}$ (% atómico). La línea segmentada roja indica el valor al cual ocurre el cambio óptico de acuerdo con Albee (1962).

Al considerar los colores de interferencia específicos de las cloritas en los análisis LA-ICP-MS (Claudio Schulz, comunicación personal), es posible establecer una variación más detallada. La razón Mg/Fe aumenta en el orden azul "Berlín" → azul → marrón-anaranjado → verde → gris claro (Figura 7.4). Las medidas centrales (promedio, mediana) de ambos elementos por separado, sin embargo, varían distintamente a lo largo de los diferentes colores: el Mg aumenta de forma pseudo lineal y el Fe disminuye en forma exponencial (Figura 7.4).

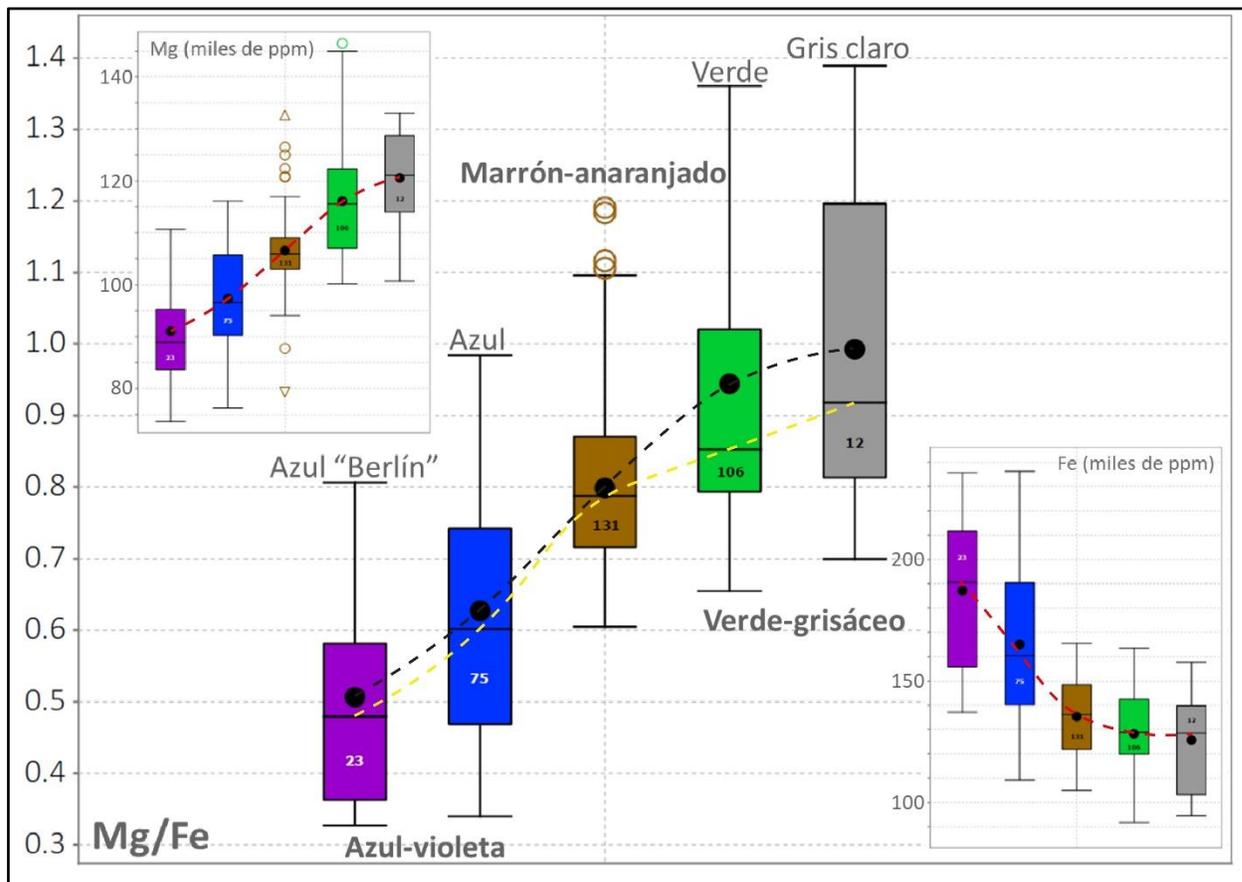


Figura 7.4. *Boxplots* de la razón Mg/Fe, Mg (ppm) y Fe (ppm) en los análisis LA-ICP-MS de las cloritas del Adit 71. La tendencia de la variación del Mg y Fe a lo largo de los diferentes colores está representada con las líneas segmentadas rojas. Las líneas segmentadas negra y amarilla representan variación del promedio y la mediana, respectivamente, de la razón Mg/Fe a lo largo de los diferentes colores.

Además del Fe y el Mg, se encontraron otras relaciones entre variables químicas con el color de interferencia. El contenido de cationes trivalentes (R^{3+}), representado principalmente por el Al, se encuentra levemente empobrecido en las cloritas marrón-anaranjado, y lo opuesto se observa para los cationes divalentes en los sitios octaédricos (R^{2+}) (Figura 7.5). Por otro lado, el Cl se

encuentra sobre los límites de detección en 111 de los 242 análisis EMPA, y solo 7 de ellos corresponden a cloritas marrón-anaranjado (Figura 7.5).

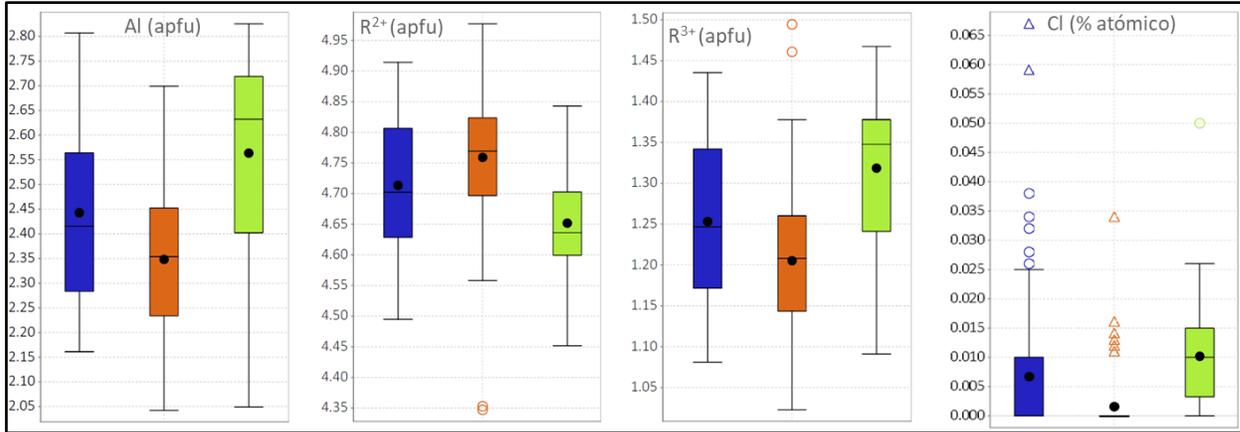


Figura 7.5. *Boxplots* de parámetros cristalocímicos (Al, R²⁺, R³⁺ apfu) y Cl (% atómico) en las cloritas del Adit 71. Datos provenientes de los análisis EMPA. Leyenda equivalente a la Figura 7.3. R²⁺: ^{VI}Fe²⁺ + ^{VI}Mg²⁺ + ^{VI}Mn²⁺; R³⁺: ^{VI}Al³⁺ + ^{VI}Fe³⁺ + ^{VI}Cr³⁺ + ^{VI}Ti⁴⁺).

La composición de algunos elementos traza también muestra cierta relación con los colores de interferencia de las cloritas del Adit 71, pero es siempre subordinada a la definida por el Fe y el Mg. Se observa un leve enriquecimiento de elementos LIL (Li, B, Na, Sr) y As en las cloritas azul-violeta, en contraste con las cloritas verde-grisáceo, enriquecidas en Sc y Ti. Por otro lado, las cloritas marrón-anaranjado se encuentran enriquecidas en Zn, Mn, Pb y posiblemente Ni (Figura 7.6), aunque la relación es mucho menos evidente para el MnO en los análisis EMPA.

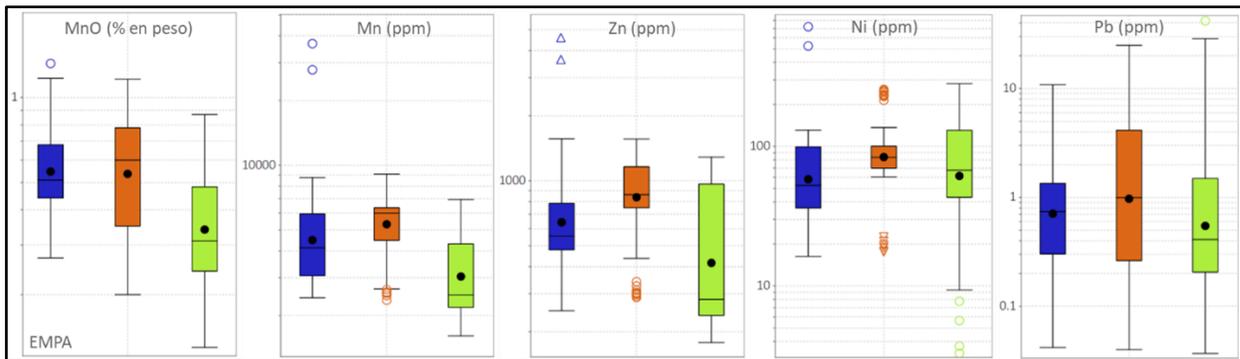


Figura 7.6. *Boxplots* de elementos trazas (Mn, Zn, Ni y Pb) enriquecidos en las cloritas marrón-anaranjado del Adit 71. Leyenda equivalente a la Figura 7.3.

Al analizar las diferencias en las relaciones entre el Mn y el color de interferencia para los dos métodos analíticos considerados, se observó que la densidad de análisis LA-ICP-MS de las cloritas marrón-anaranjadas es mayor poco después del primer kilómetro desde la Brecha Braden, mientras que aquella de los análisis EMPA de las cloritas de este mismo color son más abundantes en el sector más distal, alrededor de los 1.9 km (Figura 7.7). Este hallazgo podría desestimar la relación entre el Mn con el color marrón-anaranjado observado en las cloritas.

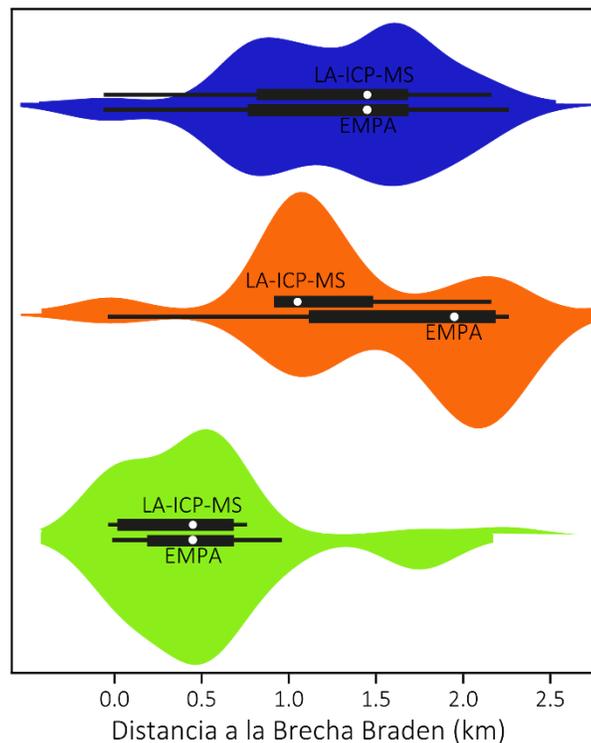


Figura 7.7. Diagramas de violín de los análisis LA-ICP-MS y EMPA en las cloritas del Adit 71. Azul: cloritas azul-violeta. Naranja: cloritas marrón-anaranjado. Verde: cloritas verde-grisáceo.

7.1.2. Modelos de clasificación

La clasificación de las cloritas según su color de interferencia (azul-violeta, marrón-anaranjado, verde-grisáceo) se abordó mediante dos modelos: uno utilizando los datos EMPA y otro utilizando los análisis LA-ICP-MS. En ambos casos, se consideró el color de interferencia como la variable a

predecir, mientras que las variables químicas y cristalológicas se utilizaron como variables predictoras.

7.1.2.1. Modelo 1: Clasificación del color de interferencia a partir de elementos mayoritarios y variables cristalológicas

Las variables de entrada incluyeron a los elementos/óxidos determinados con EMPA y las características cristalológicas de las cloritas determinadas con WinCcac (incluyen elementos en átomos por fórmula unidad, ^{IV}Al, proporciones de elementos en sitios cristalológicos, etc.). De estos, se descartaron aquellas que presentaran valores iguales a 0 sobre el 25% del total de observaciones.

Del total de observaciones (n=242), un 25% ha sido definido como conjunto de prueba. A partir de la curva de aprendizaje, se observa que el rendimiento del modelo se estabiliza a partir de los 60 datos de entrenamiento, por lo que se presume que la cantidad de observaciones es suficiente para abordar el problema de clasificación (Figura 7.8).

Se optimizó el valor de los hiperparámetros de profundidad máxima (*max_depth*) y de la cantidad máxima de nodos (*max_leaf_nodes*). A partir de los resultados y con el objetivo de interpretar de manera sencilla el modelo, se definió una profundidad de 2 (Figura 7.8) y un máximo de 3 nodos. Considerando diversas métricas de evaluación, el modelo alcanzó una exactitud balanceada (*balanced accuracy*) cercana al 80% para el conjunto de prueba y cerca del 84% para todo el conjunto (Figura 7.8). La matriz de confusión indica que el modelo confundió principalmente las cloritas marrón-anaranjado (Figura 7.8).

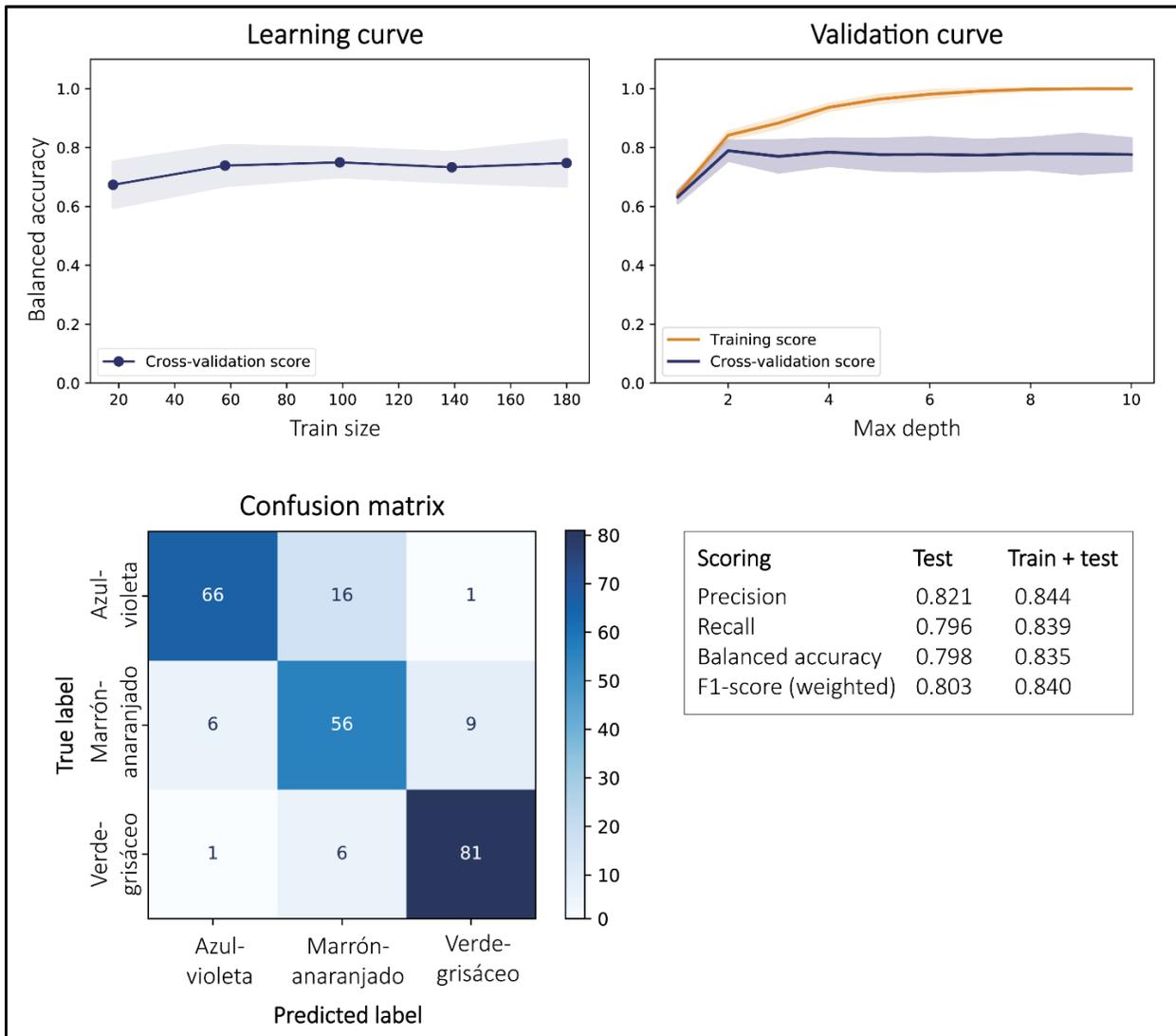


Figura 7.8. Rendimiento del modelo de clasificación en función del color de interferencia utilizando análisis EMPA. Arriba: curva de aprendizaje y curva de validación. Abajo: matriz de confusión de todo el conjunto de datos, y métricas de evaluación para el conjunto de test y para todo el conjunto.

El árbol de decisión resultante ha escogido variables cristal químicas relacionadas con el Fe como variables predictoras, estas son, su proporción en el sitio octaédrico M1 ($X_{Fe[M1]}$) y su proporción en los sitios M1 y M4 ($X_{Fe[M1M4]}$). Otras variables menos importantes, no incluidas en el modelo, pero reconocidas en la etapa inicial de modelamiento, comprenden distintas razones entre Fe y Mg (Fe/Mg , $Fe/Fe+Mg$). El árbol de clasificación se encuentra representado en la Figura 7.9.

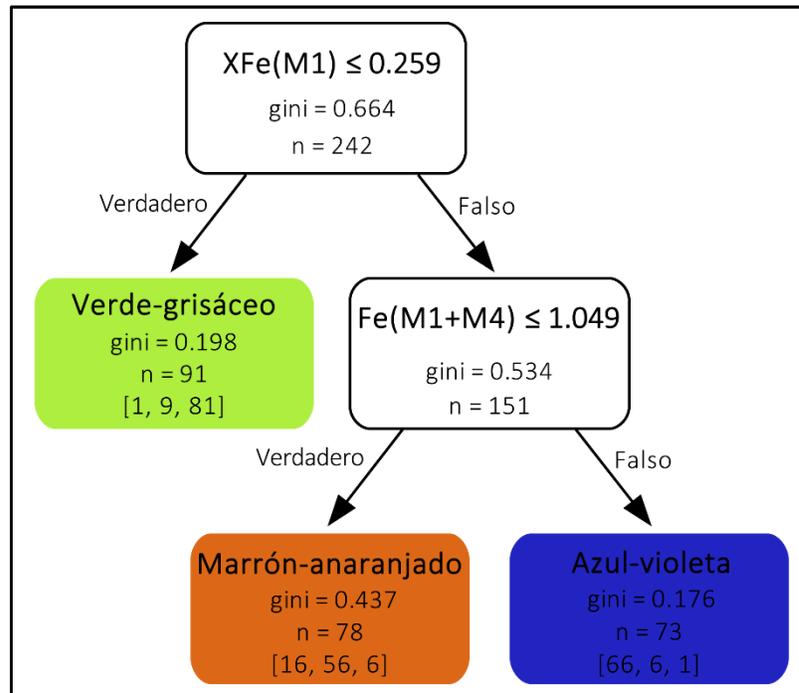


Figura 7.9. Árbol de clasificación del color de interferencia de las cloritas del Adit 71 (análisis EMPA). En cada nodo de muestra la variable predictora, el índice de Gini asociado y el número de observaciones contenido. En los nodos terminales se indican, además, la predicción del modelo y el número real de análisis de clorita de cada color en dicho nodo, en el orden [azul-violeta, marrón-anaranjado, verde-grisáceo].

7.1.2.2. Modelo 2: Clasificación del color de interferencia a partir de elementos determinados con LA-ICP-MS

En el segundo modelo, las variables de entrada incluyeron diversos elementos (Li, B, Na, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Pb, Mg, Al, Fe), además de razones y sumas entre ellos.

De un total de 353 observaciones, el 25% se designó como conjunto de prueba. A diferencia del caso anterior, el rendimiento de este modelo no se estabiliza conforme aumenta el tamaño del conjunto de entrenamiento (Figura 7.10), lo que indica que probablemente sea necesario contar con más datos para mejorar su representatividad.

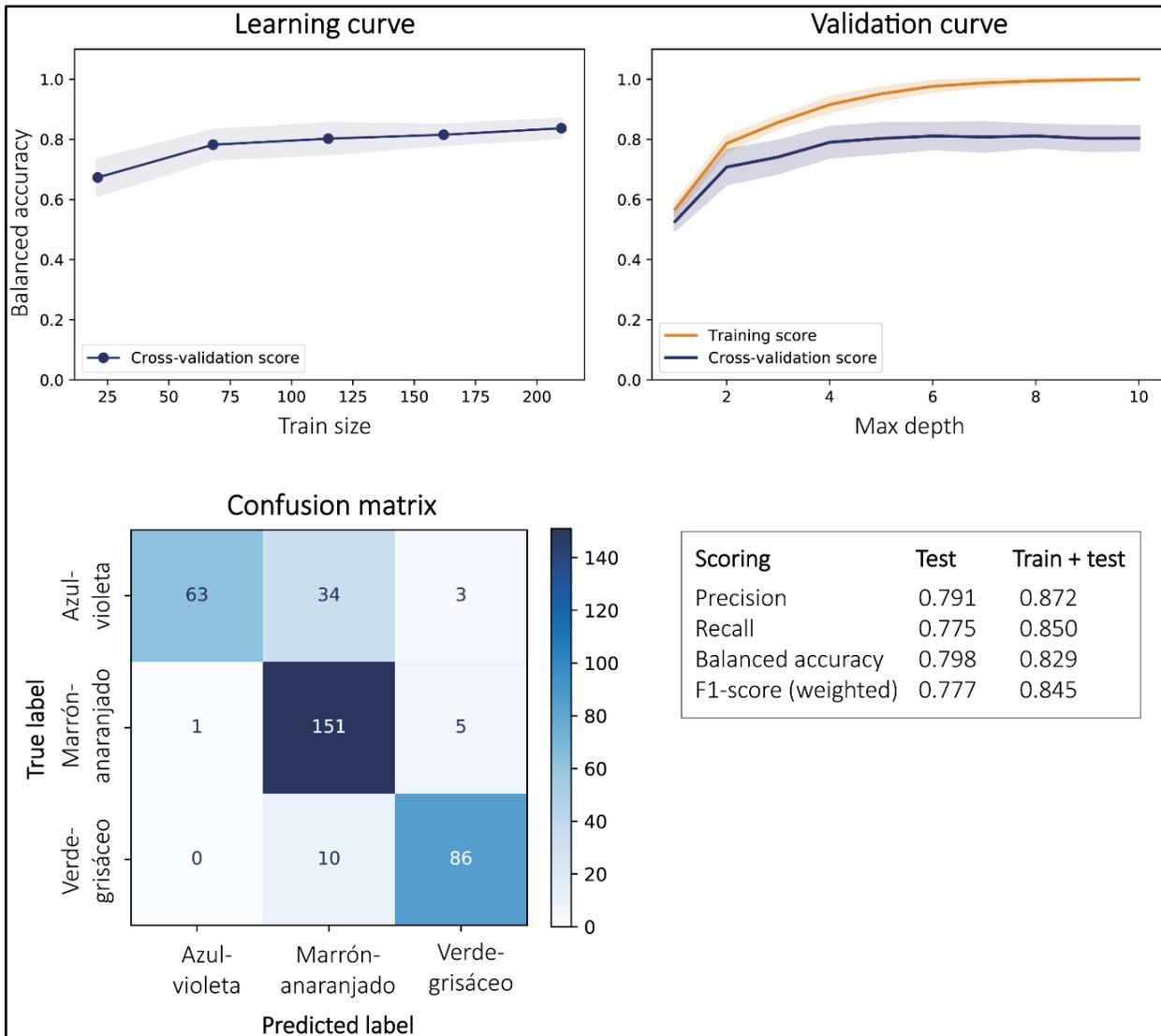


Figura 7.10. Rendimiento del modelo de clasificación en función del color de interferencia utilizando análisis LA-ICP-MS. Arriba: curva de aprendizaje y curva de validación. Abajo: matriz de confusión de todo el conjunto de datos, y métricas de evaluación para el conjunto de *test* y para todo el conjunto.

Se optimizó el número de hojas (*max_leaf_nodes*) en 5, de acuerdo con el *GridSearchCV*. El rendimiento del modelo en el conjunto de prueba fluctúa en el rango 0,77-0,80 según la métrica utilizada, y entre 0,83-0,87 para todo el conjunto (Figura 7.10). El modelo tuvo la particular dificultad en distinguir las cloritas azul-violeta o verde-grisáceo, de aquellas marrón-anaranjado (Figura 7.10).

El árbol de decisión ha escogido la razón Mg/Fe, el contenido (ppm) de Mg, Na y de la suma Ni+Zn, y se encuentra representado en la Figura 7.11. Cabe señalar que, previo a la construcción del

modelo final se construyeron modelos similares pero con una mayor libertad de los hiperparámetros (no presentados en este trabajo), desde donde se reconocieron otras variables posiblemente relevantes, incluyendo la suma Ni+Zn+Co, la razón $(Fe+Mn+Cr+Co+Zn+Cu)/(Mg+Fe+Mn+Cr+Co+Zn+Cu)$, y el contenido de Sc.

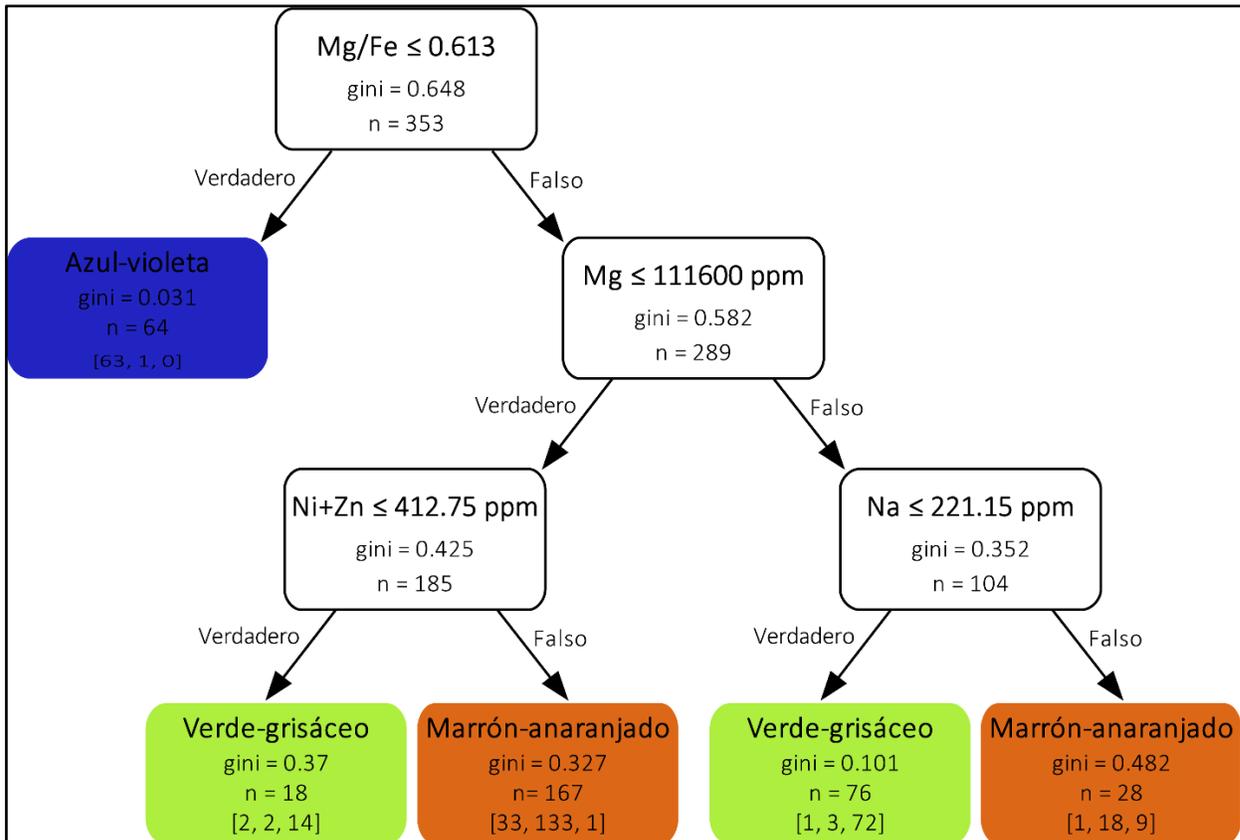


Figura 7.11. Árbol de clasificación del color de interferencia de las cloritas del Adit 71 (análisis LA-ICP-MS). En cada nodo de muestra la variable predictora, el índice de Gini asociado y el número de observaciones contenido. En los nodos terminales se indican, además, la predicción del modelo y el número real de análisis de clorita de cada color en dicho nodo, en el orden [azul-violeta, marrón-anaranjado, verde-grisáceo].

7.2. Halo de mineralización sulfurada

7.2.1. Análisis preliminar

El análisis de las cloritas con respecto a la mineralización sulfurada toma como referencia los halos de mena, pirítico y periférico, registrados en el Adit 71 (Ver Capítulo 4). Cabe señalar que, en

términos de mineralización sulfurada, la Brecha Braden es considerada una zona interna rica en pirita (siguiendo la clasificación de Cannell, 2004), nomenclatura que será utilizada para las cloritas presentes en dicha unidad. Esta sección se enfocará en la identificación de variables químicas cuyo comportamiento cambie en o cerca de los límites de los distintos halos. Sin embargo, es necesario señalar que el límite entre el halo pirítico y el periférico coincide con aquel que separa la zona transición del dominio propilítico proximal, mientras que el límite entre el halo de mena y el pirítico separa la unidad Microdiorita (MD) de la Diorita Seriada de Clinopiroxeno (D-Cpx).

Desde la zona interna rica en pirita (Brecha Braden) hacia el halo de mena, se observó un aumento evidente en el Ti, Sc, V y posiblemente en el Cu. El comportamiento inverso ocurre en el Na, Ni, Ga, Mn, Zn, Mo, Sn y posiblemente en el B, K y Cr. En otros elementos como el Co, Li, Sr y As, no se observaron variaciones asociadas a estos dos halos, o bien estas no son concluyentes.

La mayoría de las variaciones significativas que ocurren entre el halo de mena y el pirítico se evidencian justo antes del límite que los separa, a los 0,25 km de la Brecha Braden (aunque se encuentra representada por un único análisis), y una minoría ocurre justo en el límite (0,3 km). Desde el halo de mena hacia el pirítico, el Na, Ca, Sr, Li, Zn y Mn y As disminuyen de manera gradual o abrupta, y dentro del halo pirítico aumentan progresivamente conforme aumenta la distancia (Figura 7.12, Zn). El Co, Cu y V también disminuyen desde el halo de mena al pirítico, y tienden a seguir disminuyendo lo largo del halo pirítico (Figura 7.12, Co y Cu). Por el contrario, las concentraciones de Ti y Sc se mantienen relativamente bajas en el halo de mena, aumentan significativamente a los 0,25 km justo antes del halo pirítico, y luego comienzan a disminuir progresivamente hacia el halo periférico.

Asociado al límite entre el halo pirítico y el periférico, solo se reconoció el aumento abrupto del Co y el inicio del aumento progresivo del Cu hacia el halo periférico, siendo estos los elementos que varían más consistentemente en relación con el halo de mineralización sulfurada.

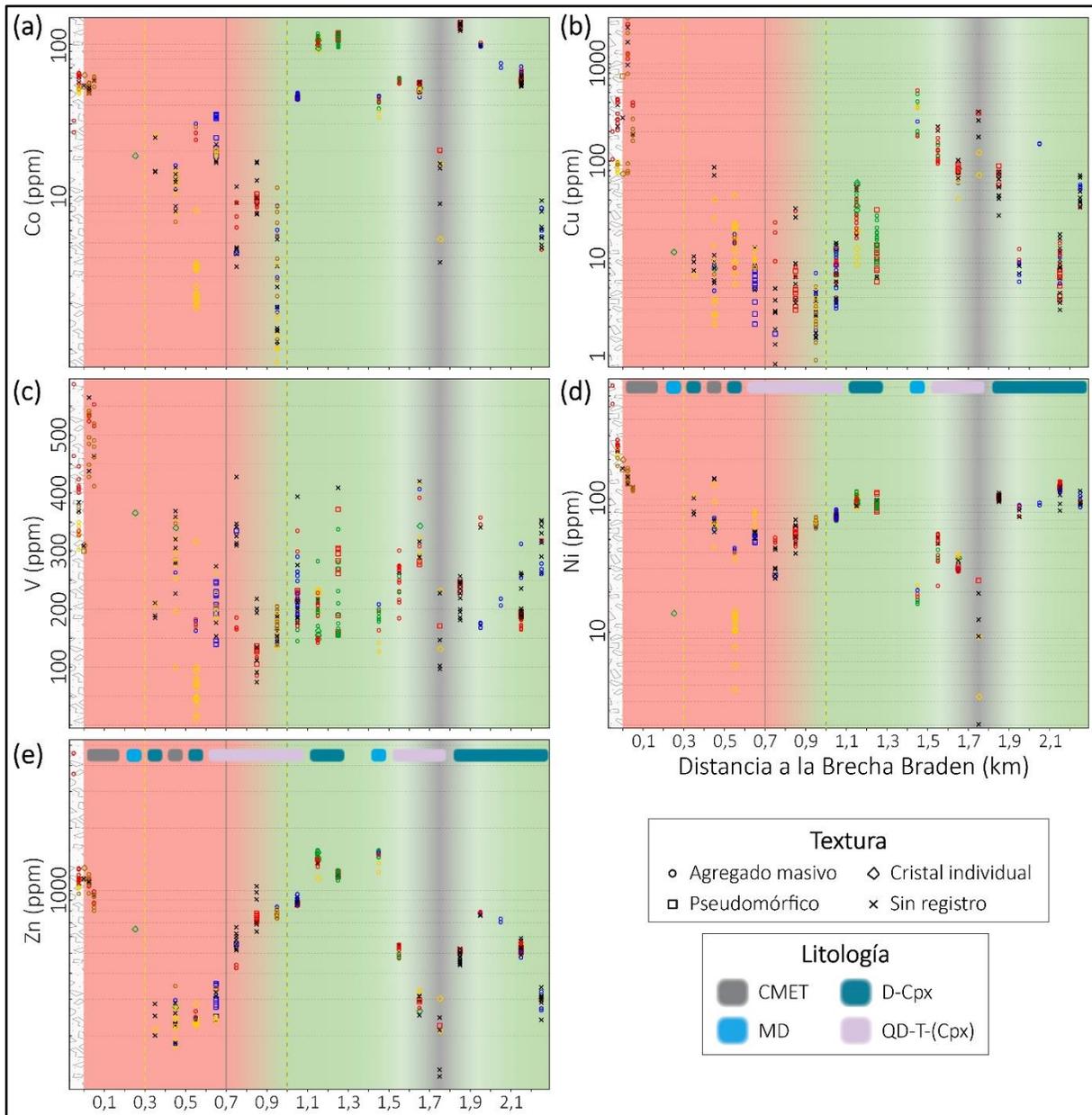


Figura 7.12. Variación de Co, Cu, V, Ni y Zn en las cloritas del Adit 71 con respecto a la distancia a la Brecha Braden. Los contenidos (ppm) se grafican diferenciando por la textura que presenta la clorita, así como su ocurrencia (verde: relleno de cavidad; rojo: cúmulo; azul: diseminado; marrón: halo de vetilla; amarillo: relleno de vetilla). Además, se indican los dominios de alteración y los halos de mineralización sulfurada, de acuerdo con la Figura 4.2.

De manera particular, se observan fuertes empobrecimientos de ciertos metales en algunas cloritas (Figura 7.12, Co, V, Ni, Zn), las cuales están asociadas a cristales individuales y/o agregados masivos de este mineral en el halo pirítico (V, Ni, Co, Sc, Ga), y localmente a la zona de alteración fílica intensa en el halo periférico (Co, Ni, Mn, Zn, V, Fe, Ga).

7.2.2. Modelo de clasificación (CART)

Para este problema de clasificación, se definió el halo de mineralización sulfurada como variable por predecir, y se seleccionaron las variables químicas de los análisis LA-ICP-MS, además de sumas y razones elementales entre ellas, como variables predictoras. Con el objetivo de no complejizar el modelo y de acuerdo con los objetivos de este trabajo, la zona interna rica en pirita (Brecha Braden) ha sido excluida del problema de clasificación. El conjunto de entrada resultante presenta 360 observaciones.

De acuerdo con la curva de aprendizaje y la de validación (Figura 7.13), el rendimiento del modelo se mantiene en promedio sobre el 80% a partir de los 100 datos de entrenamiento, y la profundidad óptima del árbol es igual o inferior a 3. Utilizando un conjunto de prueba (*test set*) igual al 25% del total de datos y una profundidad del árbol igual a 2, se obtuvo un *balanced accuracy* de 0,91 y un *f1-score* de 0,93.

Las variables más relevantes para el modelo correspondieron a la razón Ti/Na, y a los contenidos de Co y V (Figura 7.14). Alternativamente, el contenido de Cu (umbral de 33 ppm) puede ser utilizado en reemplazo de la razón Ti/Na, entregando resultados similares. A pesar del alto rendimiento, el modelo no fue capaz de distinguir bien entre las cloritas pertenecientes al halo de mena de aquellas en el halo periférico; esto se ve reflejado en un *balanced accuracy* inferior al resto de las métricas, ya que este parámetro considera el desbalance en el tamaño de las distintas clases.

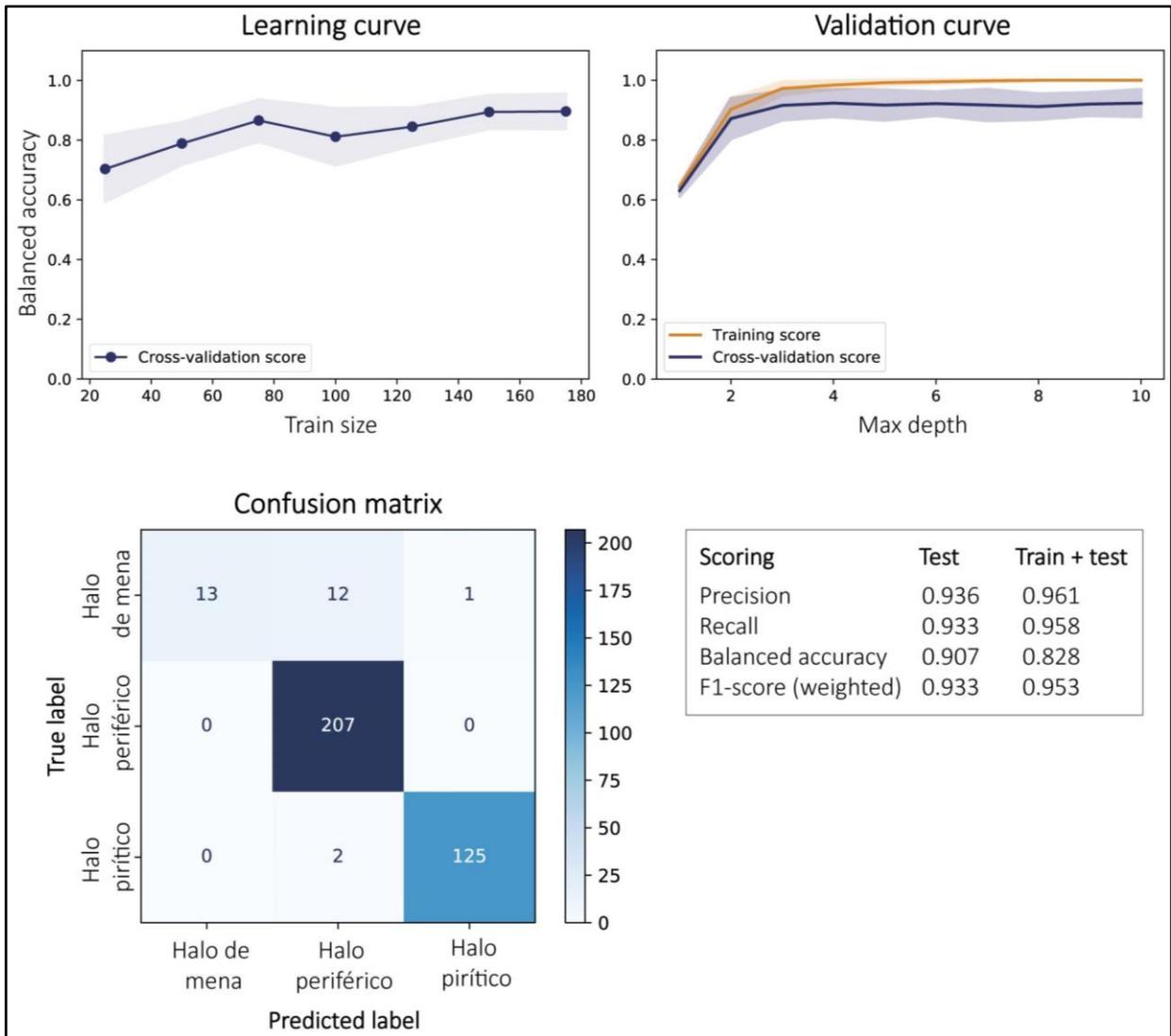


Figura 7.13. Rendimiento del modelo de clasificación en función del halo de mineralización sulfurada utilizando análisis LA-ICP-MS. Arriba: curva de aprendizaje y curva de validación. Abajo: matriz de confusión de todo el conjunto de datos, y métricas de evaluación para el conjunto de test y para todo el conjunto.

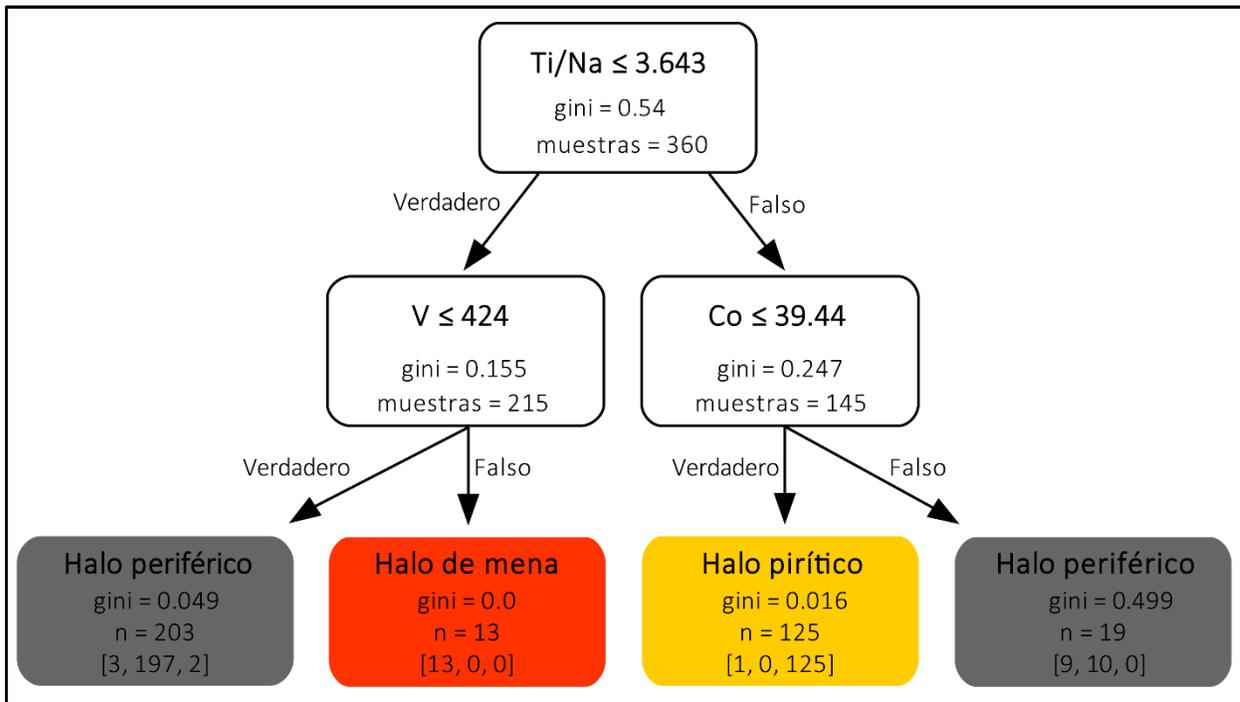


Figura 7.14. Árbol de clasificación de las cloritas del Adit 71 (análisis LA-ICP-MS) en base al halo de mineralización sulfurada en el que se encuentran. En cada nodo de muestra la variable predictora, el índice de Gini asociado y el número de observaciones contenido. En los nodos terminales se indican, además, la predicción del modelo y el número real de análisis de clorita de cada color en dicho nodo, en el orden [halo de mena, halo periférico, halo pirítico].

7.3. Herencia de la litología

7.3.1. Análisis preliminar

7.3.1.1. Litogeoquímica de las muestras hospedadoras de cloritas en El Teniente

En esta sección, se realiza una breve descripción de la composición química de los tipos litológicos que hospedan a las cloritas en El Teniente. Esto permitirá tener una idea general de la variabilidad química de estas rocas y de la alteración hidrotermal sobreimpuesta. Para ello, se han utilizado los análisis de geoquímica de roca total de las muestras hospedadoras de las cloritas (Carvajal, 2014; Heredia, 2018; Wilkinson *et al.*, 2020); este material también ha sido definido como “protolito” por Wilkinson *et al.* (2020).

Los 14 análisis de roca total realizados en el Adit 71 se encuentran en la Figura 7.15, y representan principalmente a las unidades QD-T-(Cpx) (5 análisis) y D-Cpx (7 análisis). 3 análisis contienen un LOI (*loss on ignition*) superior al 6% en peso, bajas concentraciones de SiO_2 (49-50% en peso) y elevadas de MgO , posiblemente resultantes de una mayor proporción de fases metálicas y/o minerales hidrotermales (Heredia, 2018); estos análisis, representantes del CMET (ET-A71-23) y de la unidad QD-T-(Cpx) (ET-A71-11 y 16), explican la gran variabilidad química de esta última unidad (Figura 7.15).

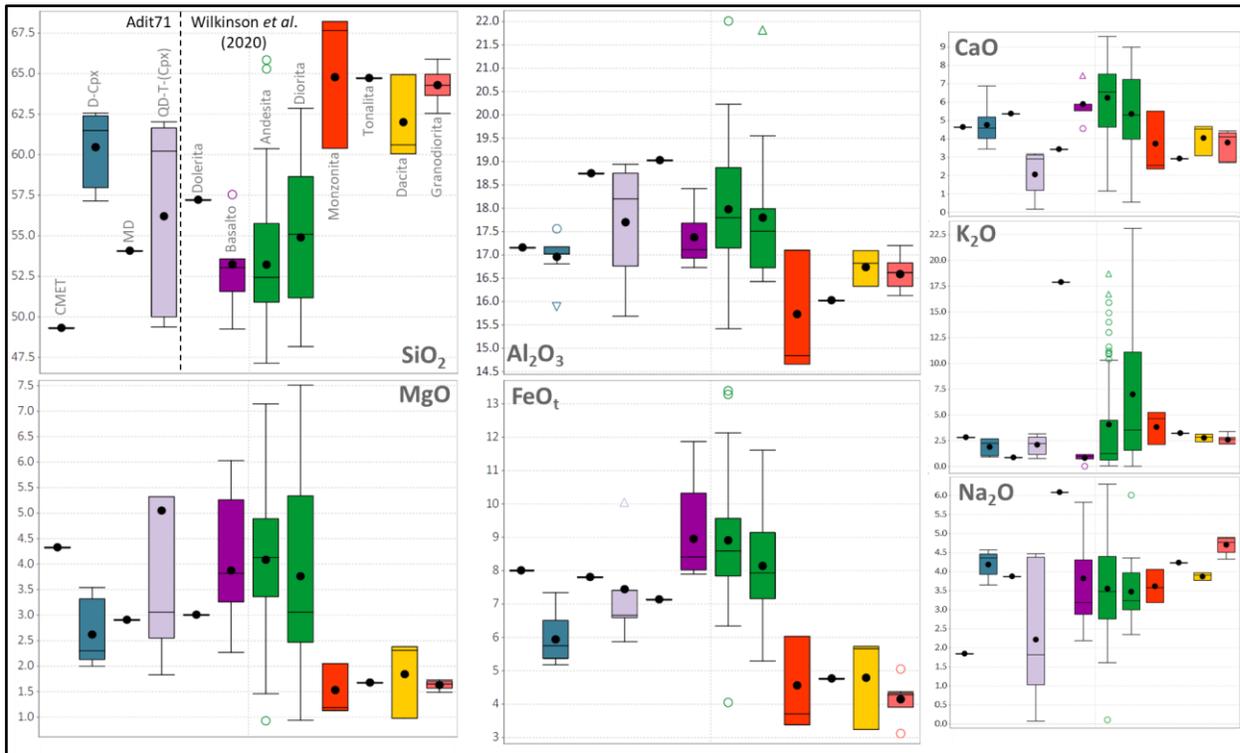


Figura 7.15. *Boxplots* de elementos mayoritarios de las rocas hospedadoras de cloritas en El Teniente. Datos obtenidos de Carvajal (2014), Heredia (2018) y Wilkinson et al. (2020).

Excluyendo los tres análisis con elevado LOI, el SiO_2 se extiende en el rango de las rocas intermedias (54,08-62,57% en peso), y la unidad D-Cpx comparte, en términos generales, una composición similar a la unidad QD-T-(Cpx), considerando que algunas variaciones resultan de la alteración hidrotermal. La principal diferencia entre estas unidades reside en las mayores concentraciones de CaO y menores de FeO_t en la D-Cpx.

Las muestras analizadas por Wilkinson *et al.* (2020) presentan una mayor diversidad litológica, incluyendo rocas básicas (basaltos, doleritas), intermedias (dioritas, andesitas, monzonitas) y ácidas (tonalitas, granodioritas y dacitas). Pese a que el rango de SiO_2 no coincide necesariamente con algunas litologías, la abundancia relativa de los elementos mayoritarios sí es consistente en la mayoría de los grupos, esto es, un enriquecimiento de SiO_2 en rocas ácidas, y mayores contenidos de Al_2O_3 , FeO_t , MgO , MnO y TiO_2 en los basaltos, andesitas y dioritas (Figura 7.15). El incremento de CaO en rocas básicas e intermedias es menos evidente pero aun observable, así como el de Na_2O en las granodioritas y dacitas. Las excepciones incluyen a las doleritas, que se contrastan de los basaltos por una señal geoquímica más diferenciada, y las monzonitas, cuyos contenidos de SiO_2 llegan a superar el 67%. De manera particular, el K_2O muestra una fuerte variabilidad no relacionada con el tipo litológico, llegando a superar el 20% en las dioritas (Figura 7.15), lo que evidencia la fuerte alteración hidrotermal sobreimpuesta.

En algunos elementos trazas también se han reconocido variaciones importantes según el tipo litológico. El Sc, Ti, V, Co muestran enriquecimientos en grados variables en las rocas básicas, andesitas y dioritas (Figura 7.16, Ti). Tanto el Mn como el Li se enriquecen particularmente en las rocas básicas, evidenciando la fuerte alteración hidrotermal. Otros elementos, como el Rb, Ba, Sr y el Mo, se concentran en las monzonitas y rocas ácidas (Figura 7.16, Ba); el Rb muestra una preferencia por las monzonitas, el Sr y Ba aumentan en dacitas y granodioritas, y si bien los contenidos de Mo tienden a aumentar desde tonalitas hacia dacitas y granodioritas, presentan una gran varianza en estas últimas. La mayoría de las REEs muestran una gran variabilidad en los basaltos, siendo estas rocas las que albergan sus máximas concentraciones. En términos generales, el Y y la mayoría de las REEs (Sm-Lu) se empobrecen en las granodioritas, riolitas y, en menor proporción en las dacitas. De manera similar, un grupo de elementos HFS (Zr, Hf, Nb, Th, Ta, U) también presentan una alta variabilidad en basaltos, y su enriquecimiento en monzonitas y tonalitas es mucho más evidente, con una disminución progresiva hacia dacitas y granodioritas (Figura 7.16, Zr). El promedio de los contenidos de Cr y Ni es mayor en las composiciones intermedias, pero ambos elementos presentan una gran dispersión en las rocas básicas e intermedias (Figura 7.16, Ni). Respecto del Adit 71, es notable mencionar que la QD-T-(Cpx) se

encuentra particularmente enriquecida en Ga, Mo y Rb; asimismo, un grupo de elementos conformados principalmente por el Co, Sb y Tl, presentan un enriquecimiento generalizado en las muestras del Adit 71 respecto de aquellas de Wilkinson *et al.* (2020).

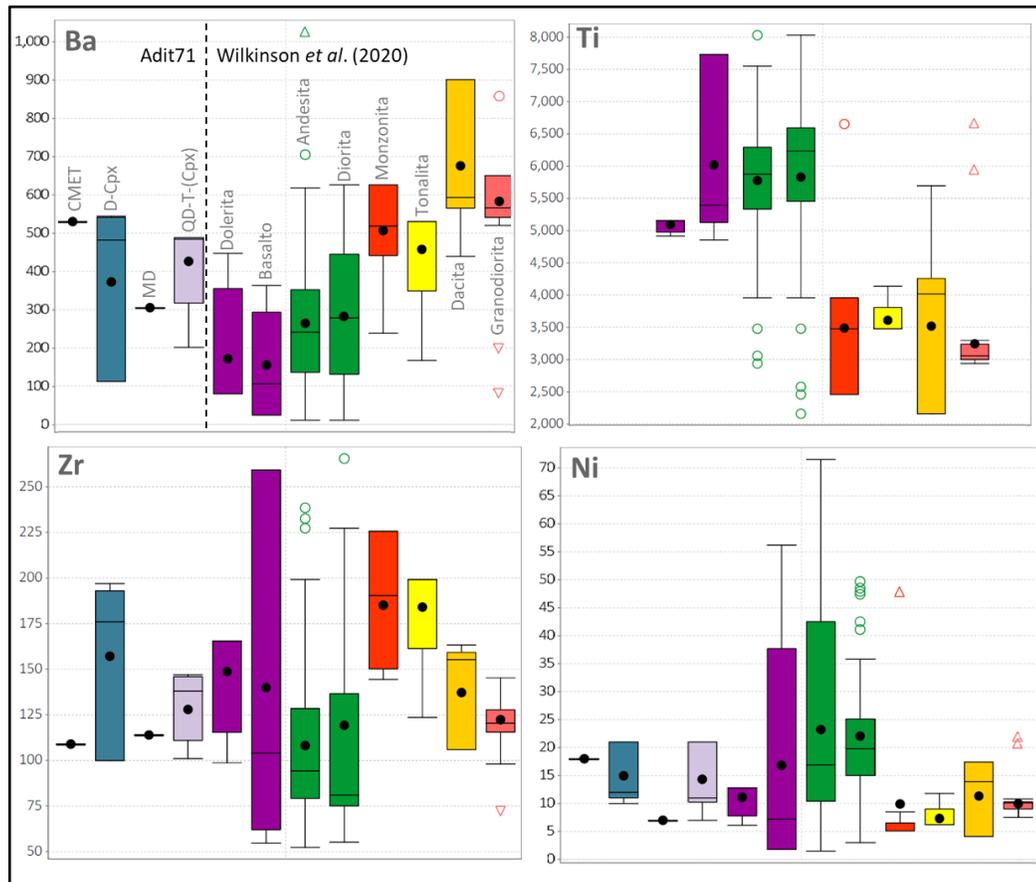


Figura 7.16. *Boxplots* de elementos traza de las rocas hospedadoras de cloritas en El Teniente. Datos obtenidos de Carvajal (2014), Heredia (2018) y Wilkinson *et al.* (2020).

7.3.1.2. Relaciones entre la composición química de las cloritas y su roca huésped

En esta sección, se buscaron variables químicas de las cloritas que se relacionen con los tipos litológicos que hospedan, mediante visualización en diagramas *boxplot*. La principal relación se observó en el FeO_t y el MgO . En las cloritas del Adit 71, el MgO disminuye en el orden: CMET \rightarrow D-Cpx \rightarrow MD \rightarrow QD-T-(Cpx) (Figura 7.17), mientras que en las cloritas de Wilkinson *et al.* (2020), el MgO aumenta (en promedio) progresivamente desde las litologías máficas a las ácidas (Figura

7.17). Para todas las cloritas de El Teniente, el comportamiento del FeO_t se mantiene inverso al del MgO , esperable dada la sustitución que ocurre entre estos elementos.

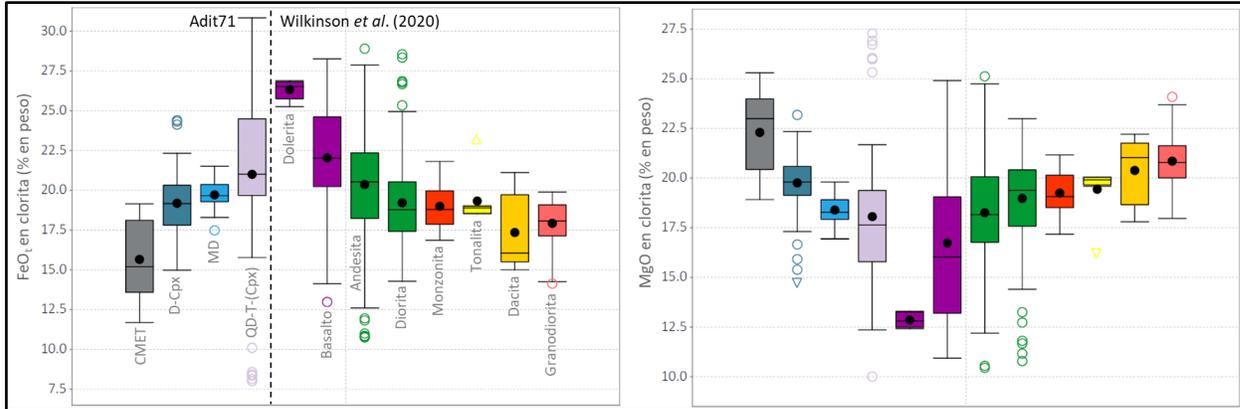


Figura 7.17. *Boxplots* de los contenidos de FeO_t y MgO en las cloritas de El Teniente en relación con la litología.

La mayoría de los elementos trazas en las cloritas no tienen una relación concreta con la litología asociada. Las principales observaciones residen en el Li, enriquecido en composiciones ácidas (particularmente en dacitas); y en el V, que disminuye desde rocas básicas a ácidas, excepto en las granodioritas (Figura 7.18).

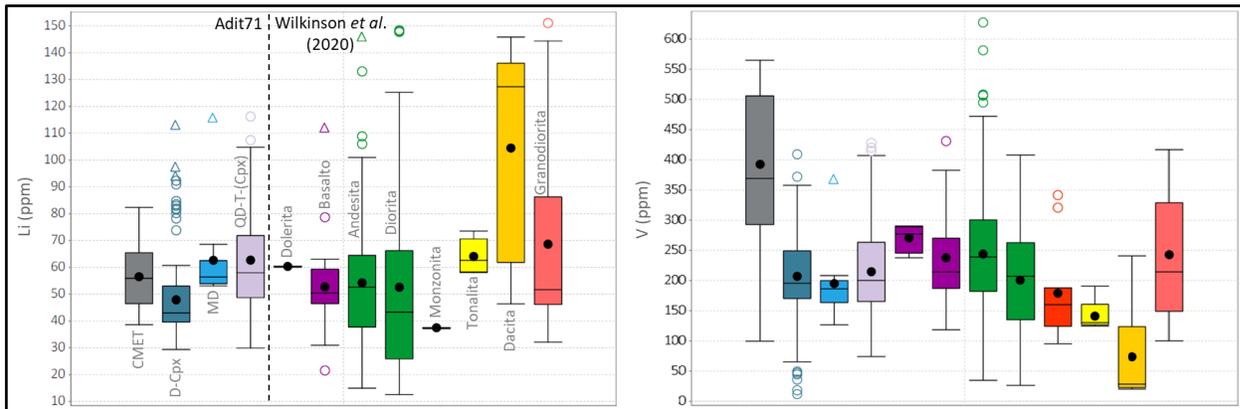


Figura 7.18. *Boxplots* de los contenidos de Li y V en las cloritas de El Teniente en relación con la litología.

Al comparar la composición química de las cloritas con aquella de su litología hospedante, se observó que el Mn, Ni, Li y el Zn tienden a aumentar en las cloritas y en su protolito de manera más o menos proporcional, particularmente en los basaltos, andesitas y dioritas, y se encuentran preferencialmente concentrados en la clorita (Figura 7.19). En rocas ácidas y monzonitas, esta

relación no es evidente. Notablemente, el Ni en las cloritas también se relaciona positivamente con el Cr en el protolito, pero no existe una relación evidente entre el Cr de la clorita con el de la roca. El Sr también muestra una relación positiva entre su contenido en la clorita y en su protolito, para rocas de composición básica e intermedia, pero siempre se encuentra más enriquecido en la roca que en la clorita. Relaciones positivas similares a las descritas también fueron observadas en otros elementos, pero están afectadas por una dispersión significativa, por la existencia de más de un *trend*, y/o por variaciones discontinuas (ej. As, Pb, Ba, V, Co). En contraste con estos elementos, el La disminuye en las cloritas conforme aumenta su contenido en la roca.

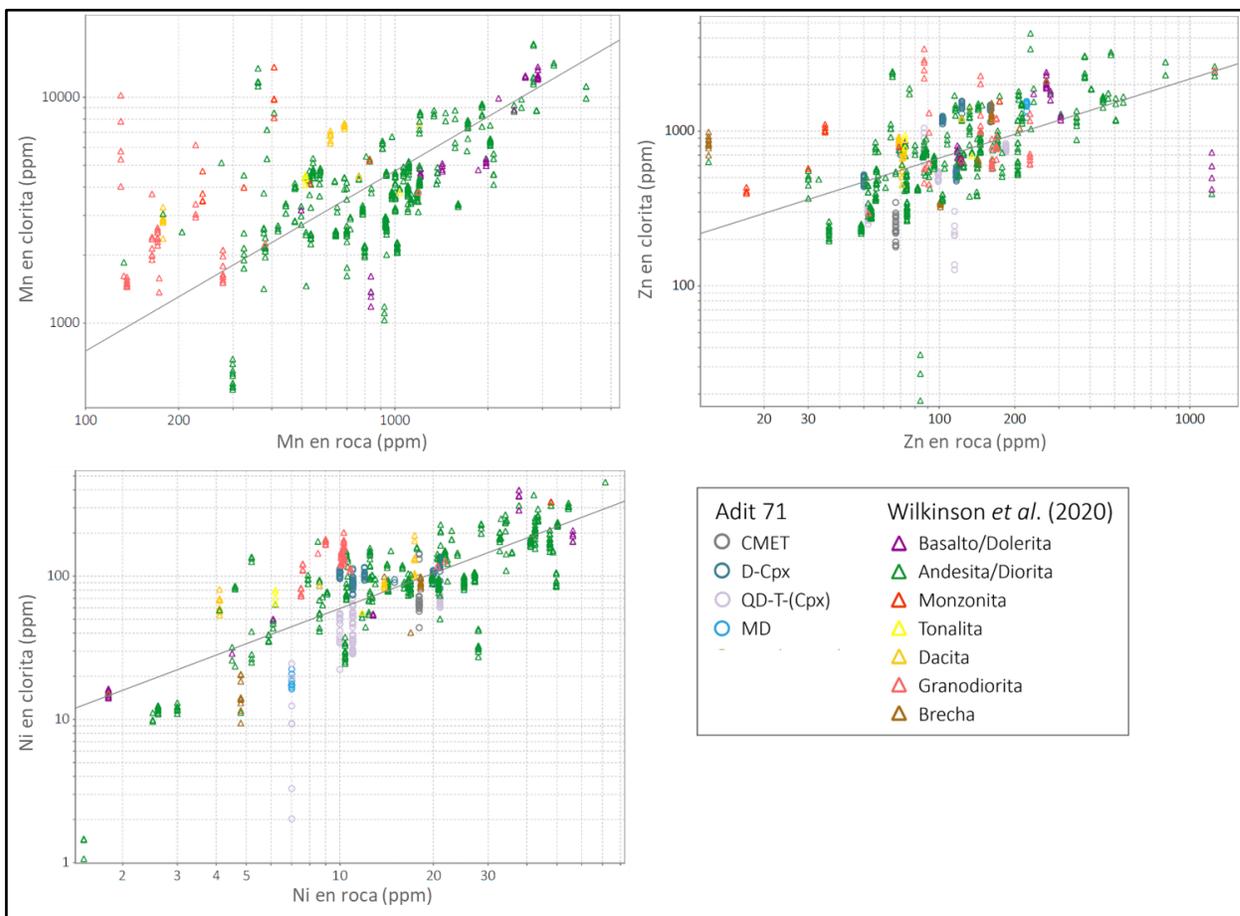


Figura 7.19. Diagrama de dispersión de los contenidos de Mn, Zn, y Ni en las cloritas respecto de aquellos contenidos en su respectivo protolito. Los círculos corresponden a los análisis en el Adit 71, y los triángulos a los de Wilkinson *et al.* (2020).

7.3.1.3. Análisis de prefactibilidad

En términos generales, la geoquímica de las muestras de roca permite distinguir el grado de diferenciación de éstas a pesar de la alteración hidrotermal presente; esto es, un enriquecimiento de elementos litófilos y siderófilos de magmas máficos y ultramáficos (Ca, Sc, Ti, V, Mn, Mg, Fe, Co; Valls, 2019) en las rocas básicas y/o intermedias, y de algunos elementos litófilos de magmas félsicos (Si, Rb, Ba, Th, U, Ta, U, Nb, Zr) en las rocas más diferenciadas. En muchos casos, sin embargo, la alteración hidrotermal se ha superpuesto a la señal geoquímica de la roca primaria, resultando en elementos con una alta varianza para una misma litología e incluso en enriquecimientos inconsistentes de acuerdo con el grado de diferenciación de la roca, como es el caso del Cr, Ni, K, Cs y Li, entre otros.

De manera similar, las modificaciones químicas y texturales producidas por fluidos hidrotermales pueden entorpecer la caracterización y clasificación de las rocas, y genera un cierto grado de incertidumbre al momento de evaluar el rol de la herencia sobre las cloritas, en desconocimiento del grado de alteración. En esta base de datos, solo las muestras del Adit 71 cuentan con una descripción petrográfica que permite valorar este aspecto, y determinar el tipo y/o semi-cuantificar el grado de alteración hidrotermal mediante criterios químicos está fuera de los objetivos de este trabajo. Wilkinson *et al.* (2020) utilizaron criterios geoquímicos (< 2,5% LOI, presencia de metales relacionados con el depósito, análisis de *outliers* para una roca dada) para seleccionar las muestras relativamente inalteradas, pero la reducción de los datos resultante indica que la gran mayoría de las muestras presenta un grado de alteración hidrotermal importante, y aplicar este filtro no es viable para su posterior modelamiento con *machine learning*. Comprender el rol de la litología hospedante en la composición química de las cloritas requeriría, además, separar o distinguir varios procesos relacionados con la formación del depósito, incluyendo la distancia al centro del sistema porfídico. Desafortunadamente, el análisis de prefactibilidad apunta a que el rol de la litología sobre la química de las cloritas probablemente no será resuelto mediante un modelo de clasificación con los datos disponibles en este trabajo.

7.3.2. Modelo de clasificación (CART)

Para reducir el número de clases a predecir, las litologías descritas en las muestras se agruparon en ácidas, intermedias, básicas, y monzonitas. Los modelos CART entregaron rendimientos inferiores al 50% (*balanced accuracy*) para sus elementos mayoritarios y trazas. A pesar del gran error asociado, los modelos reconocieron las variables previamente consideradas: Fe, Li, V, Ga, Zr, lo que enfatiza la importancia de estudiar a estos elementos en el rol de la litología. Los modelos se han descartado dado que no tienen significado geológico con el rendimiento logrado.

7.4. Composición química de la clorita como herramienta de vectorización

En este subcapítulo se analiza la variación de la composición química de las cloritas con la distancia al centro de El Teniente. Para ello, se han excluido aquellas cloritas ubicadas a más de 5 km del centro, ya que presentan una señal geoquímica significativamente diferente, probablemente debido a la influencia de estructuras o de otros sistemas magmático-hidrotermales, tales como el prospecto La Huifa. En adelante, la “distancia al centro del depósito” estará definida en base al centro recalculado para todas las cloritas en El Teniente, y se indicará “respecto de la Brecha Braden” solo cuando se haga referencia a la distancia al centro definida en el Adit 71.

7.4.1. Indicadores de proximidad al centro del depósito

7.4.1.1. Elementos mayoritarios

Los principales indicadores de proximidad relacionados con la composición mayoritaria de las cloritas se detallan en la Tabla 7.2. Las variaciones sistemáticas corresponden a la disminución en el contenido de Al_2O_3 hacia zonas distales (también reconocido en los análisis LA-ICP-MS), junto con el comportamiento opuesto del SiO_2 . La variación sistemática de estos elementos con la distancia es evidente en el rango aproximado de 0,9-3 km, mientras que hacia zonas más distales aumenta la dispersión. Al utilizar la razón $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ como indicador de proximidad en el rango

0,92-4,547 km desde el centro, se obtuvo una regresión lineal simple con un R^2 de 0,327, levemente mejor que el obtenido para cada óxido independiente. Mediante la razón $^{IV}Al/Si$ (apfu) se obtuvo una leve mejora en el R^2 (Tabla 7.2, Figura 7.20).

Tabla 7.2. Resumen de los principales indicadores de proximidad obtenidos de la composición mayoritaria de las cloritas (análisis EMPA). Se presenta la regresión lineal $y = c + mx$, donde y es distancia al centro de El Teniente, c es el coeficiente de posición, m es la pendiente.

Indicador de proximidad	Rango de distancia (m)	Ecuación $y = c + mx$	Coefficiente de Determinación (R^2)
Al_2O_3/SiO_2	1000 - 4547	$0,8535 - 5,7646 * 10^{-5}x$	0,3328
$^{IV}Al/Si$		$0,5006 - 4,3402 * 10^{-5}x$	0,3637
$Al+Mg+Fe_t$ (apfu)	1000 - 4000	$7,3133 - 1,2533 * 10^{-4}x$	0,3327
TiO_2/CaO		$0,6823 - 4,6927 * 10^{-4}x$	0,3414

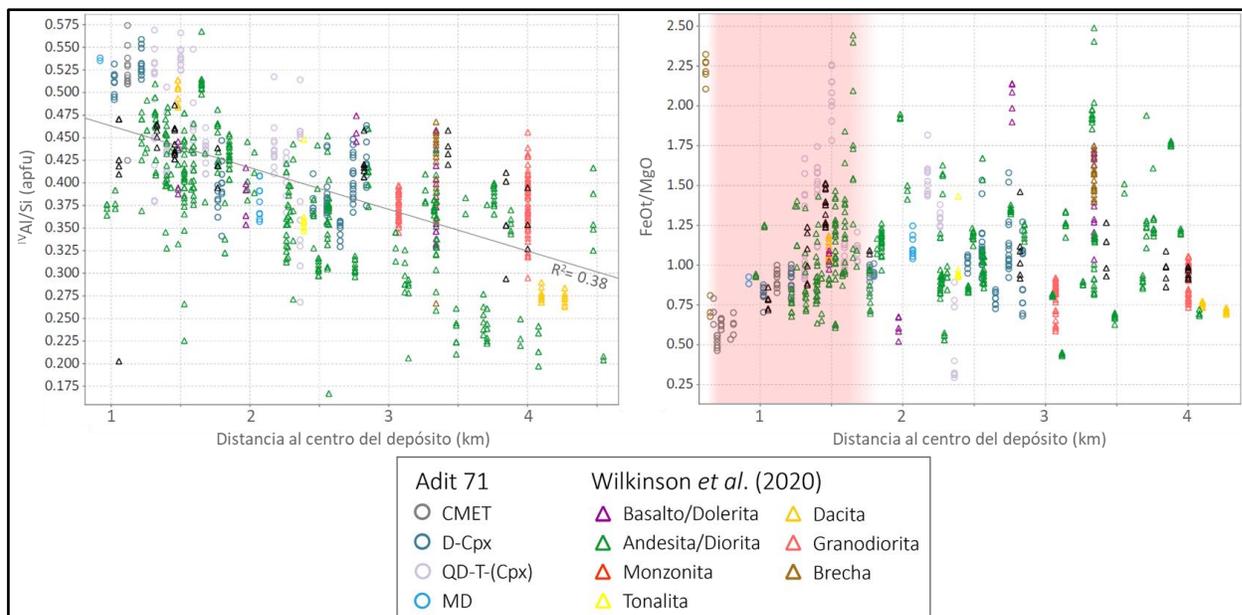


Figura 7.20. Variación de las razones $^{IV}Al/Si$ (izquierda) y FeO_t/MgO (derecha) en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente. Izquierda: la recta gris representa la función de la regresión lineal en el rango 920-4547 m. Derecha: el área rosada indica el rango de distancia para el cual existe una relación entre la razón FeO_t/MgO con la distancia. Se indican en color negro los análisis de cloritas sin información de su litología asociada.

Los contenidos de FeO_t se enriquecen hacia los primeros $\approx 1,65$ km desde el centro, y un comportamiento inverso se observa en el MgO ; esta variación conjunta también queda representada en la razón FeO_t/MgO (Figura 7.20), siempre restringida a zonas proximales. En el Adit 71, el punto de quiebre se desarrolla en medio de la zona de transición, poco antes del límite

entre el halo pirítico y el periférico (0,85 km de la Brecha Braden). La variación sistemática, restringida y proximal de estos elementos permite plantear que, en esta zona, la incorporación de Fe y Mg estuvo controlada principalmente por procesos asociados a la formación del sistema porfídico. El contenido de Fe en la clorita depende de la temperatura de formación (se correlaciona positivamente con el Fe en la clorita), del contenido de Fe en el mineral precursor y en el fluido hidrotermal (Zhuo *et al.*, 2022), entre otros. En este tramo proximal, la variación del Fe es inversa al gradiente termal, lo que descarta el rol de la temperatura de formación como factor preponderante.

7.4.1.2. Elementos minoritarios

El principal elemento que se presenta en concentraciones minoritarias en la clorita es el Mn. La variación con la distancia en los contenidos de este elemento (tanto para los análisis EMPA como LA-ICP-MS) define un halo de enriquecimiento o valor *peak*, previo o en torno a los 2 km del centro del depósito (Figura 7.21). Existe una gran diferencia en las cloritas de cada trabajo respecto de la variabilidad del Mn en los primeros 2 km, el cual es prominente en los análisis de Wilkinson *et al.* (2020). Tal diferencia se atribuye, en parte, a la variación desigual de este elemento hacia distintas direcciones desde el centro del depósito.

En los análisis LA-ICP-MS, el halo máximo de Mn (≈ 17200 ppm) es alcanzado cerca de los 2 km en las cloritas de Wilkinson *et al.* (2020), pero su desarrollo tiene una amplia dispersión. En las cloritas del Adit 71, el Mn aumenta de ≈ 2000 a 7000 ppm entre los 1,2 km y 1,768 km del centro del depósito, luego disminuye a ≈ 4500 ppm hacia los 1,874 km, desde donde vuelve a alcanzar un valor *peak* (8000-9000 ppm) en la unidad local MD, a los 2,07 km. Considerando ambos trabajos, a partir de los ≈ 2 km domina la disminución generalizada del Mn, y a los 3,5 km se observa un nuevo aumento progresivo de este elemento (≈ 2000 - 7000 ppm). Cabe señalar que las concentraciones de Mn se extienden en su gran mayoría en el rango de 2000-10000 ppm, sin embargo, existe un grupo de cloritas con concentraciones anómalamente bajas de Mn (hasta <1000 ppm) que no se ajustan a las variaciones previamente descritas (Figura 7.21).

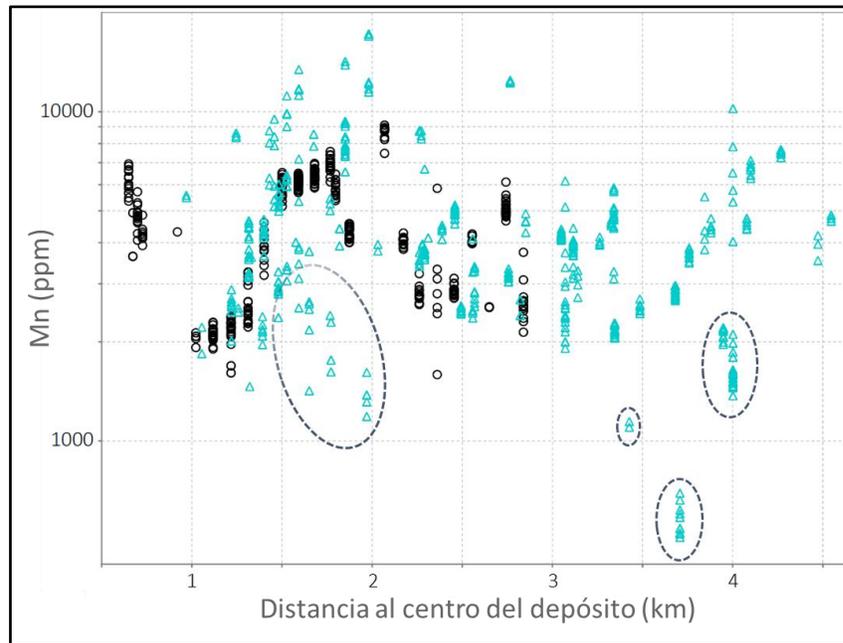


Figura 7.21. Variación del Mn en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente. Círculos negros: análisis del Adit 71. Triángulos celestes: análisis de Wilkinson *et al.* (2020). Las elipses agrupan *clusters* de análisis que se desvían del *trend* principal.

7.4.1.3. Elementos trazas

Debido a los límites de detección de los análisis EMPA, la variación de los elementos traza (TiO_2 , Na_2O y K_2O) con la distancia es difícil o imposible de reconocer, a excepción del CaO en los análisis de Wilkinson *et al.* (2020), cuyas concentraciones tienden a aumentar entre los 1 km y 4 km del centro, aproximadamente, desde valores bajo los límites de detección hasta $\approx 0,9\%$. Sin embargo, valores $< \text{LD}$ o muy cercanos a $0,05\%$ siguen siendo abundantes hacia zonas distales. A pesar de que se observó una disminución exponencial de las razones TiO_2/CaO y $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ con el aumento de la distancia al depósito, se utilizarán los análisis LA-ICP-MS para evaluar a los elementos traza como indicadores.

El principal indicador proximal de las cloritas es el Ti. Este elemento disminuye exponencialmente desde ≈ 740 ppm a < 100 ppm con el aumento de la distancia al centro del depósito. Esta variación es consistente en el rango 1-2,25 km, y aunque la dispersión es mayor a mayor distancia, una regresión en el rango 1-4,55 km entrega un R^2 de 0,51 (Figura 7.22). De manera mucho menos

consistente, el V muestra una leve tendencia a disminuir con el aumento de la distancia (Figura 7.22).

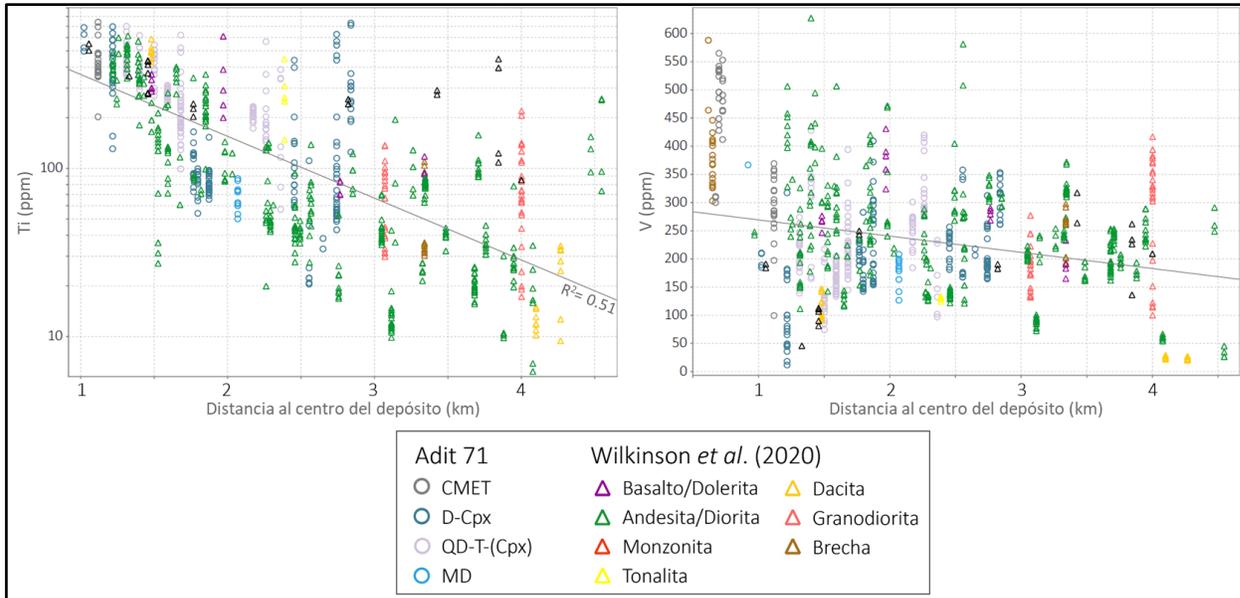


Figura 7.22. Variación de Ti y V en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente. Las rectas grises representan la función de la regresión lineal; en el gráfico del Ti, la regresión considera el logaritmo de la concentración, no mostrada en la figura). Se indican en color negro los análisis de cloritas sin información de su litología asociada.

Los elementos correlacionados positivamente con la distancia al centro incluyen al Ca, Sr, Li, Na, As, Pb, Cu, Co, La, Ce, Y, y Zr. Los cuatro últimos no serán utilizados en este trabajo dado que se asocian a contaminación por inclusiones en los análisis del Adit 71, no obstante, se reconoce que el enriquecimiento generalizado de estos elementos HFS podría ser de interés desde la perspectiva de su movilidad en sistemas hidrotermales y, por tanto, del uso de la clorita como vector. Las regresiones lineales con los mejores coeficientes de determinación se obtuvieron para el Ca ($R^2= 0,4661$) y el Sr ($R^2= 0,4989$) en el rango 1-4,55 km (Figura 7.23); la mayor dispersión asociada a estos elementos se desarrolla a partir de aproximadamente los 3,75 km y coincide en gran parte con diferencias litológicas. El aumento del Li con la distancia también es evidente en rasgos generales; no obstante, su sistemática parece representar distintos *trends* de enriquecimiento (Figura 7.23). Lo anterior explicaría las concentraciones anómalamente empobrecidas en Li entre los 3,3-4 km, similares a los *clusters* empobrecidos en Mn (Figura 7.21). De manera similar, el Na también se enriquece de manera desigual con el aumento en la distancia,

y en este caso la diferencia está relacionada más probablemente con aspectos metodológicos y/o de muestreo en ambos trabajos (Figura 7.23).

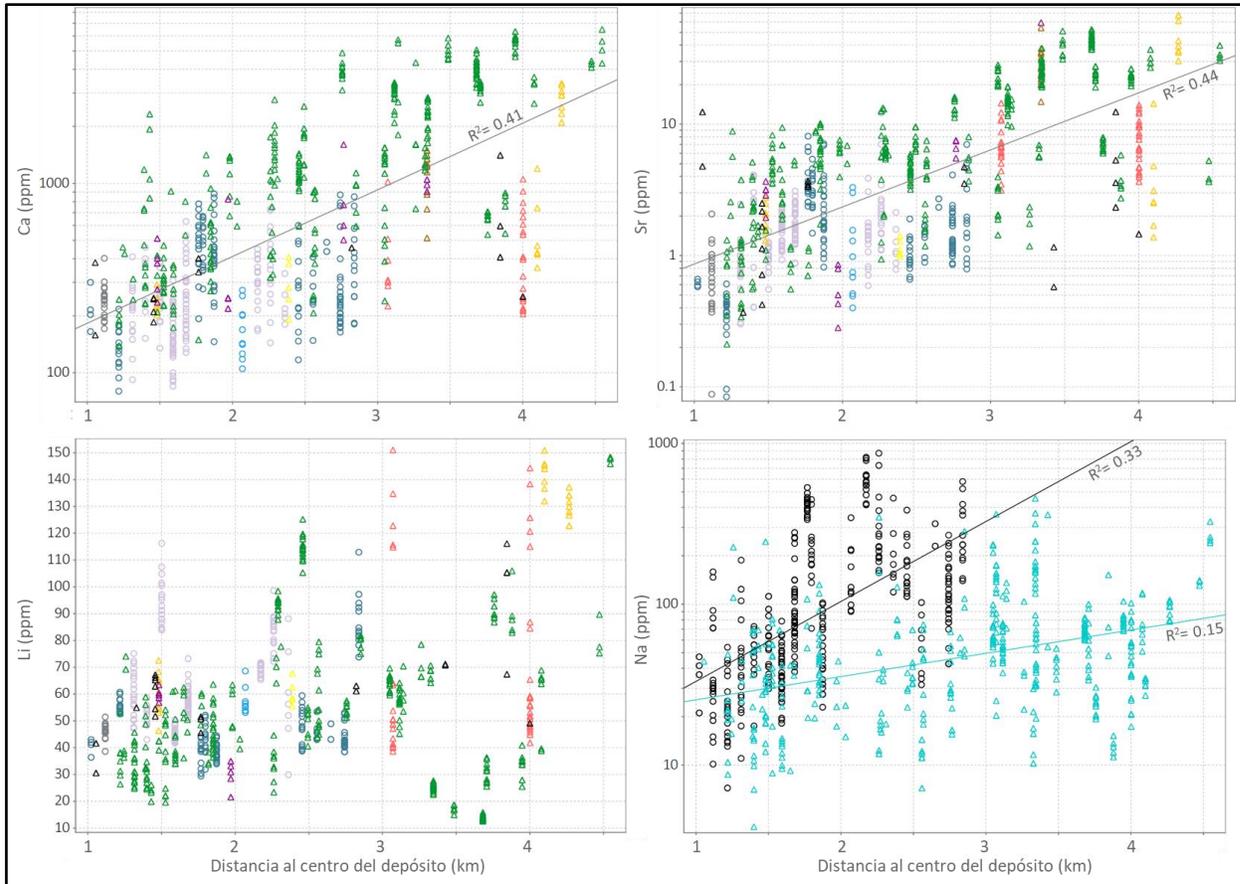


Figura 7.23. Variación de Ca, Sr, Li y Na en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente. Las rectas representan la función de la regresión lineal en el rango indicado. La leyenda es equivalente a la Figura 7.22 para los tres primeros gráficos (Ca, Sr, Li). El gráfico del Na utiliza la leyenda de la Figura 7.21.

El aumento de As, Cu y Pb con la distancia ocurre junto a un grado de dispersión variable, pero generalmente significativo; de hecho, la tendencia es principalmente reconocida por las concentraciones mínimas como es el caso del Pb y el Cu (Figura 7.24). La variación en el As es más consistente en el rango aproximado 1-3 km, al contrario del Pb, cuyo enriquecimiento presenta una menor dispersión desde aproximadamente los 2 km (Figura 7.24). Por último, las concentraciones de Co presentan una baja dispersión a escala de muestra, en términos generales, pero su variación con la distancia es más compleja y se caracteriza por un *trend* de enriquecimiento interrumpido y/o desviado por *clusters* anómalamente empobrecidos (<30 ppm)

principalmente desarrollados en el rango 1-1,591 km; y por *trends* de fuertes enriquecimientos a distintas distancias del centro (Figura 7.24).

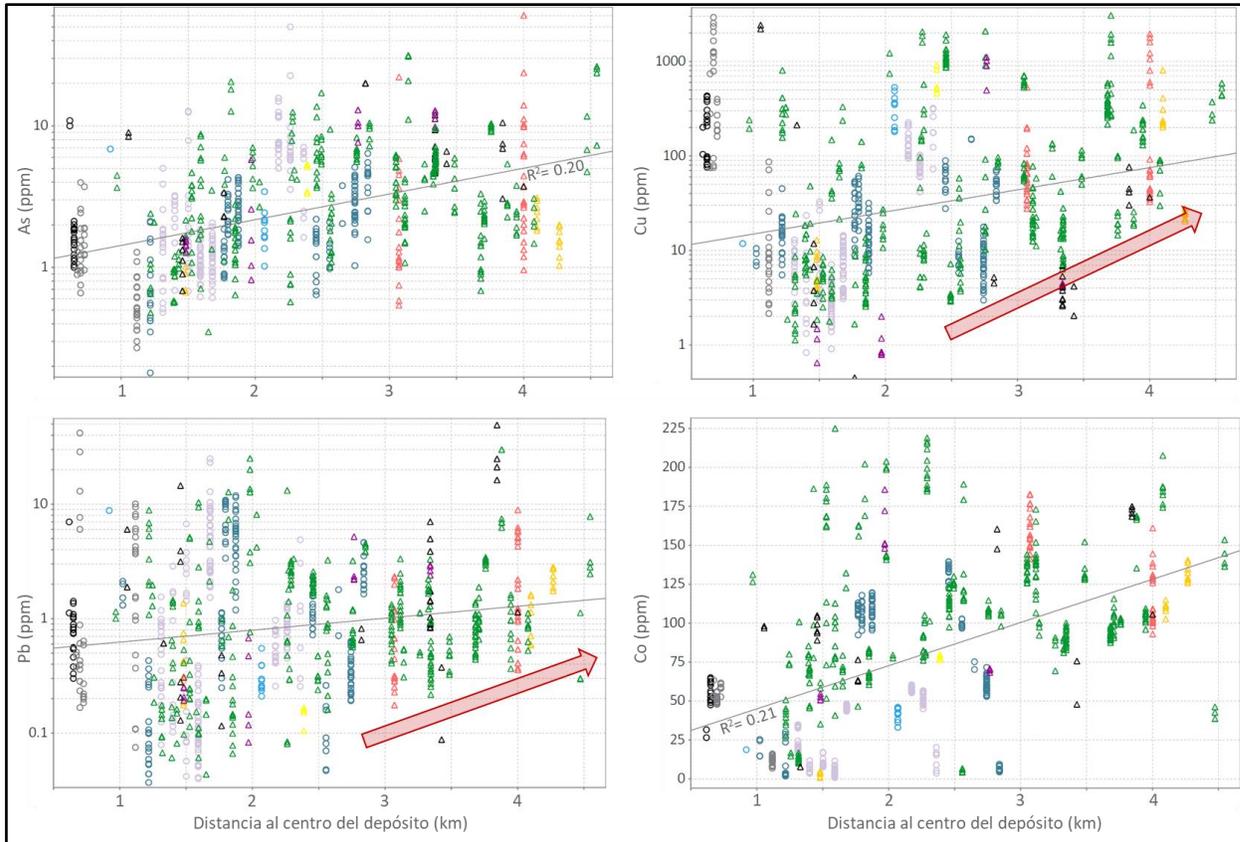


Figura 7.24. Variación de As, Cu, Pb y Co en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente. Las rectas grises representan la función de la regresión lineal. La leyenda es equivalente a la Figura 7.22. Las flechas rosadas ilustran el aumento de las concentraciones mínimas con el aumento de la distancia al centro del depósito.

En términos generales, los bajos coeficientes de determinación en las regresiones de la mayoría de los elementos con la distancia al centro del depósito obedecen a anomalías, dispersiones y desviaciones que se desajustan de los *trends* principales, lo que se atribuye a la influencia de otros factores como la litología, la textura, la distribución espacial de las muestras, e incluso a la posible contaminación en algunos análisis, entre otros.

Además de las tendencias de enriquecimiento proximal y distal, se han observado algunos elementos traza cuyas concentraciones varían con la distancia al depósito definiendo halos o valores máximos y mínimos, de manera similar al Mn. Este es el caso de los halos de B con valores

peak en la zona más próximas al centro (<1 km), a los 2,2 km y cerca de los 2,8-3 km (Figura 7.25). Comportamientos similares al B y al Mn fueron observados en el Zn, el Ni y el Ga.

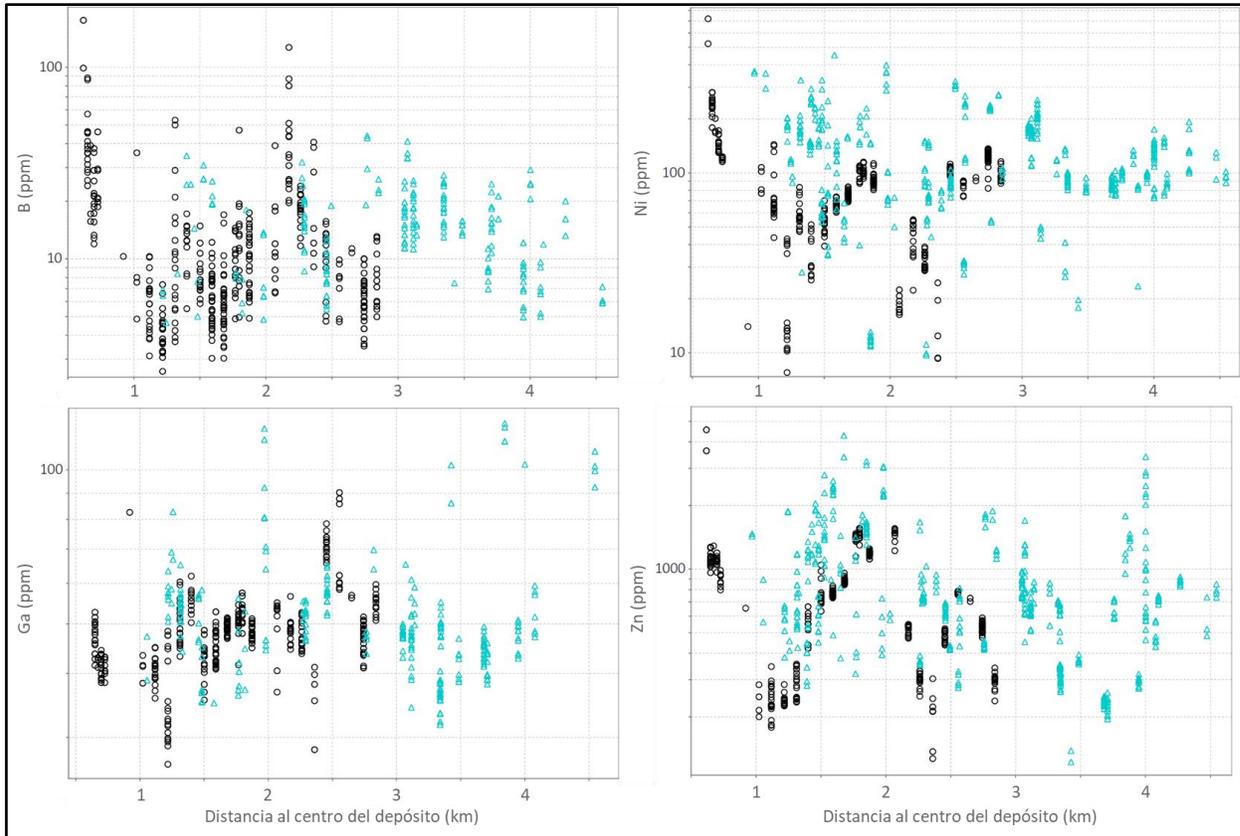


Figura 7.25. Variación de B, Ni, Ga y Zn en las cloritas con respecto a la distancia al centro de El Teniente. Los círculos negros y los triángulos celestes representan las muestras del Adit 71 y del trabajo de Wilkinson *et al.*, (2020), respectivamente.

7.4.1.4. Razones elementales

Las razones entre un elemento enriquecido en zonas proximales y otro enriquecido en zonas distales de sistemas porfíricos, decaen típicamente como una función exponencial desde el centro del depósito, constituyendo potenciales indicadores de proximidad cuantitativa (Wilkinson *et al.*, 2015). El logaritmo de las razones elementales, por su parte, tiende a variar linealmente con la distancia al centro del depósito. De esta manera, se definieron razones elementales de interés, que luego fueron transformadas aplicando el logaritmo. El logaritmo de cada razón se ajustó a la distancia al centro del depósito mediante una regresión lineal simple, y

se obtuvo el coeficiente de determinación en cada caso (Tabla 7.3). Los mejores ajustes ($R^2 > 0,5$) se alcanzan con las razones Ti/Sr, Ti/Ca y Ti/As. Para algunas razones elementales, el coeficiente de determinación es superior al considerar únicamente las cloritas de Wilkinson *et al.* (2020) respecto de todos los datos; estas corresponden a las razones Ti/Pb ($R^2= 0,3262$), Ti/Ba ($R^2= 0,4141$) y Ti/Zr ($R^2= 0,4798$). De manera similar, la razón Ti/Na entregó un $R^2 \approx 0,5$ considerando las cloritas de cada trabajo por separado, superior al obtenido al considerar todos los datos.

Tabla 7.3. Coeficientes de determinación (R^2) de la regresión del logaritmo de distintas razones elementales, para el rango de 1-4,547 km desde el centro del depósito.

Indicador de Proximidad (log)	Coefficiente de Determinación (R^2)
Ti/Sr	0,6123
Ti/Ca	0,5816
Ti/As	0,5226
Ti/Zr*	0,4798
Ti/Li	0,4758
Mg/Sr	0,4648
Ti/Co	0,4512
Ti/Ni	0,4098
Ti/Na**	0,3998
Ti/Pb*	0,2883
Ti/Ba*	0,2854

*Razones para el cual se obtuvo un R^2 mayor considerando solo los análisis de Wilkinson *et al.* (2020).

** Razón para la cual se obtuvieron R^2 mayores en los datos de ambos trabajos de manera independiente, respecto de la totalidad de los datos.

7.4.2. Modelo de regresión

El problema de regresión de la distancia al centro del depósito a partir de la composición química de las cloritas fue abordado utilizando un modelo Random Forest en Python. La base de datos ingresada contiene 867 análisis de cloritas, cuyas distancias al centro oscilan entre 617 y 4546 m. Las concentraciones <LD fueron reemplazados con el valor "0". A partir de los primeros modelos preliminares (no presentados en este trabajo) se decidió ingresar solo elementos químicos como variables predictoras, ya que incluir razones elementales de interés implicó una disminución en el volumen de observaciones, sin una mejora en el rendimiento del modelo.

Al modelo se han ingresado 19 variables químicas como predictoras (Li, B, Na, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Pb, Mg, Al y Fe, en ppm), cuyos valores fueron estandarizados, previo al uso del algoritmo, para ajustar la distribución de todas las variables químicas en un mismo orden de magnitud; esto permite un mejor entendimiento de los datos por parte del modelo. La estandarización fue realizada utilizando la puntuación Z (puntuación que indica a cuántas desviaciones estándar por encima o por debajo de la media se ubica un valor), definida mediante la Ecuación 7.1:

$$Z = \frac{x - \bar{x}}{\sigma} \quad (7.1)$$

donde x es cada valor o dato por transformar, \bar{x} y σ corresponden a la media y a la desviación estándar de la distribución original, respectivamente. Luego, la base de datos fue dividida en conjuntos de entrenamiento (2/3) y evaluación (1/3), y se utilizó la validación cruzada *Stratified K Fold*.

La curva de aprendizaje muestra que el rendimiento del modelo no se estabiliza conforme aumenta el número de observaciones en el conjunto de entrenamiento, no obstante, el error medio absoluto (MAE) es inferior a 250 m a partir de los 350 datos de entrenamiento (Figura 7.26). Por otro lado, las curvas de validación permiten obtener una idea general de los valores óptimos de los hiperparámetros de mayor interés. No obstante, los bosques aleatorios (RF) son evidentemente más complejos que los árboles individuales (CART), y cada curva de validación solo muestra el rendimiento en función de un hiperparámetro, sin considerar la influencia de los otros dos. En consecuencia, el número de árboles, el número máximo de variables y la profundidad máxima de los árboles fueron optimizados de forma paralela utilizando la herramienta GridSearchCV. Para reducir el tiempo de ejecución, los valores posibles para hiperparámetro se redujeron a:

- número de árboles= {10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200};
- número máximo de variables= {3, 5, 7, 10, 15, 19};
- profundidad máxima= {3, 5, 10, 15 y 20}.

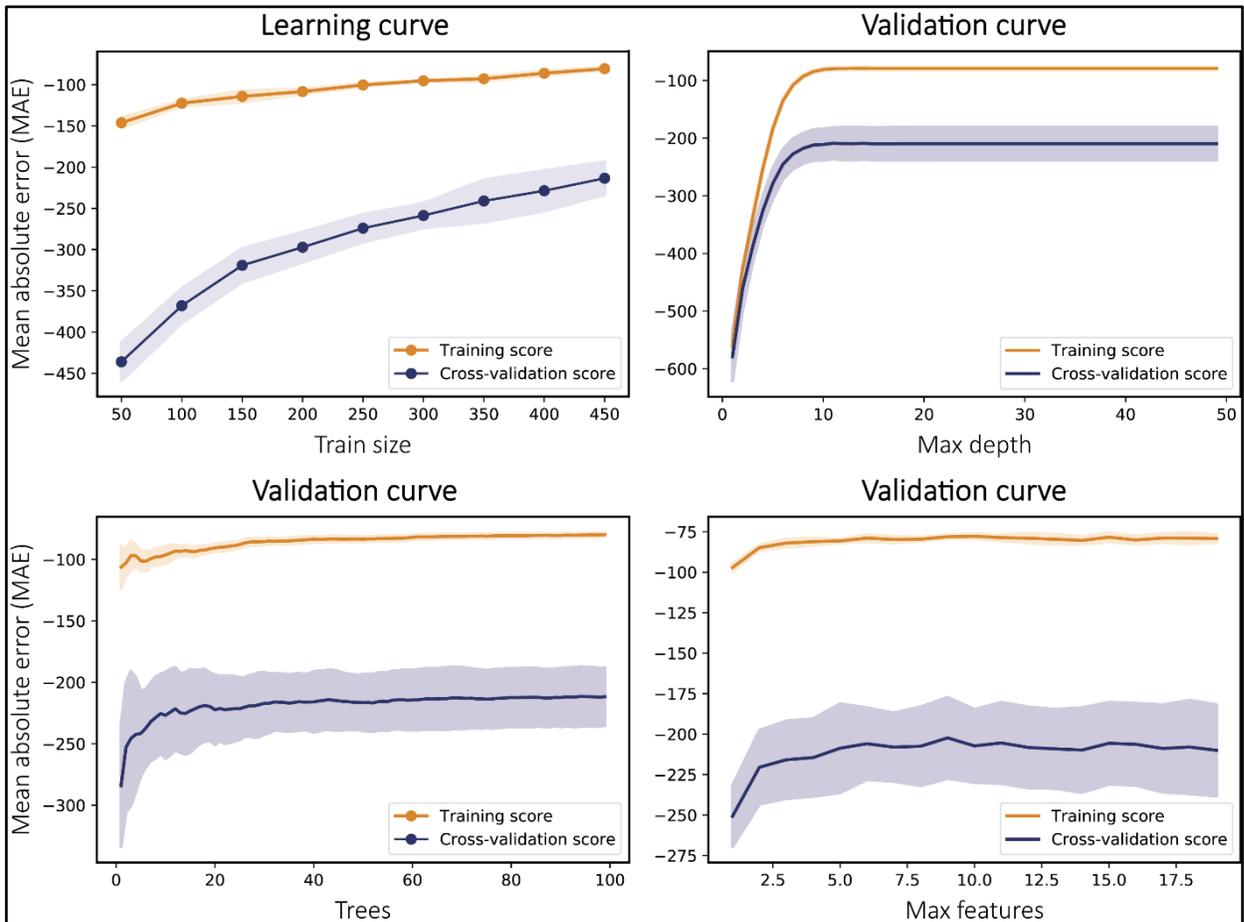


Figura 7.26. Curva de aprendizaje y curvas de validación en el modelo de regresión con RF.

Los resultados del *GridSearchCV* corresponden a una serie de combinaciones de hiperparámetros asociados a un modelo con MAE levemente superior o cercano a 200 m. El mejor estimador se obtiene con 160 árboles, una profundidad máxima de 15 y una cantidad máxima de 15 variables por árbol. El rendimiento del modelo resultante se indica en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Rendimiento del modelo de regresión de la distancia al centro del depósito. MAE: error medio absoluto. MSE: error cuadrático medio. RMSE: raíz del error cuadrático medio. R^2 : coeficiente de determinación.

Métrica	Conjunto de entrenamiento	Conjunto de prueba	Conjunto completo
MAE	72,05 m	163,21 m	102,44 m
MSE	16507,57 m ^{1/2}	96274,01 m ^{1/2}	43096,38 m ^{1/2}
RMSE	128,48 m	310,28 m	207,60 m
R^2	0,98	0,89	0,95

7.4.2.1. Representación gráfica e importancia de las variables

A diferencia de CART, la visualización en árboles de un modelo RF no es viable, por lo que su interpretación se vuelve más compleja. Una manera de comprender el modelo es apreciando la contribución de cada una de las variables ingresadas. Al respecto, se han implementado varias alternativas que permiten obtener una idea de dicha contribución o importancia variables:

1) *Mean decrease impurity (MDI)*: es una función propuesta por Breiman (2001, 2002) que calcula la importancia relativa de cada variable predictora sumando la disminución de la impureza ponderada para todos los nodos en donde se utilizó dicha variable, promediada sobre todos los árboles en el bosque. En consecuencia, la importancia relativa de una variable será un valor entre 0 y 1, y la suma de todas las importancias será igual a 1. Esta medida es muy utilizada, pero tiene dos desventajas: 1) es computada utilizando solo el conjunto de entrenamiento, y 2) está sesgada hacia variables con una alta cardinalidad (Pedregosa *et al.*, 2011).

2) *Mean increase error o permutation importance*: Breiman (2001, 2002) también propone evaluar la importancia de una variable predictora midiendo la disminución en el promedio del error del bosque cuando los valores de dicha variable son permutados aleatoriamente en las muestras *out-of-bag*. Esta medida está menos sujeta al sesgo que el MDI. La métrica utilizada en este trabajo es el MAE (*mean absolute error*) ya que permitirá visualizar el error en metros.

En la Figura 7.27 se muestra la importancia de las variables predictoras en el modelo, utilizando los dos criterios previamente definidos. Ambos concuerdan en términos generales, señalando al Sr y al Ti como las variables más importantes, seguidos del As y el Ca, y en menor grado el Co, Cu, Zn, Ni, Mn, Li y Al. En tanto, el Fe, Na, B, Ga, Mg y V tienen una importancia mucho menor asociándose a errores de menos de 50 m. Ni el Cr ni el Pb se consideran importantes de acuerdo con ambos criterios.

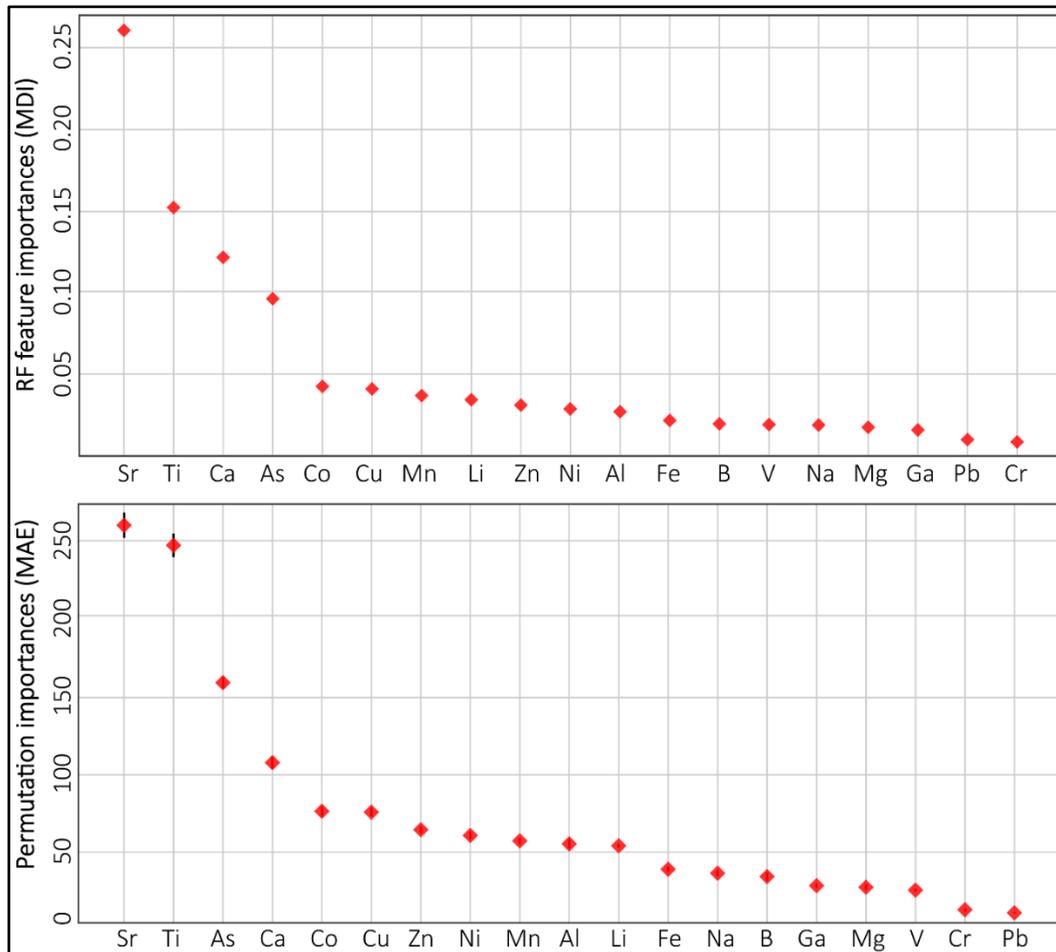


Figura 7.27. Importancia de las variables en el modelo RF en el conjunto de entrenamiento. El gráfico superior muestra la importancia de las variables según el *mean decrease in impurity* (MDI). El gráfico inferior muestra las importancias permutadas.

Uno de los métodos más confiables para entender el impacto de las variables es el *SHAP value* (*SHAP: SHapley Additive exPlanations*; Lundberg & Lee, 2017). Este se basa en los *shapley values* de la teoría de juegos para explicar cómo cada uno de los jugadores que intervienen en un juego colaborativo contribuyen al éxito de la partida. La gran utilidad de este método es que no sólo nos permite conocer la importancia de las variables, sino también nos indica si tiene un impacto positivo o negativo en las predicciones. No se pretende explicar en detalle el funcionamiento matemático de esta herramienta, pero sí es necesario comprender su interpretación.

Los *SHAP values* de todo el conjunto de datos está representado en la Figura 7.28. Para cada variable predictora, se muestra un conjunto de puntos cuyo color varía entre rojo y azul. En este

modelo, colores rojos representan altas concentraciones del elemento, y viceversa para los colores azules. Hacia la derecha del valor "0" se ubican los puntos cuyos *SHAP values* aportan más en la predicción de distancias mayores (zonas distales), mientras que hacia el lado izquierdo se ubican aquellos que aportan a predecir distancias menores o proximales al centro del depósito. El color de los puntos hace referencia a los valores que toman las variables predictoras; en este caso, las concentraciones de cada elemento disminuyen desde rojo a azul.

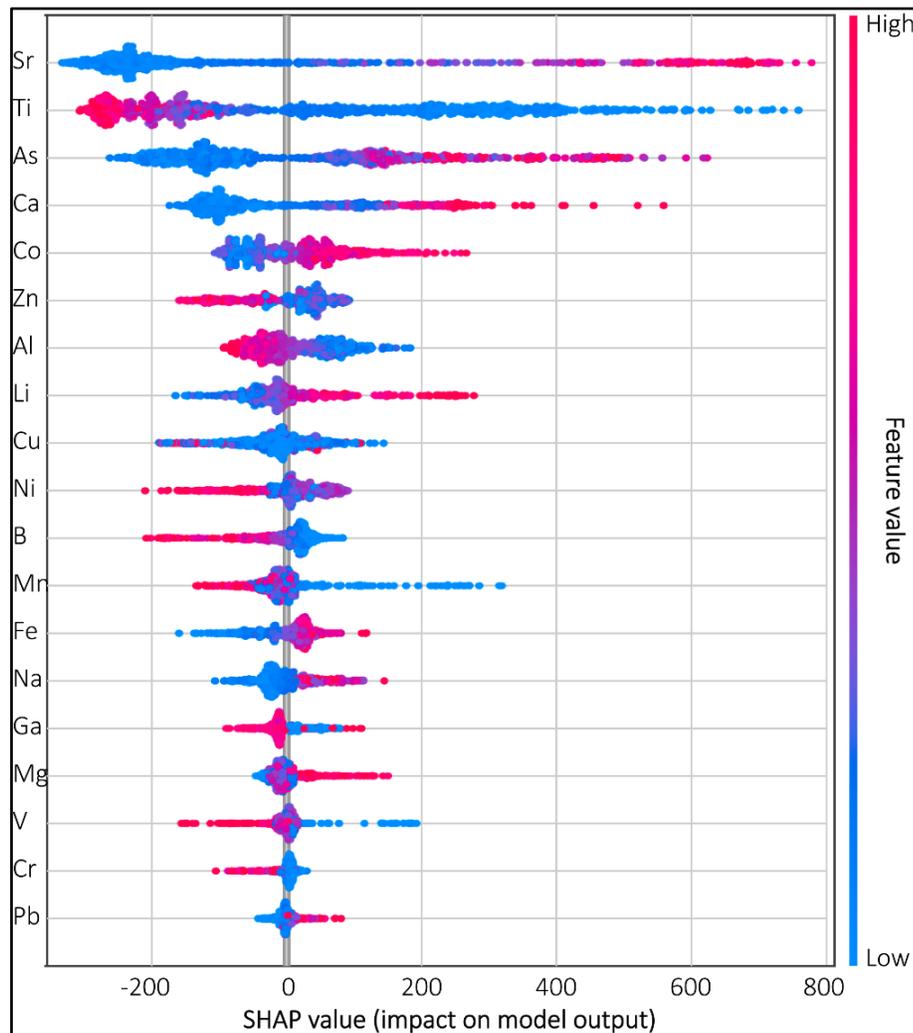


Figura 7.28. *Shap values* del modelo de regresión RF.

De la Figura 7.28 se confirma que el Sr, Ti, As y Ca constituyen las variables más importantes para el modelo. Las altas concentraciones de Sr, As, Ca, Co, Li, Na, Fe, Mg y Pb se relacionaron con una mayor relevancia en la predicción de distancias mayores. Por el contrario, altas concentraciones

de Ti, Al, Zn, Ni, B, Mn, V, Cr y Ga se asociaron a una mayor relevancia para predecir distancias menores.

Al comparar las predicciones respecto de la distancia real al centro del depósito, es notorio que el modelo tiende a sobreestimar la distancia bajo los $\approx 2,3$ km, y a subestimarla desde cerca de los 2,75 km (Figura 7.29). La distribución del error (residuo) es normal con promedio de -8.68 m y una desviación estándar igual a $206,365$ m.

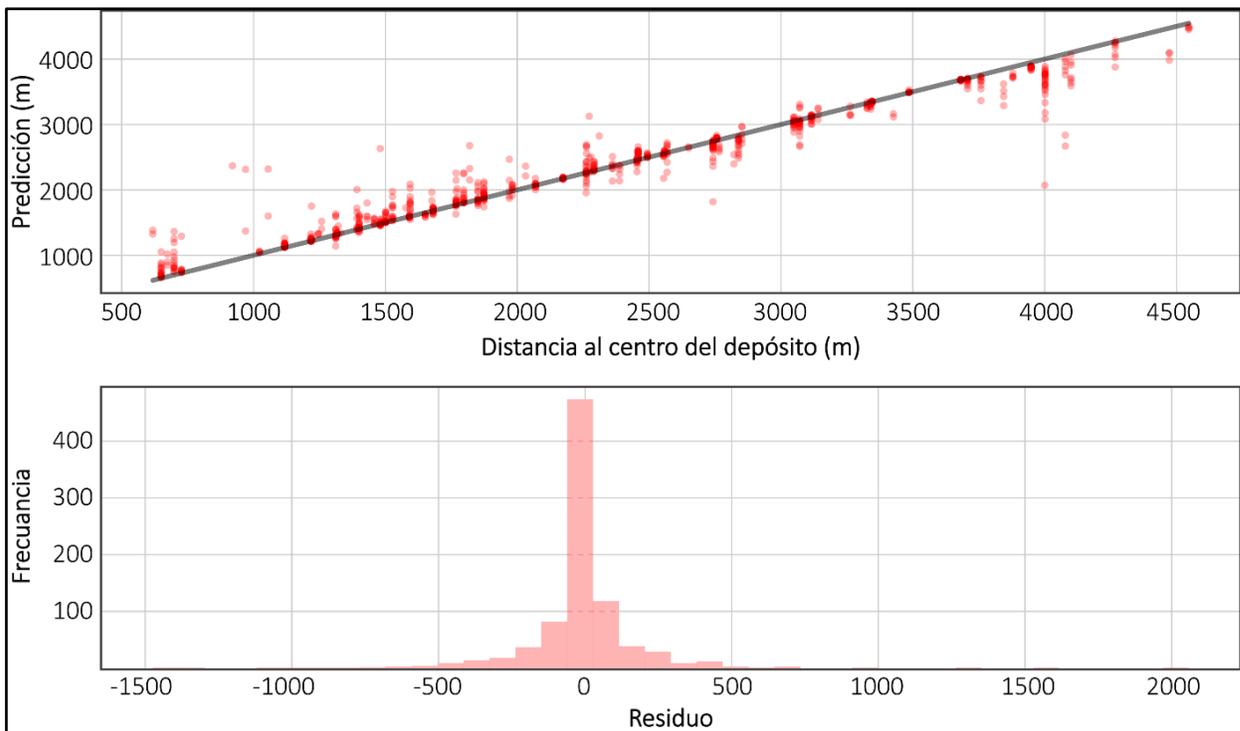


Figura 7.29. Distancia al centro del depósito (m) real vs. predicha (arriba) y distribución del error (abajo) del modelo RF.

8. DISCUSIÓN

8.1. Control químico en el color de interferencia de las cloritas

8.1.1. Análisis de errores de los modelos

Los rendimientos obtenidos en los modelos 1 y 2 (cercaos al 80%) se consideran optimistas, en particular considerando la simplicidad del modelo 1. Aun así, en ningún caso fue posible representar a toda la población de cloritas a partir de los datos entregados, por lo que conviene analizar los errores.

Las clasificaciones incorrectas de los modelos pueden atribuirse a tres problemáticas principales: 1) errores en las variables predictoras (ruido o contaminación), es decir, asociados a la composición química determinada por cada técnica analítica, y en el consecuente recálculo de los parámetros cristalquímicos; 2) errores por falta de información, debido a la posible existencia de otras variables que influyan en el color de interferencia (por ejemplo, el estado de oxidación de los elementos, la razón O/OH, entre otros, Bailey, 1988), pero que no están consideradas en estas bases de datos; y 3) errores asociados a la variable a predecir, ya sea por la asignación o determinación incorrecta o imprecisa del color correspondiente a un análisis de clorita.

Al analizar las predicciones incorrectas se observan algunos aspectos importantes. En el modelo 1, el total de errores involucra a 11 muestras de roca, de las cuales 10 contienen cloritas con al menos dos de los tres colores registrados. En el modelo 2, los errores provienen de 16 muestras, de las cuales 12 también presentan cloritas con más de un color de interferencia. La relevancia de estas observaciones reside en el hecho de que solo 12 muestras del Adit 71 registran cloritas con dos o tres colores de interferencia. Por otro lado, la gran mayoría de las cloritas azul-violeta mal clasificadas fueron predichas por el modelo como marrón-anaranjadas. Este tipo de error proviene en su mayoría de muestras ubicadas a 1,15 y 1,45 km de la Brecha Braden (ET A71-14, 15 y 8) en los modelos 1 y 2, además de otras muestras más distales (1,85-2,15 km) en el modelo

2, y se correlaciona relativamente bien con intercrecimiento de cloritas azul-violetas y marrón-anaranjadas (Figura 8.1). De manera muy similar, las predicciones incorrectas en el par verde-grisáceo/marrón-anaranjado se atribuyeron principalmente a cloritas con variaciones entre estos dos colores en un mismo agregado (ej. ET A71-19, Figura 8.1b). En consecuencia, los errores en el modelo se explican principalmente por la distribución heterogénea de los distintos colores de interferencia en las cloritas, a escala de grano. El análisis de los modelos, por tanto, se basará principalmente en las predicciones correctas del modelo.

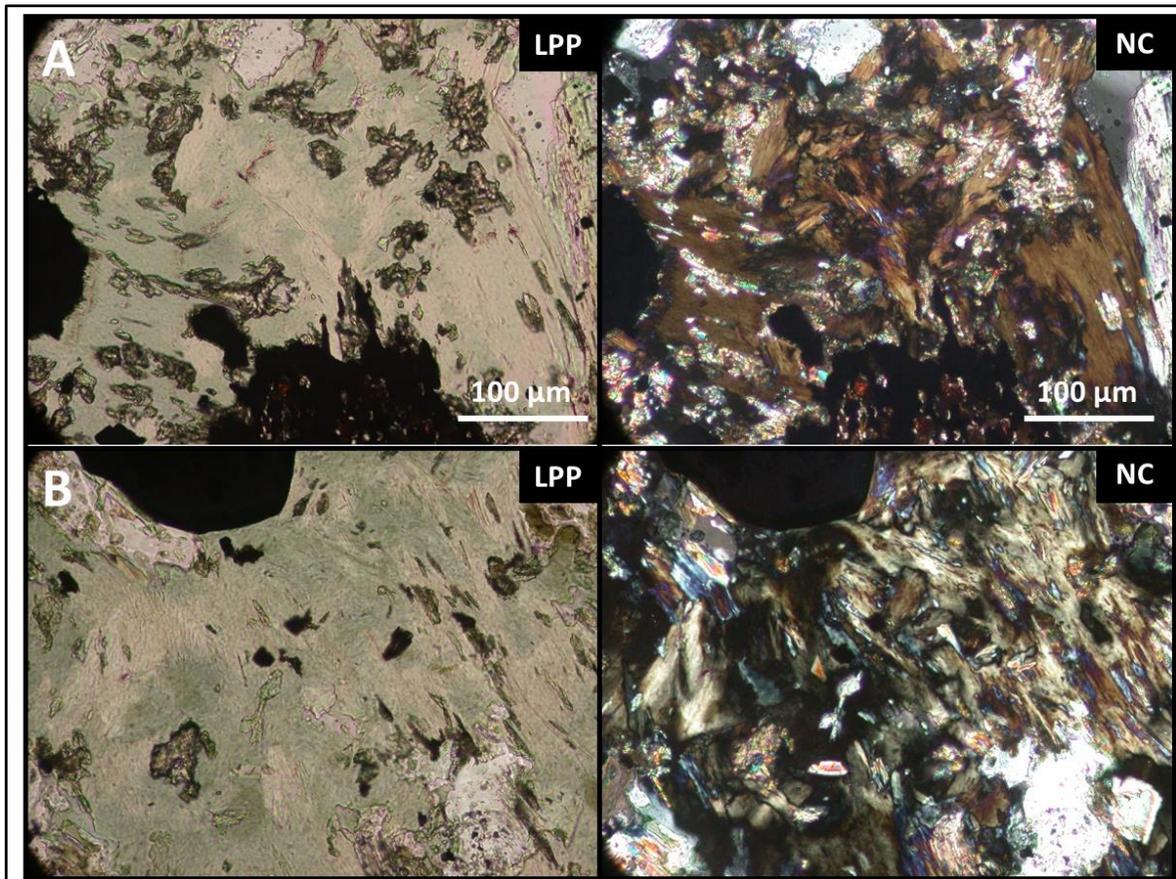


Figura 8.1. Intercrecimientos entre cloritas con distintos colores de interferencia anómalos. A) Intercrecimiento entre cloritas de tonos marrón-anaranjados y azul-violetas en la muestra ET AT71-12. B) Intercrecimiento entre cloritas de los tres colores de interferencia anómalos en la muestra ET A71-19. Modificado de Schulz (2020).

En comparación con el modelo 1, el modelo 2 se considera menos representativo ya que a pesar de ser más complejo (utiliza más variables y nodos), su rendimiento es similar e incluso levemente

inferior. Esto es atribuible, en parte, a la menor resolución espacial de los análisis LA-ICP-MS que aumenta la probabilidad de incorporar cloritas de otros colores.

8.1.2. Análisis de los modelos

De acuerdo con los dos modelos, el contenido de Fe y/o Mg son las variables químicas más relacionadas con el color de interferencia en las cloritas, consistente con trabajos previos (Ver Subcapítulo 3.2). Si bien la mayoría de las variables derivadas del Fe (Fe total, Fe²⁺, Fe en los sitios M1+M3, entre otras) explica relativamente bien los distintos colores de interferencia observados en las cloritas, solo la proporción de Fe en el sitio octaédrico M1 (XFeM1) representa a las cloritas verde-grisáceas como una población estadísticamente distinta (Figura 8.2). Aparentemente, este es un hallazgo sin precedentes y sugiere que la distribución del Fe en los sitios octaédricos podría tener un rol en el origen del color verde-grisáceo observado en las cloritas. La interpretación de este hallazgo, sin embargo, debe analizarse con cuidado, ya que se desconoce el método exacto mediante el cual el programa WinCcac calcula la repartición catiónica del Fe.

Al analizar los parámetros cristaloquímicos de los análisis, se reconocen ciertos aspectos que dan indicios del significado del sitio M1: 1) la razón Fe/Mg se mantiene más bien constante a lo largo de todos los sitios octaédricos; 2) los sitios M2+M3 se encuentran siempre llenos; 3) el Al octaédrico es alojado principalmente en el sitio M4; y 4) el sitio M1 aloja las vacancias. Estas características son consistentes con modelos de repartición catiónica ordenada como los propuestos por Vidal *et al.* (2001, 2005, 2006) (basados en Holland *et al.*, 1998), y señalan que el Fe²⁺ y Mg son ingresados al sitio M1 después de que los sitios M2+M3 ya han sido llenados. El contenido de Fe comparativamente menor en el sitio M1 (respecto de M2 y M3) en las cloritas también ha sido planteado en trabajos experimentales de espectroscopía Mössbauer y/o estudios de orbitales en cloritas, y obedecería, en parte, a diferencias en las fuerzas de enlace Fe-O entre estos sitios (Lougear *et al.*, 2000; Steudel *et al.* (2016).

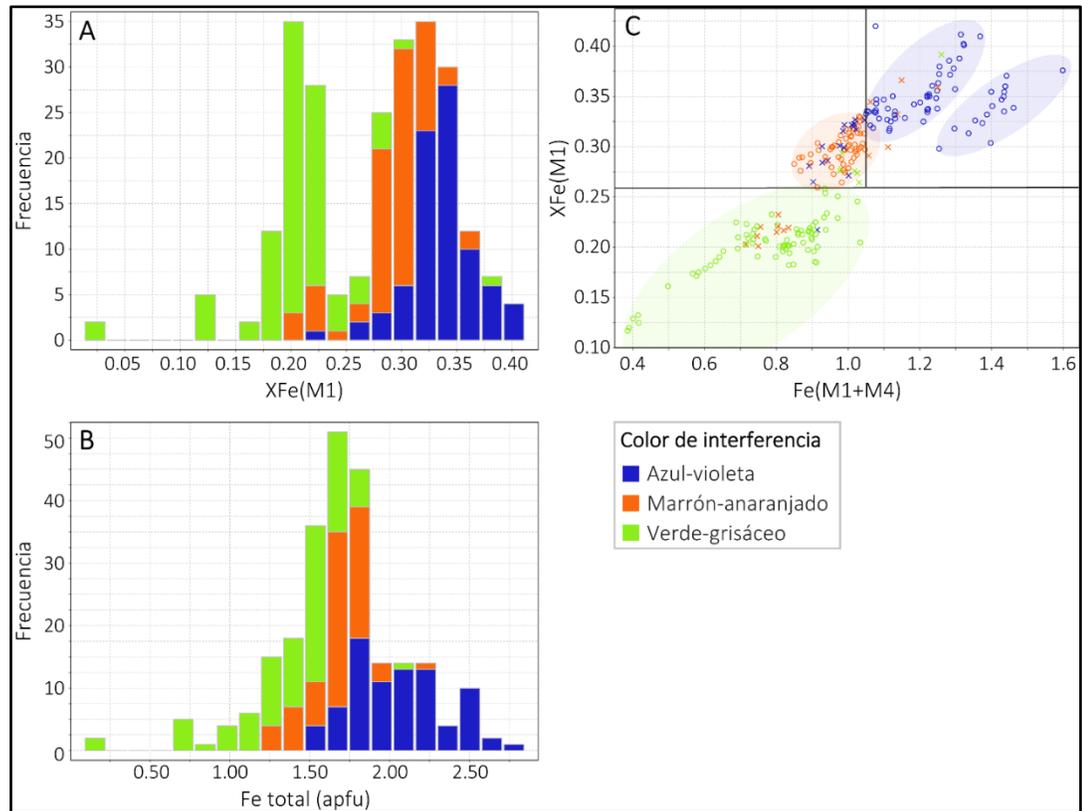


Figura 8.2. Relaciones entre el contenido de Fe y los colores de interferencia en las cloritas del Adit 71. Histogramas de la proporción de Fe en el sitio M1 (A) y del contenido de Fe total (B); y diagrama de dispersión $XFe(M1)$ vs. $XFe(M1+M4)$ mostrando los límites propuestos por el modelo (C). Las elipses de colores muestran las tendencias de cada uno de los grupos de cloritas.

En resumen, el color verde-grisáceo observado en las cloritas del Adit 71 es mejor explicado por un déficit de hierro en el último sitio octaédrico ocupado por este elemento (M1). Para establecer una relación causativa sería necesario integrar estudios de cristalofísica con microscopía óptica y cristalquímica, así como descartar la posibilidad de que este hallazgo sea el resultado de la sensibilidad de este sitio a las variaciones de Fe.

De acuerdo con el análisis preliminar, con el modelo 1 y con trabajos previos, el criterio para clasificar a las cloritas azul-violeta basado en la razón Mg/Fe, presente en el modelo 2, reafirma que estos elementos constituyen un control de primer orden en el color de interferencia de las cloritas. En contraste, el Na no es fácilmente asociable al color de interferencia; de hecho, desde el nodo asociado al Na, el grado de impureza aumenta hacia una de sus hojas (Figura 7.11). La presencia de este elemento en el modelo proviene probablemente de coincidencias espaciales

en la zona proximal de la Brecha Braden, por lo que su influencia en esta característica óptica se ha desestimado.

La suma Ni+Zn es la variable más importante para clasificar las cloritas marrón-anaranjadas según el modelo 2. Evaluar el rol de esta variable es de gran interés ya que el color marrón-anaranjado representa una zona de transición poco delimitada, entre las cloritas azul-violeta (ricas en Fe), y aquellas verde-grisáceo (pobres en Fe). Del modelo 2 se deriva que el color marrón-anaranjado está favorecido por enriquecimientos en Ni+Zn cuando el contenido de Fe supera hasta ≈ 1.6 veces el de Mg, al mismo tiempo que este último no supera el 11.16% en peso, esto es, concentraciones intermedias de Fe y Mg (Figura 8.3, Ni+Zn vs. Mg). En las cloritas del Adit 71, tales condiciones restringen al Mg y Fe a 8.00-11.15% y 10.70-16-32% en peso, respectivamente.

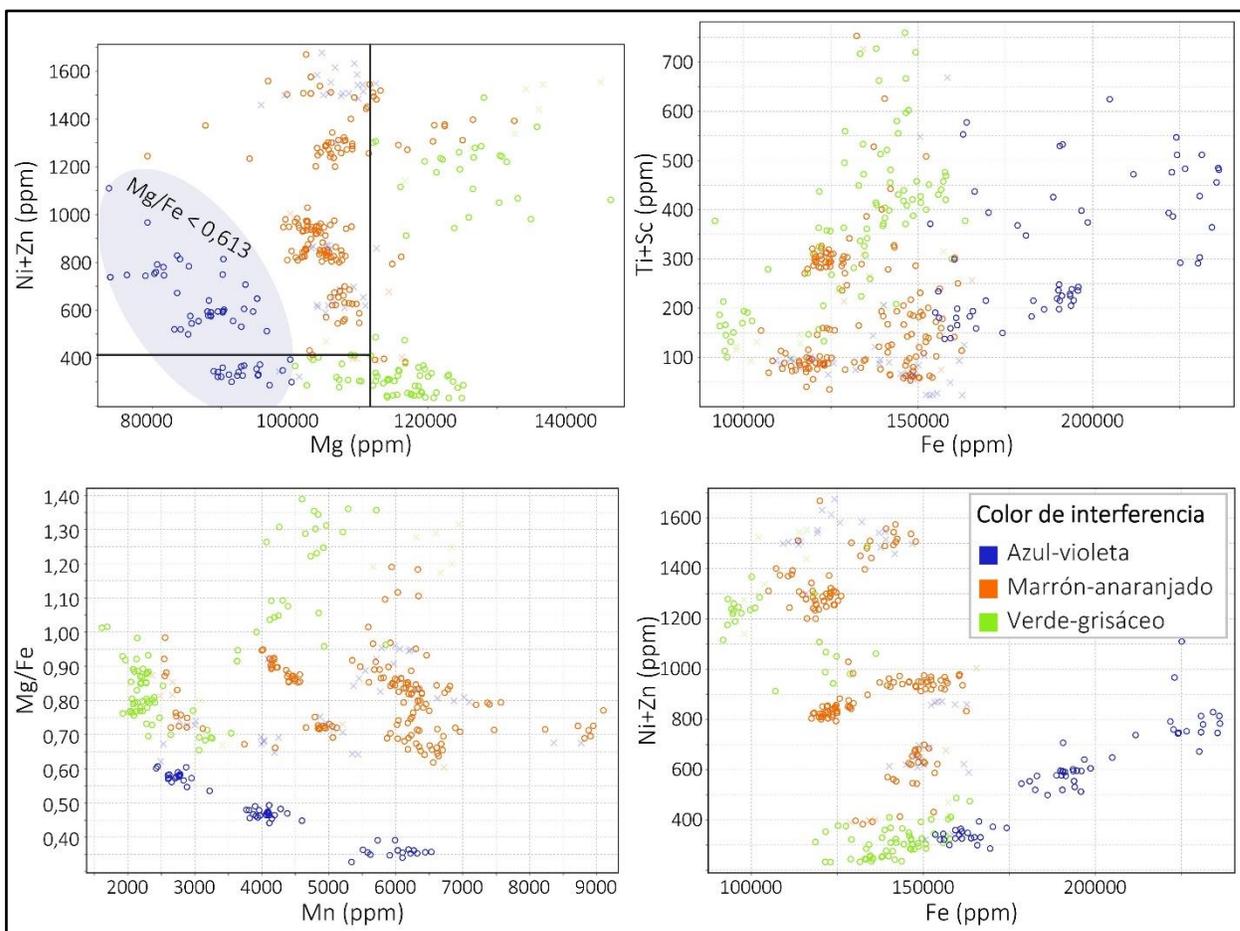


Figura 8.3. Relación entre metales de transición y Mg con el color de interferencia en las cloritas. Las predicciones incorrectas del modelo se indican con "x" y transparencia.

Al excluir las predicciones incorrectas del modelo, las cloritas marrón-anaranjadas exhiben enriquecimientos variables en Ni+Zn e incluso en otros metales como el Mn, siempre a concentraciones intermedias de Fe y Mg (Figura 8.3, Mn vs. Mg/Fe); es importante señalar que esta característica no muestra sesgos espaciales en relación con la distancia a la Brecha Braden. En las cloritas del Adit 71, la suma Ni+Zn se correlaciona positivamente con el Fe a lo largo de tres *trends*, siendo los dos más enriquecidos en Ni+Zn conformados principalmente por cloritas marrón-anaranjadas (Figura 8.3, Ni+Zn vs. Fe). Por el contrario, metales de transición de mayor valencia como el Ti y el Sc, también presentan correlaciones positivas con el Fe, pero en las cloritas marrón-anaranjadas la suma Ti+Sc se encuentra, en su gran mayoría, por debajo de los 350 ppm (Figura 8.3, Ti+Sc vs. Fe). Se presume que el enriquecimiento en metales de transición divalentes y el empobrecimiento en aquellos trivalentes se relaciona con las complejas sustituciones involucradas en la estructura de la clorita, y posiblemente con el color marrón-anaranjado de las cloritas. Esta observación es similar a los contenidos comparativamente superiores de R^{2+} e inferiores de R^{3+} en los análisis EMPA (Figura 7.5).

La integración de ambos modelos señala que el contenido de Fe y posiblemente Mg, constituyen un control de primer orden en el color de interferencia de las cloritas del Adit 71, y sugieren posibles controles de segundo orden relacionados con la abundancia relativa y la distribución de los metales de transición a lo largo de los distintos sitios octaédricos. La robustez de ambos modelos mejorará considerablemente en la medida que sean reentrenados con más datos de cloritas formadas en distintos ambientes geológicos.

8.2. Clorita como monitor de la precipitación metálica

8.2.1. Análisis del modelo de clasificación

Las cloritas del Adit 71 pueden distinguirse según el halo de mineralización sulfurada en el que se encuentran, solo mediante su contenido de Co, V, y la razón Ti/Na. Este modelo se considera relevante debido a su alto rendimiento y a la baja cantidad de variables que utiliza.

Pese a su amplia variación composicional, CART ha clasificado correctamente la totalidad de las cloritas del halo periférico. Solo dos análisis de cloritas del halo pirítico fueron clasificados como del halo periférico, pero sus concentraciones de Co se aproximan al campo del halo pirítico (Figura 8.4A), por lo que no tendrá influencia en el análisis interpretativo. Los principales errores del modelo están asociados al halo de mena, y pueden explicarse, en parte, por la baja cantidad de observaciones disponibles para esta clase ($n = 26$). Aún así, a excepción de 4 observaciones, todas las cloritas del halo de mena contienen ≥ 412 ppm V, independiente de la razón Ti/Na (Figura 8.4B). De hecho, los cuatro análisis que no se ajustan a este modelo (300-368 ppm de V) pertenecen a muestras ubicadas en los límites de los halos de mena, asociados a cambios de las unidades litológicas definidas para el Adit 71 (ET-A71-29, que se ubica en el límite entre el halo de mena del CMET y la zona interna rica en pirita de la Brecha Braden, y ET-A71-25, de la unidad MD y ubicada justo antes del límite entre el halo de mena y el pirítico). Además, estos análisis coinciden con las únicas cloritas pseudomórficas y en cristales individuales registradas en el halo de mena.

Gracias a la baja dimensionalidad de este modelo, una representación tridimensional permite la visualización inmediata de las diferencias en las cloritas de los tres halos de mineralización sulfurada (Figura 8.4C); esta distinción aun es clara considerando dos variables (Figura 8.4B). Curiosamente, estas variables también distinguen a las cloritas de la zona interna rica en pirita, en la Brecha Braden, que no fueron incluidas en el entrenamiento del modelo.

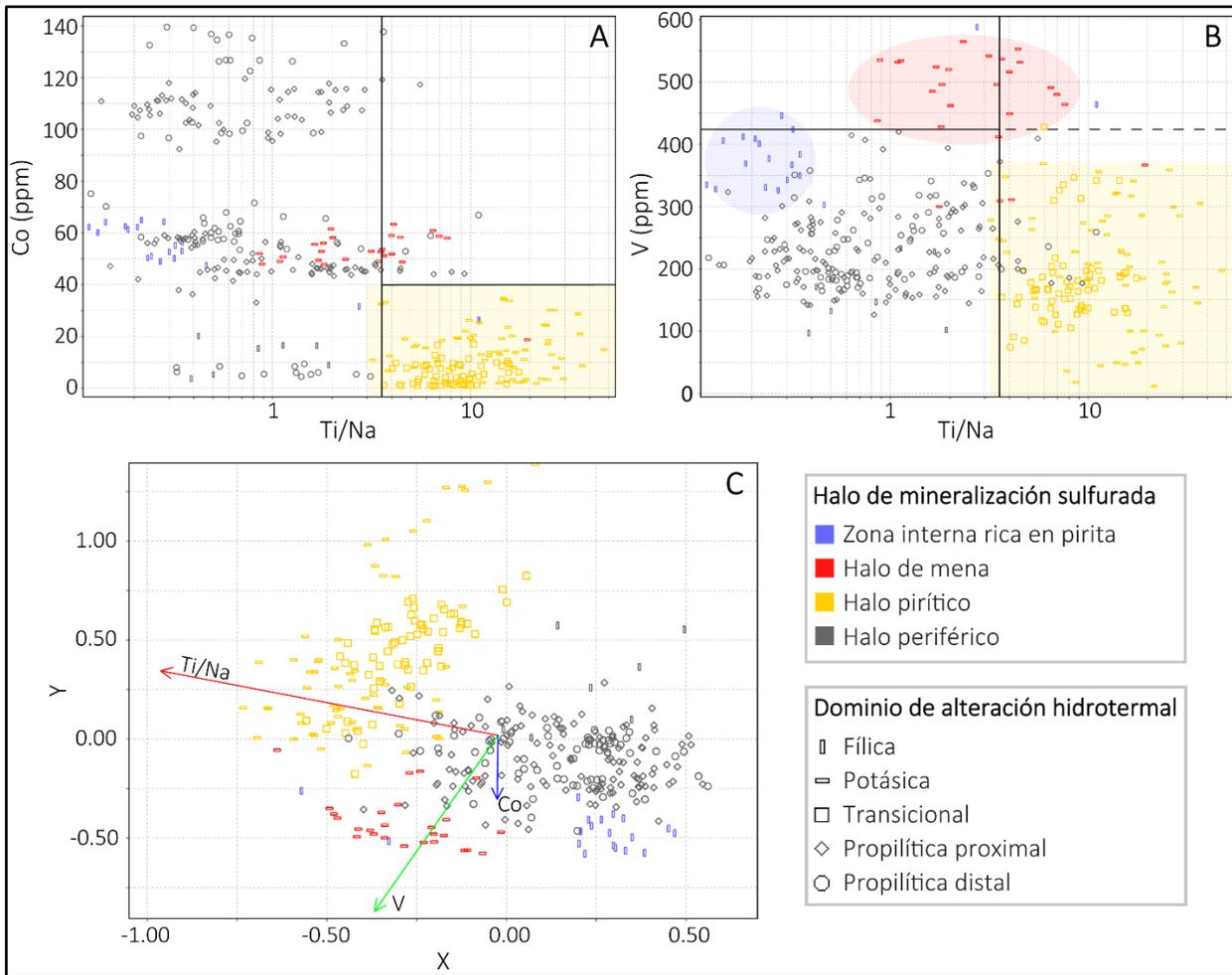


Figura 8.4. Diagramas para la clasificación de cloritas según el halo de mineralización sulfurada en el Adit 71. A) Ti/Na vs. Co; B) Ti/Na vs. V; C), Representación tridimensional de Ti/Na, Co y V mostrando la separación de los cuatro grupos de cloritas.

Pese todas las variables de entrada, el modelo ha escogido variables discutidas en el análisis preliminar, y su distribución no es ajena a los procesos genéticos de sistemas porfíricos mineralizados. A continuación, se realiza un análisis de cada una de estas variables.

8.2.1.1. Vanadio

En distintos depósitos porfíricos, el V en las cloritas ha sido reconocido por su enriquecimiento proximales y su disminución hacia zonas distales, en escalas desde cientos de metros a más de un kilómetro (ej. Batu Hijau, Yandong, Tuwu, El Teniente, Northparkes; Wilkinson *et al.*, 2015; Xiao *et al.*, 2018a,b; Schulz, 2020; Wilkinson *et al.*, 2020; Pacey *et al.*, 2020b). En el depósito E48 del

distrito Northparkes, Pacey *et al.* (2020b) reportaron la disminución abrupta de ≈ 400 a ≈ 100 ppm en el V contenido en cloritas, desarrollada entre los 600-800 m desde el centro del depósito; entre los 2 y 4 km, este elemento aumenta gradualmente a valores promedios de 300-400 ppm. Además, estos autores encontraron que los valores mínimos de Ni y V en las cloritas coinciden con los máximos de Mn y Zn, interpretados como el resultado de la competencia entre estos metales por el sitio octaédrico M^{2+} . Xiao *et al.* (2018b) plantea que la incorporación de V (y también de Sc, Ti, Ga, Li, Sr, Mn y Zn) en las cloritas puede estar controlada por la temperatura de formación.

En las cloritas del Adit 71, el V disminuye progresivamente desde el halo de mena (400-600 ppm) hasta el halo pirítico (0,85 km de la Brecha Braden, < 150 ppm), para luego aumentar levemente hasta volver a disminuir en la zona fílica. La competencia entre el V con el Mn o el Zn por los sitios M^{2+} no es evidente en las cloritas de El Teniente. En contraste, sí se observa una tendencia positiva (a grandes rasgos) con el Ti, principalmente en cloritas hospedadas en rocas ígneas de composición intermedia y ácida, no así en aquellas máficas (Figura 8.5). Lo anterior apoya la idea de que la incorporación de V en las cloritas está controlada por la temperatura de formación, aunque también puede ser influenciada por la composición de la litología hospedante; no se descarta la participación de otros factores, en vista de la dispersión de este elemento a escala de muestra. Entonces, la elección del V para definir el halo de mena proviene de la alta temperatura de formación de las cloritas y de la roca de caja máfica que hospeda este halo, sugiriendo que el umbral definido por el modelo está probablemente sobreestimado.

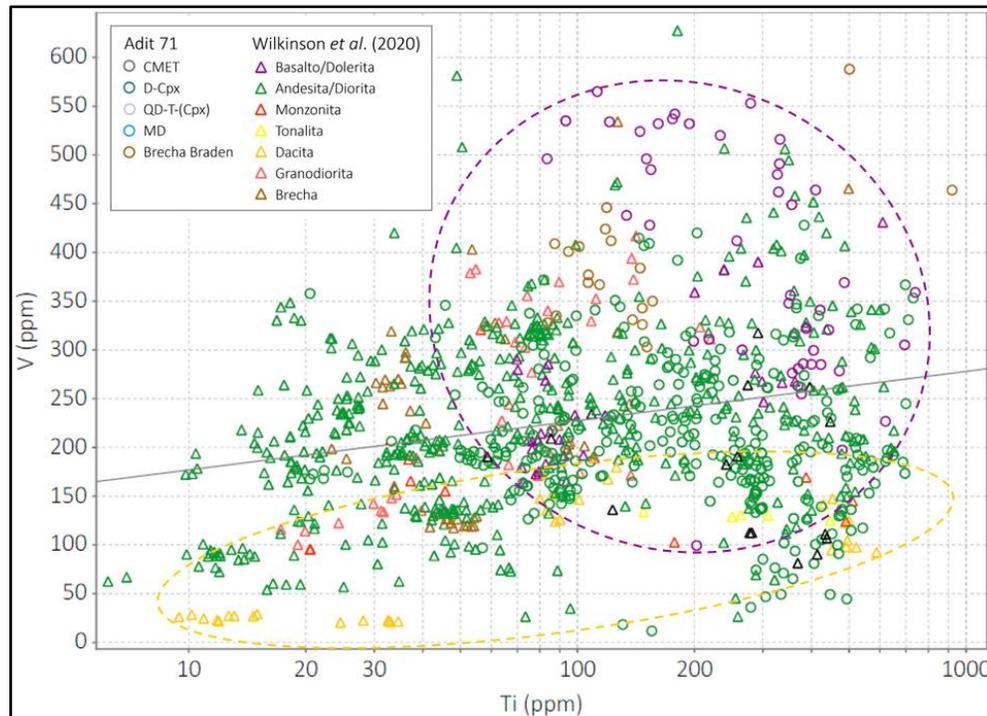


Figura 8.5. Diagrama de dispersión de V vs. Ti en las cloritas de El Teniente. Note que las litologías básicas se enriquecen más en V que en Ti, y lo opuesto ocurre para dacitas y tonalitas. La línea segmentada morada agrupa las litologías básicas, y aquella amarilla agrupa a las tonalitas y dacitas.

8.2.1.2. Cobalto

El bajo contenido de Co en las cloritas es el mejor rasgo que caracteriza el halo pirítico (Figura 8.4A), y su interpretación más consistente es la definición misma que de este halo: la presencia de pirita, tal y como fue previamente planteado por Schulz (2020). La influencia de los cambios en la abundancia de un mineral sobre la composición química de otro ocurre debido a la partición química preferencial entre el fluido y las distintas fases. En particular, la pirita puede incorporar proporciones muy significativas de Co (ej. Reich *et al.*, 2016; Duran *et al.*, 2019), llegando a constituir su principal hospedador en algunos depósitos (ej. Velásquez *et al.*, 2020). Es esperable, entonces, que este elemento sea incorporado preferencialmente en la pirita respecto de la clorita.

Para evaluar esta hipótesis, se ha comparado el Co contenido en las cloritas con la abundancia de pirita en las muestras del Adit 71; esta última se ha aproximado a partir de estimaciones visuales

(descripciones microscópicas, Heredia (2018)). Dado que el porcentaje de pirita puede tener un error significativo, este será interpretado en términos relativos. Notablemente, la abundancia estimada de pirita se correlaciona negativamente con el Co en las cloritas y positivamente con la razón Co_{roca}/Co_{chl} (Figura 8.6). La presencia de cloritas pobres en Co en muestras con pirita en el dominio fílico, fuera del halo pirítico (Figura 8.7), soporta aún más la hipótesis planteada.

Al analizar la variación del Co en las cloritas a lo largo del Adit 71, es posible explicar su distribución principalmente por tres factores: 1) el contenido de pirita en la roca, cuyo aumento disminuye significativamente el Co en las cloritas; 2) la composición de la litología hospedante o del mineral precursor, evidenciado en el enriquecimiento en Co de las cloritas hospedadas en unidades ricas en clinopiroxeno (Schulz, 2020); y 3) la distancia al centro del depósito, que aumenta junto con el Co, posiblemente reflejando su movilidad en los fluidos hidrotermales (Figura 8.7). La influencia de la composición de la litología hospedante o del mineral precursor es subordinada al contenido de pirita, al menos en el Adit 71, ya que las cloritas no superan los 40 ppm de Co en el halo pirítico, aun cuando están hospedadas en unidades ricas en clinopiroxeno. Sin embargo, se prevé que el modelo presentará errores al predecir sobre cloritas hospedadas en litologías más diferenciadas.

Así como el Co, otros elementos, incluyendo V, Ni, Zn y As, también han mostrado empobrecimientos abruptos y restringidos al halo pirítico y al dominio fílico. La afinidad calcófila de estos metales durante la co-cristalización clorita-pirita es la mejor explicación para este comportamiento, y despliega la posibilidad de que otros sulfuros también influyan en la composición de la clorita. De hecho, se ha observado una correlación negativa entre el % de calcopirita de 4 muestras del Adit 71 (QEMSCAN, Schulz, 2020) con el Cu en la clorita (Figura 8.6).

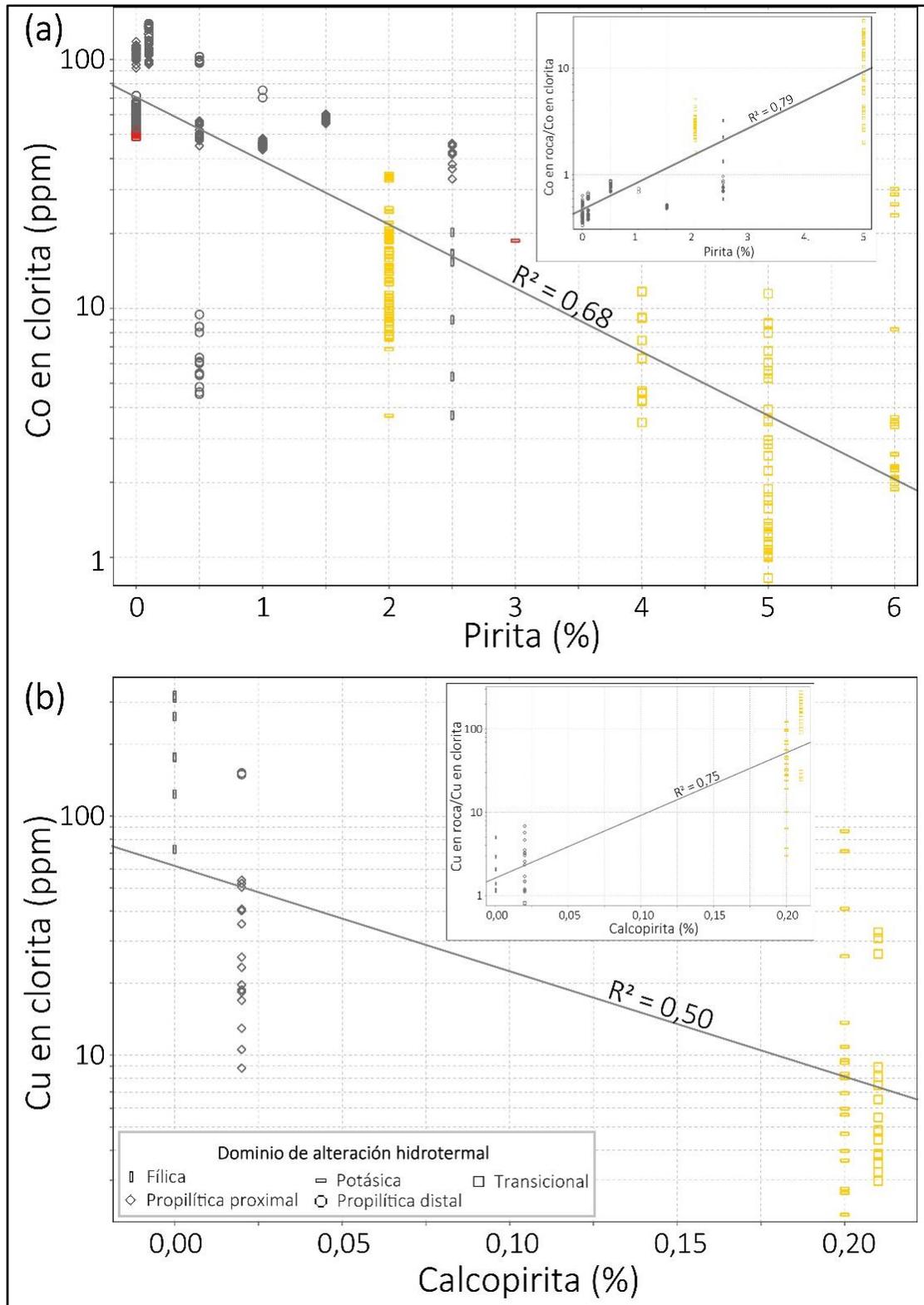


Figura 8.6. Relaciones entre el Co y Cu en las cloritas con el contenido de sulfuros. (a) % pirita (abundancia estimada, Heredia, 2018) vs. Co en la clorita y Co_{roca}/Co_{chl} . (b) % calcopirita (análisis QEMSCAN, Schulz, 2020) vs. Cu en la clorita y Cu_{roca}/Cu_{chl} . Gris: halo periférico; amarillo: halo pirítico; rojo: halo de mena.

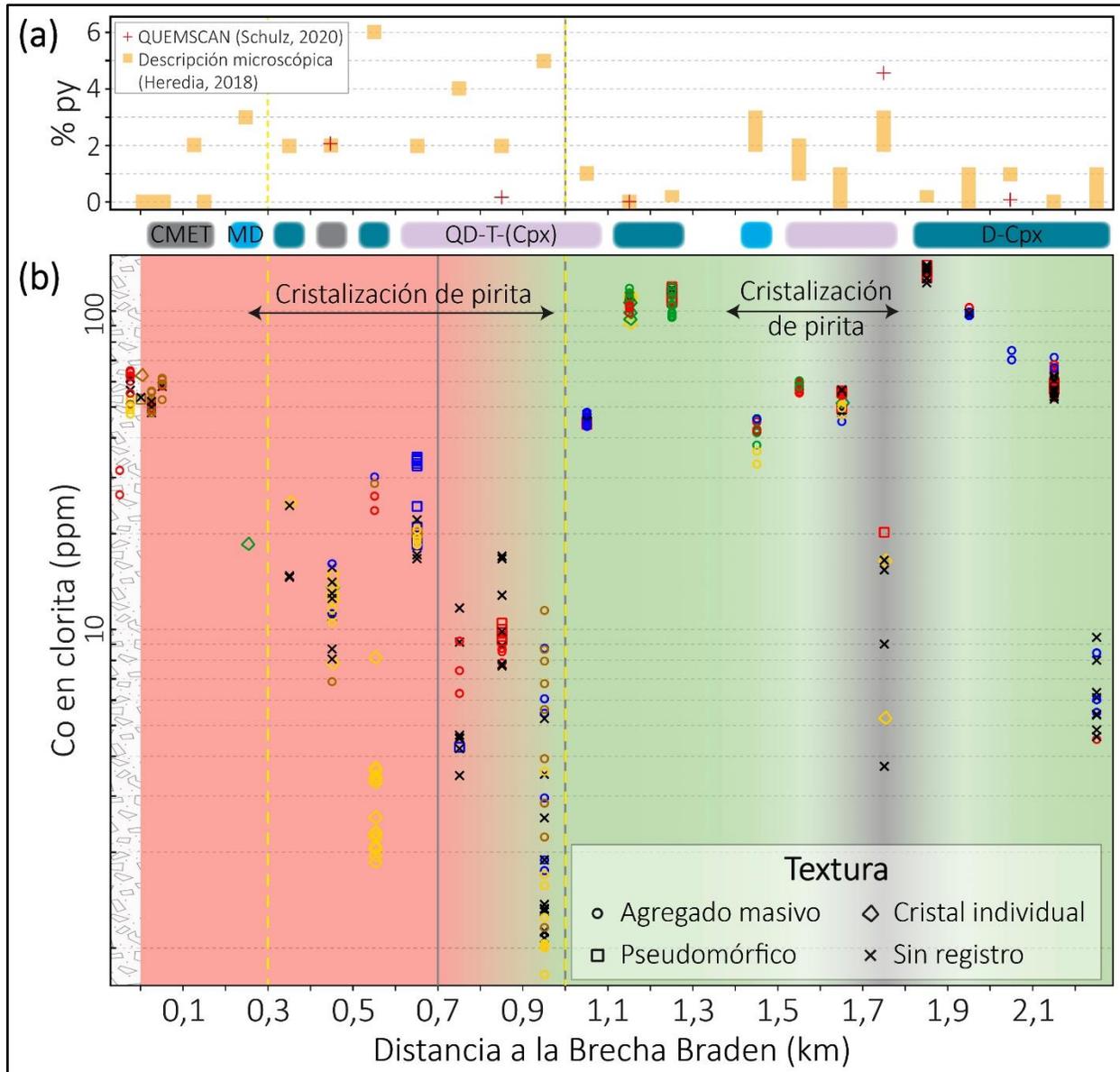


Figura 8.7. Abundancia de pirita (a) y del Co en las cloritas (b) en el Adit 71. Note que el menor contenido de Co en las cloritas de asocia con una mayor abundancia de pirita, mientras que los mayores ocurren en cloritas hospedadas en la D-Cpx. El color indica la ocurrencia de las cloritas: verde: relleno de cavidad; rojo: cúmulo; azul: diseminado; marrón: halo de vetilla; amarillo: relleno de vetilla.

8.2.1.3. Razón Ti/Na

La razón Ti/Na fue propuesta por Schulz (2020) como un indicador de proximidad. El Ti se enriquece desde la Brecha Braden hacia el límite entre el halo de mena y el halo pirítico, donde alcanza sus mayores concentraciones; luego, disminuye desde el halo pirítico hacia el halo

periférico. El Na presenta un comportamiento. La razón Ti/Na aumenta desde la zona rica interna en pirita hacia el halo de mena, y desde éste hacia el halo pirítico; luego, disminuye, en términos generales, hasta los 1,5 km, desde donde vuelve a aumentar hacia zonas más distales, con una elevada dispersión. Los valores de esta razón son claramente superiores en el halo pirítico, y se presume que el modelo ha utilizado esta variable para distinguir a la mayoría de las cloritas pertenecientes al halo pirítico, del resto de las cloritas.

8.2.2. Evaluación del poder predictivo del modelo

A partir del análisis de las variables y considerando la población de cloritas con la que se construyó el modelo, se prevé que su poder predictivo puede verse afectado ya sea por la influencia de la herencia litológica y/o por la variación composicional de las cloritas hacia zonas más distales del Adit 71. En esta sección se aplicará el modelo sobre las cloritas de Wilkinson *et al.* (2020) para evaluar el rendimiento del modelo.

Es necesario mencionar, en primer lugar, que la mineralogía sulfurada no está documentada en la base de datos de Wilkinson *et al.* (2020), por lo que el poder predictivo del modelo no podrá evaluarse detalladamente. En consecuencia, se ha supuesto el halo de mineralización sulfurada más probable para cada muestra en base a la geoquímica de roca total (una muestra de roca con 1% de calcopirita debería contener, a lo menos, 3460 ppm Cu). Aplicando este criterio, solo tres muestras de roca presentan > 4000 ppm Cu y se encuentran cercanas al contorno de 0.5% Cu, una de ellas representa el halo de mena (ET09MB129, 8416 ppm Cu), mientras que las otras dos podrían corresponder al halo pirítico o de mena (ET08MB103 y ET09MB210, 4000-4500 ppm Cu).

El modelo predijo la gran mayoría de las observaciones (n= 603) como pertenecientes al halo periférico, con una minoría en el halo pirítico (n= 47) y solo 1 una en el halo de mena. Las cloritas clasificadas como del halo pirítico se concentran cerca del borde del contorno de 0.5% Cu y puntualmente al oeste, suroeste y noroeste del depósito, mientras que el halo de mena solo fue registrado en un análisis al noreste del depósito (Figura 8.8). El modelo predijo dos halos distintos

en 9 de las 115 muestras de rocas, que se relacionaron a análisis de clorita con concentraciones bajo los límites de detección para uno o más de los elementos utilizados.

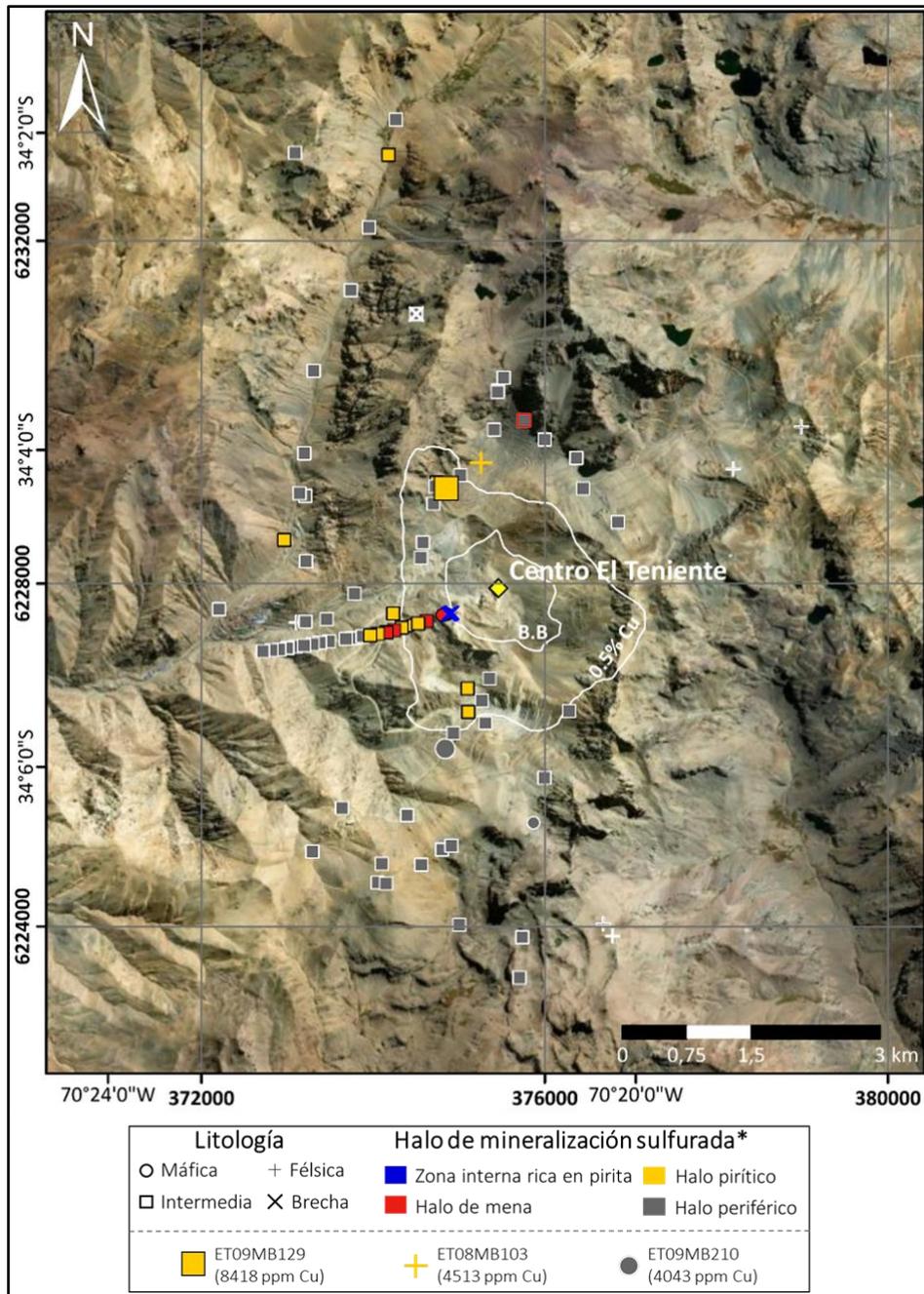


Figura 8.8. Mapa del área de estudio mostrando la distribución espacial de las muestras. *El halo de mineralización sulfurada de las cloritas de Wilkinson *et al.* (2020) corresponde a la predicción del modelo. B.B: Brecha Braden. La ubicación de la única observación predicha como "halo de mena" se indica con en el cuadrado con bordes rojos.

En particular, las muestras ET08MB103 (dacita) y ET09MB129 (andesita) fueron clasificadas como del halo pirítico debido a concentraciones bajas o <LD de Na en las cloritas. El contenido de V en las cloritas de estas muestras se encuentra bajo los 424 ppm, reflejando la incapacidad del modelo de considerar el rol litológico, al ser entrenado con cloritas hospedadas en rocas máficas. En base a sus razones Ti/Na y contenido de Co, las cloritas de la muestra ET09MB210 (basalto) fueron clasificadas como del halo periférico. El nodo (hoja) del modelo que alberga estas características es el que presenta la menor homogeneidad, al contener 9 observaciones del halo de mena y 10 del halo periférico (Figura 7.14). De manera similar al V, el desajuste del Co parece resultar de la herencia litológica. De hecho, las concentraciones más altas de estos elementos se encuentran en el basalto (324-431 ppm V, 151-186 ppm Co), y las más bajas en la dacita (92-147 ppm V, 0.86-4.9 ppm Co).

Para evaluar la hipótesis previamente planteada sobre la relación entre el Cu en la clorita y la precipitación de sulfuros de Cu, se han comparado las concentraciones de Cu en la roca con aquellas en la clorita. El Cu en las cloritas tiende a aumentar, en términos generales, con la ley de Cu en la roca, para la gran mayoría de las observaciones. Notablemente, las concentraciones de Cu > 2000 ppm en la roca (sugeres de la presencia de sulfuros de Cu), se asocian a cloritas muy deprimidas en este elemento (<1-13 ppm) (Figura 8.9), con un factor en enriquecimiento roca/clorita desde 333 hasta cerca de 7500. Este nuevo argumento apoya que la composición metálica de la clorita depende fuertemente de la presencia de sulfuros y, por tanto, la clorita monitorea la movilización y precipitación metálica asociada a la formación de pórfidos cupríferos.

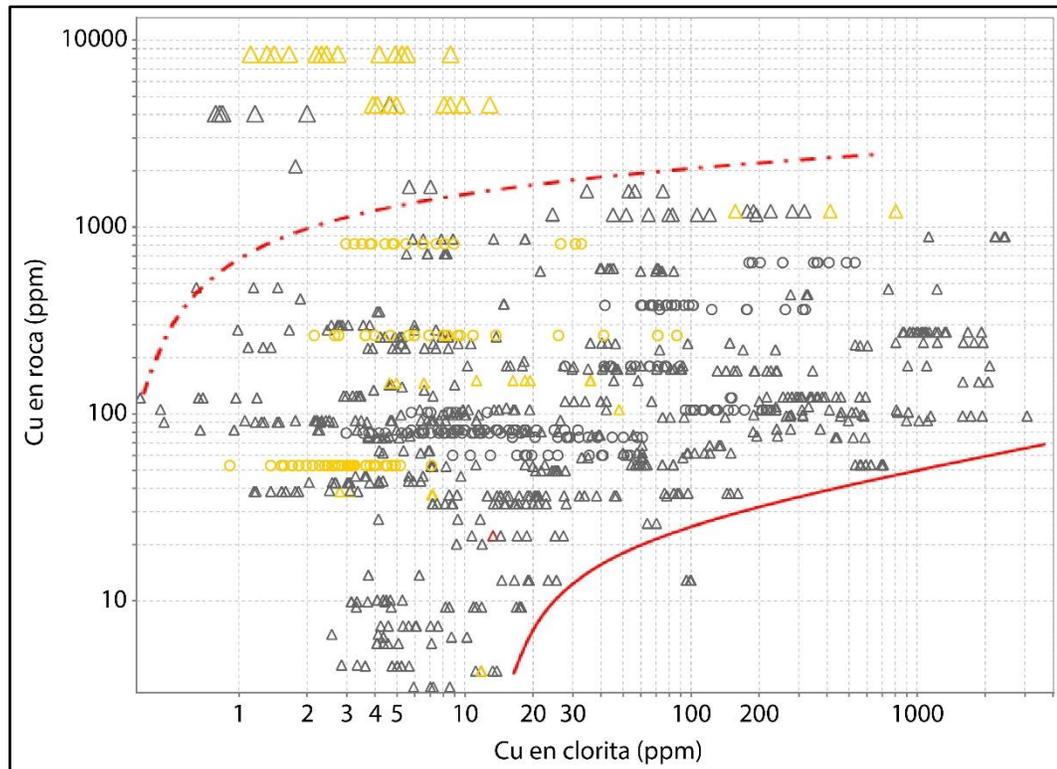


Figura 8.9. Cu en las cloritas vs. Cu en la roca hospedante. Triángulos: análisis de Wilkinson *et al.* (2020); círculos: análisis del Adit 71. Los colores indican el halo de mineralización sulfurada del Adit 71 y el predicho para las cloritas de Wilkinson *et al.* (2020). Amarillo: halo de mena; gris: halo periférico. Se indican con símbolos de mayor tamaño las concentraciones de Cu en la roca entre 1000 y 2000 ppm, y aquellas sobre 4000 ppm. La línea roja continua muestra la tendencia general de incremento en las concentraciones mínimas de Cu en la roca y en la clorita; la línea roja discontinua delimita, aproximadamente, las cloritas empobrecidas en Cu hospedadas en rocas enriquecidas en Cu, de la tendencia general en el resto de los datos.

8.3. Análisis del uso cuantitativo de la clorita como una herramienta de vectorización a centros de depósitos tipo pórfido de cobre

8.3.1. Evaluación del rendimiento del modelo regresivo

En comparación con la regresión robusta univariada de Wilkinson *et al.* (2020) (± 640 m, 1σ) basada en la razón Ti/Sr, el modelo de regresión RF mejora significativamente (± 206 m, 1σ) el uso cuantitativo de la clorita como herramienta de vectorización. Tanto los modelos de regresión robusta simple como los algoritmos de RF están dirigidos para el ajuste sobre conjuntos de datos

con observaciones atípicas (*outliers*), no obstante, el modelo RF empleado en este trabajo es, además, multivariable y no lineal, permitiéndole aproximar la variable objetivo a través de múltiples variables predictoras, independiente de sus distribuciones estadísticas. Estas diferencias son las que mejor explican la mejora observada en el modelo RF, ya que utiliza el Ti y el Sr, pero también reconoce la importancia de otras variables como el As y el Co, elementos relacionados, al menos en parte, con los procesos de mineralización. La mejora del modelo RF también puede relacionarse con el hecho de que ha sido ajustado sobre datos levemente distintos al modelo de regresión robusta, al considerar las observaciones del Adit 71. Esta influencia se ha subestimado ya que las muestras de Wilkinson *et al.* (2020) constituyen un alto volumen de datos y su distribución espacial es mucho más diversa y amplia que aquellas del Adit 71.

De acuerdo con la distribución del residuo del modelo regresivo (Figura 7.29), gran parte del error asociado a las variables químicas (proveniente de las etapas de muestreo, preparación y análisis) se ha presentado principalmente como ruido. Sin embargo, el modelo tiende a sobreestimar la distancia al centro del depósito en las muestras ubicadas en zonas más proximales, y tiene un comportamiento opuesto en aquellas muestras más distales, llegando a errores que superan los 1500 m (en valor absoluto). Un análisis más detallado del residuo ha permitido concluir que la principal fuente de errores está relacionada con la bidimensionalidad espacial del problema regresivo, contrastante con la naturaleza tridimensional de la realidad. En primer lugar, el componente vertical no está contemplado en las distancias de cada muestra al centro del depósito en Wilkinson *et al.* (2020), por lo que representan distancias en un plano horizontal; de hecho, muestras pertenecientes a un mismo sondaje, pero ubicadas a distintas profundidades, registran la misma distancia al centro del depósito. Este componente vertical es significativo ya que las muestras de superficie en el trabajo de Wilkinson *et al.* (2020) se ubican a alturas de hasta más de 1500 m por encima del nivel del centro del depósito explotado actualmente (el nivel más profundo, Teniente-8, se encuentra a 1980 m s.n.m.). En segundo lugar, el centro del depósito también está definido como un punto de coordenadas conocidas en un plano horizontal (sin altura asociada), pero el depósito constituye un cuerpo tridimensional no esférico y orientado 10° al oeste (Vry *et al.*, 2010 *in* Wilkinson *et al.*, 2020), resultando en un halo propilítico proximal más

extendido hacia el oeste, una característica que se ve exagerada en superficie debido a la topografía (Wilkinson *et al.* (2020)).

Para evaluar si el componente vertical efectivamente constituye una fuente importante de errores en el modelo, se ha analizado la distribución espacial del residuo, calculado como la diferencia entre la distancia real al centro de El Teniente y la predicción del modelo RF. Las observaciones muestran una clara tendencia del modelo a sobreestimar la variable objetivo hacia zonas proximales con menor altitud, y a sobreestimarla hacia zonas distales y ubicadas a mayor altitud (Figura 8.10), confirmando que la distribución vertical de las muestras se relaciona con el error del modelo. Por su parte, a una misma altura, el modelo también tiende a sobreestimar la variable objetivo en zonas más proximales y a subestimarla en aquellas más distales, tal y como se observa en las predicciones de las cloritas del Adit 71 (Figura 8.10).

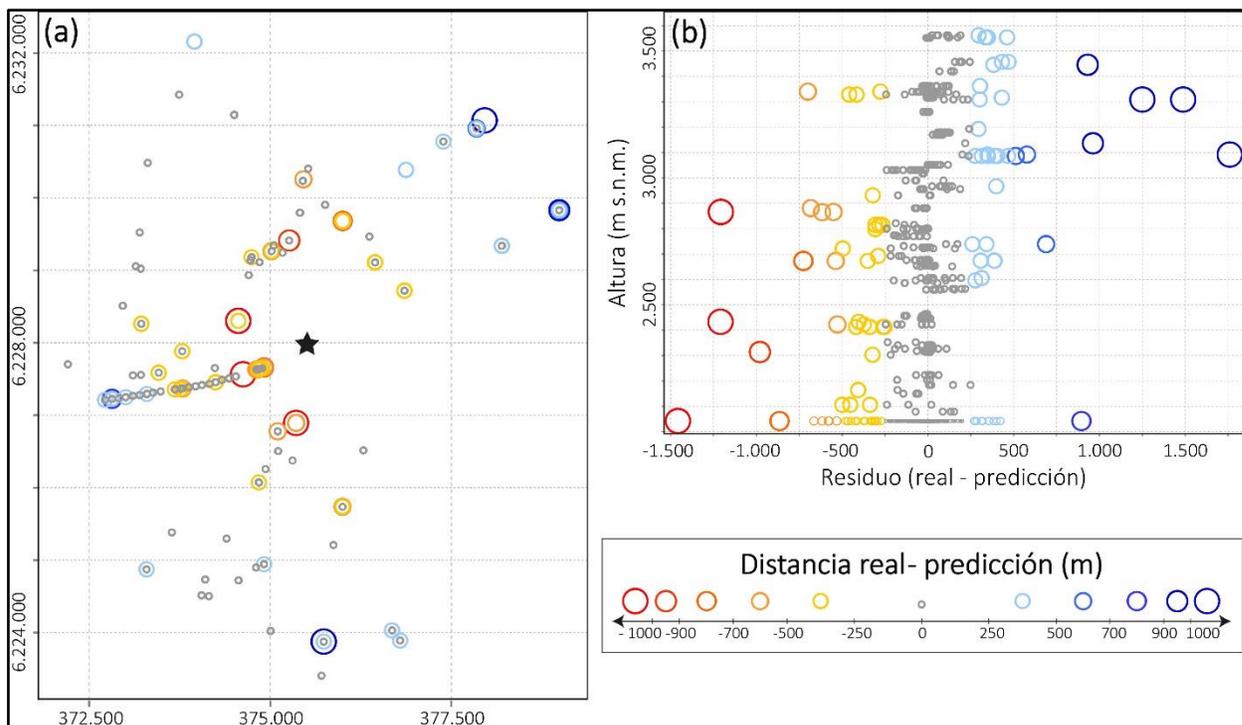


Figura 8.10. Distribución espacial del error del modelo de regresión. (a) Distribución horizontal del residuo (UTM). La estrella representa la ubicación del centro de El Teniente. (b) Gráfico de dispersión del residuo vs. la altura de las muestras. Para muestras de sondajes, la altura se ha estimado como la diferencia entre la elevación de la muestra en superficie, y su profundidad en el sondaje. El tamaño y color de los círculos representan distintos rangos de valores del error, indicados en la leyenda.

El efecto de la tridimensionalidad del problema regresivo sobre el rendimiento del modelo está sustentado en el hecho de que la composición química de la clorita varía con parámetros relacionados, en mayor o menor grado, con la distancia al sistema mineralizado. Al respecto, los mayores errores absolutos no coinciden con anomalías químicas específicas, pero su comportamiento general sí se relaciona, grosso modo, con ciertos elementos químicos. Estas incluyen, entre otras, una relación positiva del error con el Co y negativa con el Al (Figura 8.11) y el Ti, además de una diversidad de otras relaciones parciales observadas en otros elementos.

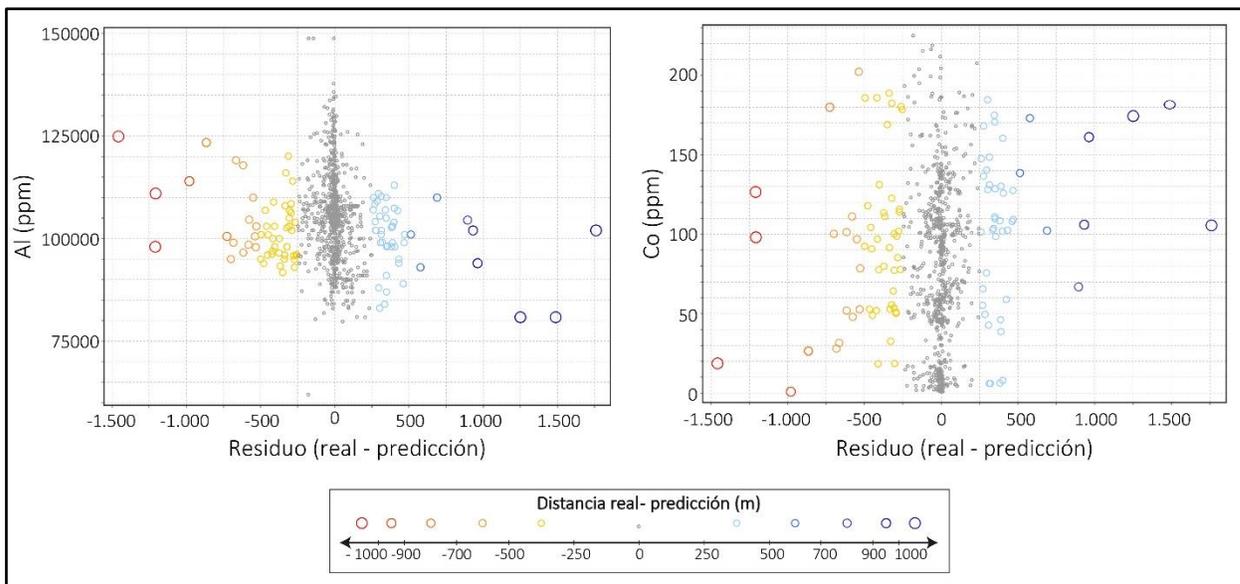


Figura 8.11. Residuo del modelo vs. Al y Co en las cloritas. El tamaño y color de los círculos representan distintos rangos de valores del error, indicados en la leyenda.

8.3.2. Análisis conceptual del modelo regresivo

A diferencia de los modelos CART, la interpretación y comprensión de los modelos RF no es directa debido a su complejidad. Sin embargo, es posible aproximarse al significado del modelo a partir de sus variables más importantes y de cómo estas contribuyen en las predicciones. Elementos importantes para el modelo, tales como el Ti, el Sr y Ca en la clorita, ya habían sido reconocidos por su variación sistemática con la distancia al centro de depósitos tipo pórfidos como El Teniente, y también de otros depósitos metalíferos (Ver Capítulo 4.2), y su origen se ha atribuido a la temperatura de formación de la clorita, y/o a la migración de los fluidos hidrotermales durante la

evolución del sistema hidrotermal. El modelo también reconoce la importancia del Co, As y Zn, elementos que se han relacionado con procesos de movilización y precipitación de metales asociados a la precipitación de sulfuros (Ver Capítulo 8.2). Se infiere, por tanto, que el modelo registra el gradiente termal del sistema, la movilización química y la precipitación metálica/sulfurada registrada por las cloritas en El Teniente, al conjugar todas estas variables. En particular, el hecho de que el modelo utilice variables relacionadas con los procesos de movilización y mineralización metálica permite sugerir que será robusto frente a sistemas magmático-hidrotermales infértiles.

8.3.3. Perspectivas y desafíos futuros en la conjugación de *machine learning*-clorita como herramienta de vectorización

Los métodos de *machine learning* aplicados a la química mineral de las cloritas permiten mejorar el uso de este mineral como una herramienta de vectorización. No obstante, la aplicabilidad del modelo RF construido enfrenta aun diversos desafíos metodológicos y prácticos, que deben ser discutidos y/o reflexionados. En esta sección se discuten tales desafíos o mejoras y se proponen ideas para mejorar la conjugación entre los algoritmos de *machine learning* y la química mineral de la clorita en la exploración de PCDs.

Representatividad del modelo

El modelo RF utiliza coherentemente las variables relacionadas con los procesos involucrados en la génesis de PCDs, pero se presume que su capacidad de generalización está restringida a El Teniente y a sistemas similares. Desafortunadamente, este depósito es más bien particular en muchos aspectos, incluyendo su gran tamaño y su roca de caja máfica, y probablemente el modelo no será extrapolable a PCDs andinos típicos. Esta limitación, sin embargo, podrá ser abordada integrando trabajos similares en varios depósitos conocidos.

Se prevé que uno de los desafíos de la construcción de un modelo representativo para pórfidos cupríferos Andinos es la variabilidad química que puede tener la clorita a escala de depósito, resultante ya sea de los distintos gradientes termales de cada sistema como de su dotación metálica respectiva. En este contexto, será útil estudiar diversos sistemas, explorar estrategias de transformación de datos composicionales (ej. *center log-ratio* CLR, *isometric log-ratio* ILR o *additive log-ratio* ALR) y realizar análisis estadísticos multivariados que permitan definir nuevas variables predictoras derivadas de las concentraciones químicas absolutas.

Otros algoritmos

Dado el creciente desarrollo de la inteligencia artificial, los algoritmos de *machine learning* y *deep learning* se encuentran en constante crecimiento. Los modelos basados en árboles de tipo *gradient boosting* (ej. *XGboost*) constituyen una buena alternativa para trabajos futuros, ya que han demostrado una mejora significativa respecto de RF en distintos ámbitos, y permiten el ingreso de bases de datos con *missing values*. *Deep learning* también ha demostrado un gran potencial, particularmente frente a grandes volúmenes de datos; sin embargo, este tipo de inteligencia artificial es mucho menos interpretativo.

Distinción entre cloritas hidrotermales vs. no hidrotermales

El modelo RF construido en este trabajo realizará una predicción sobre una observación sin importar su proveniencia, lo que implica que en la práctica será necesario corroborar previamente, si un cristal de clorita tiene un origen hidrotermal, metamórfico o sedimentario. Este es un aspecto particularmente crítico cuando la exploración se desarrolla en zonas afectadas por metamorfismo regional de bajo grado (facies esquistos verdes), donde la asociación metamórfica puede ser indistinguible de aquella formada por una alteración propilítica. Tal problemática ha sido discutida por otros autores (ej. Wilkinson *et al.*, 2015), pero no existen estudios focalizados en los Andes. La resolución de este problema también podría ser abordada

mediante modelos de clasificación de *machine learning*, siendo el principal requisito recopilar datos suficientes de cloritas de distinta génesis a lo largo del margen Andino.

Integración de factores relacionados con la composición química de la clorita

Para mejorar la conjugación entre los métodos de *machine learning* y el vector de la clorita, será necesario seguir expandiendo el conocimiento sobre la naturaleza multifactorial que controla la composición de la clorita, siendo los aspectos más relevantes aquellos relacionados con factores texturales, paragenéticos y de la litología hospedante/mineral precursor. Una comprensión integrada de la influencia de estas variables permitirá establecer criterios metodológicos durante etapas de muestreo, y/o de ajuste en etapas de modelamiento.

El “centro del depósito” y aplicaciones alternativas de la señal química de la clorita

El término “centro de un PCD” proviene del modelo típico planteado para estos sistemas –un núcleo porfídico con alteración potásica gradando a un halo de alteración propilítica hacia zonas distales–. El “centro del depósito”, referido al núcleo potásico, es en realidad una zona de tamaño y forma variable, que puede o no coincidir con la distribución de la mineralización económica. El halo de la dispersión primaria desde la zona potásica a la propilítica está definido por zonaciones químicas y mineralógicas que resultan en gran parte de la evolución de los fluidos hidrotermales desde el centro hacia el exterior. En este trabajo, el “centro de El Teniente” es un punto ubicado en la Brecha Braden, una unidad tardía en la evolución del sistema, y desde cuyos bordes se aprecia la transición potásica-propilítica. Al igual que en El Teniente, otros PCDs también presentan una compleja distribución espacial resultante de la morfología y orientación de los cuerpos mineralizados, así como de la roca caja. En este contexto, el uso cuantitativo de la clorita como herramienta de proximidad podría considerar el “centro del depósito” como una superficie (que represente, por ejemplo, el límite potásico-propilítico o el límite halo mena-halo pirítico), en donde la distancia al centro estaría definida como la menor distancia entre una muestra dada y dicha superficie (Figura 8.12). Explorar esta aproximación no es sencilla, en primer lugar, porque

obtener la distancia de una muestra a esta superficie requiere que la zonación hidrotermal y/o sulfurada esté conocida o bien aproximada en las tres dimensiones y; en segundo lugar, porque dichas distancias no confluirán en un punto, sino en una superficie, lo que dificulta las interpretaciones cuantitativas y la resolución matemática. No obstante, permitiría la oportunidad de vectorizar y, al mismo tiempo realizar interpretaciones más complejas como la dimensión y/o morfología de un sistema oculto en profundidad. Esta aplicación podría proporcionar información crítica para la toma de decisiones previo al inicio de campañas de sondajes.

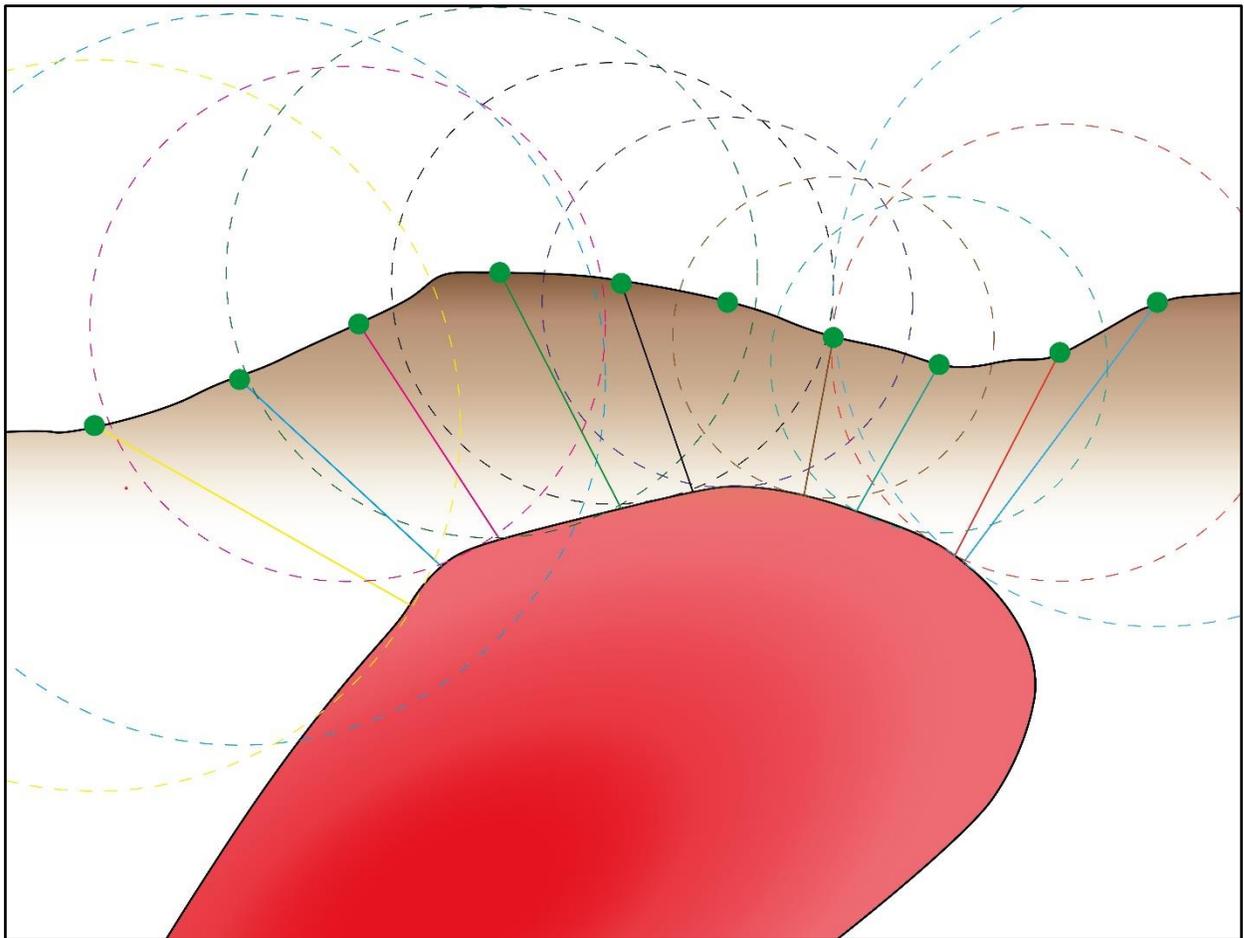


Figura 8.12. Modelo esquemático de posibles futuras aplicaciones de la clorita. El centro del depósito está representado por el contorno del cuerpo rojo (ej. halo de mena). Las líneas rectas representan la distancia mínima de cada muestra de clorita a la superficie definida como el centro del depósito, y cada circunferencia representa las posibilidades de ubicaciones obtenidas por un modelo de vectorización. La conjugación de la información permitiría interpretar en términos de vectorización, de morfología y del sistema mineralizado.

Exploración de una perspectiva multi-mineral

Una mejora potencial para el uso de la clorita como vector sería considerar una aproximación multi-mineral, esto es, aplicar algoritmos de *machine learning* a dos o más minerales en forma simultánea, lo cual es plausible ya que otros minerales también han sido reconocidos por su potencial en la vectorización de depósitos tipo pórfido; por ejemplo, la composición de la epidota varía sistemáticamente en sectores distales vs. proximales (aunque dichas variaciones presentan una menor sensibilidad respecto de aquellas reconocidas en la clorita) (Tabla 8.1). Considerar la conjugación clorita-epidota es de particular interés ya que ambos minerales ocurren en paragénesis en el halo propilítico.

Tabla 8.1. Variaciones químicas de la epidota en relación con la distancia a depósitos tipo pórfido.

Referencia	Depósito	Variación
Cooke <i>et al.</i> (2014b)	Distrito Baguio	Enriquecimiento en elementos <i>pathfinders</i> (Cu, Mo, Au, Sn) cerca de la zona potásica. Enriquecimiento distal de As, Sb, Pb, Zn, Mn más allá de 1,5 km del centro del depósito. Enriquecimiento de REEs y Zr en el borde del halo pirítico.
Heredia (2018)	El Teniente	Enriquecimiento en Cu, Mo, K y Tl en el dominio potásico. Enriquecimiento en Bi, Mn, Sb, HREE, Sc y U en el dominio propilítico proximal (adyacente al halo pirítico). Enriquecimiento distal en Co, Na, Sr, LREE y Th. Enriquecimiento en As, Hf, Pb, Sn, Ti, V y Zr en todo el dominio propilítico.
Wilkinson <i>et al.</i> (2020)	El Teniente	Enriquecimiento distal de As.
Baker <i>et al.</i> (2020)	Collahuasi	Enriquecimiento proximal de Cu, Mo y Sn. Enriquecimiento distal de As, Sb, y Pb.
Pacey <i>et al.</i> (2020b)	Distrito Northparkes	Enriquecimiento proximal de Ti, As, Sb y V. Enriquecimiento distal de Ba. Halo/hombro de enriquecimiento en Mn, Zn, Pb y Mg. Al/Fe: similar a Mn y Zn o bien disminuye hacia la zona distal.

Para explorar el potencial de la conjugación clorita-epidota, se ha elaborado una nueva base de datos unificando los análisis LA-ICP-MS de ambos minerales en El Teniente, recopilados de Wilkinson *et al.* (2020) y Heredia (2018), y se han ingresado para correr un nuevo modelo

regresivo con RF (denominado RF2 en adelante), reutilizando el mismo código del RF anterior (RF1 en adelante). Cabe señalar que, la unificación implicó una importante disminución en el tamaño de la base de datos a 560 observaciones, debido a que no en todas las muestras de roca fueron analizados ambos minerales. Las variables predictoras en este nuevo modelo corresponden a las mismas seleccionadas para las cloritas en el modelo RF1 (19 elementos químicos), además de 29 elementos químicos en la epidota (As, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cu, Eu, Fe, Ga, Hf, K, La, Lu, Mn, Mo, Na, Pb, Sb, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, Y, Yb, Zn y Zr), seleccionados en base a antecedentes bibliográficos (Cooke *et al.*, 2014b; Heredia, 2018; Baker *et al.*, 2020; Pacey *et al.*, 2020b; Wilkinson *et al.*, 2020) y una exploración inicial. No se realizaron cambios respecto de los métodos de la partición de la base de datos ni de la optimización de los hiperparámetros en relación con el modelo RF1. El mejor estimador se obtuvo con 200 árboles, una profundidad máxima de 20 y una cantidad máxima de 10 variables por árbol.

El residuo del modelo RF2 promedia -7,93 m con $\sigma = 152,8$ m (para el todo el conjunto de datos), y su rendimiento se presenta en la Tabla 8.2. Esto constituye una mejora respecto del modelo RF1 (Figura 8.13), considerando el menor volumen de datos utilizado. Como se esperaba, aun subestima y sobreestima la variable objetivo en sectores distales y proximales, respectivamente.

Tabla 8.2. Rendimiento del modelo RF2. MAE: error medio absoluto. MSE: error cuadrático medio. RMSE: raíz del error cuadrático medio.

Métrica	Conjunto de entrenamiento	Conjunto de prueba	Conjunto completo
MAE	43,7 m	115,8 m	67,7 m
MSE	8986 m ^{1/2}	52194 m ^{1/2}	23414 m ^{1/2}
RMSE	94,8 m	228,5 m	153,0 m
R ²	0,99	0,92	0,97

En este nuevo modelo, los elementos más discriminantes son el Ti en la clorita y, notablemente, el Ga en la epidota; otras variables con menor importancia, pero aun relevantes para el modelo incluyen el As, Ca, Co, Sr y Li en la clorita, y el Na, Sr y Bi en la epidota (Figura 8.14). Este es el primer trabajo en el que reconoce la importancia del Ga en la epidota como indicador de proximidad. Las concentraciones de Ga en las epidotas de El Teniente fluctúan principalmente

entre los 10-100 ppm, mientras que mayores concentraciones son más bien raras y características de sectores muy distales (> 6600 m del centro del depósito). Este elemento muestra una tendencia general a enriquecerse en zonas distales y presenta una escasa correlación negativa con el Ti en las cloritas (Figura 8.15a). Sin embargo, la razón entre el Ti en la clorita y el Ga en la epidota sí se relaciona fuertemente con la distancia al centro del depósito, alcanzando un coeficiente de determinación $R^2 = 0,51$ (Figura 8.15b).

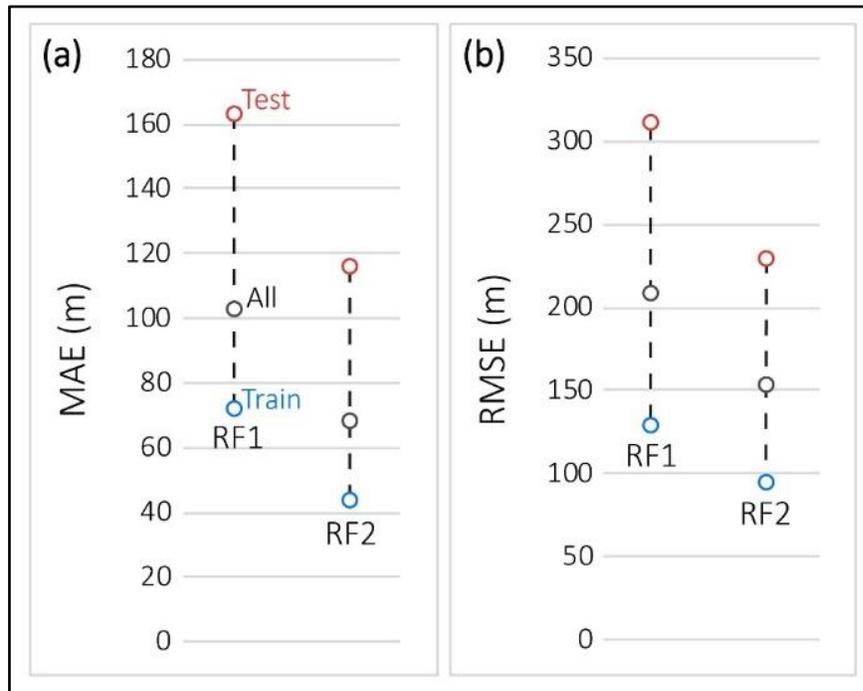


Figura 8.13. Comparación de los rendimientos de RF2 y RF1. (a) MAE. (b) RMSE.

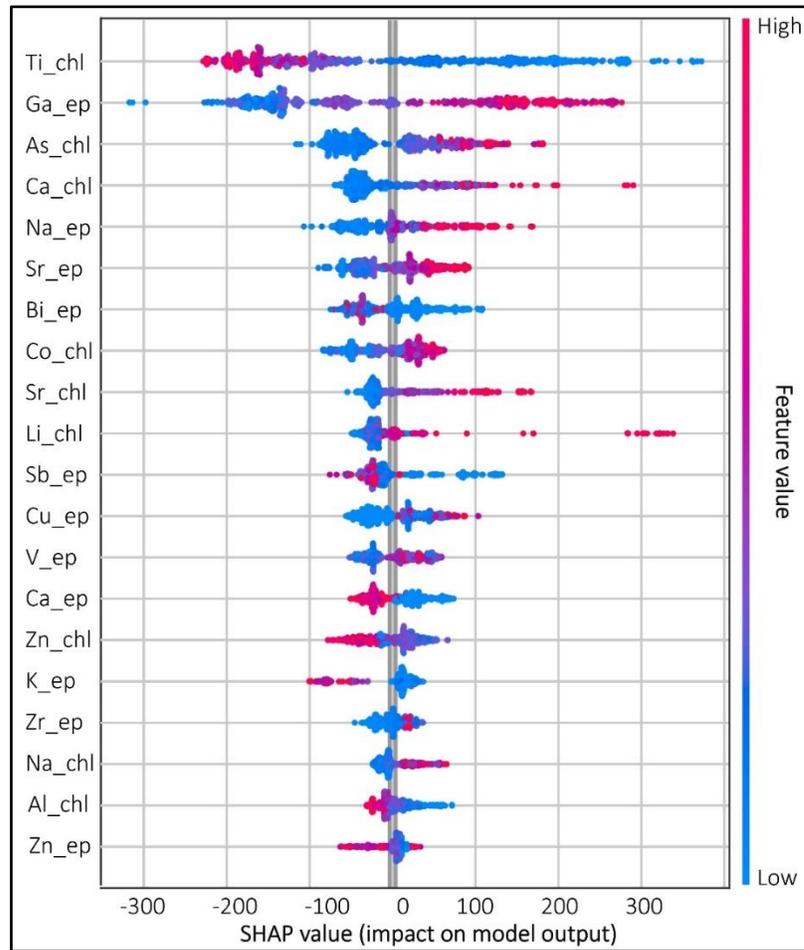


Figura 8.14. *Shap values* del modelo de regresión RF2.

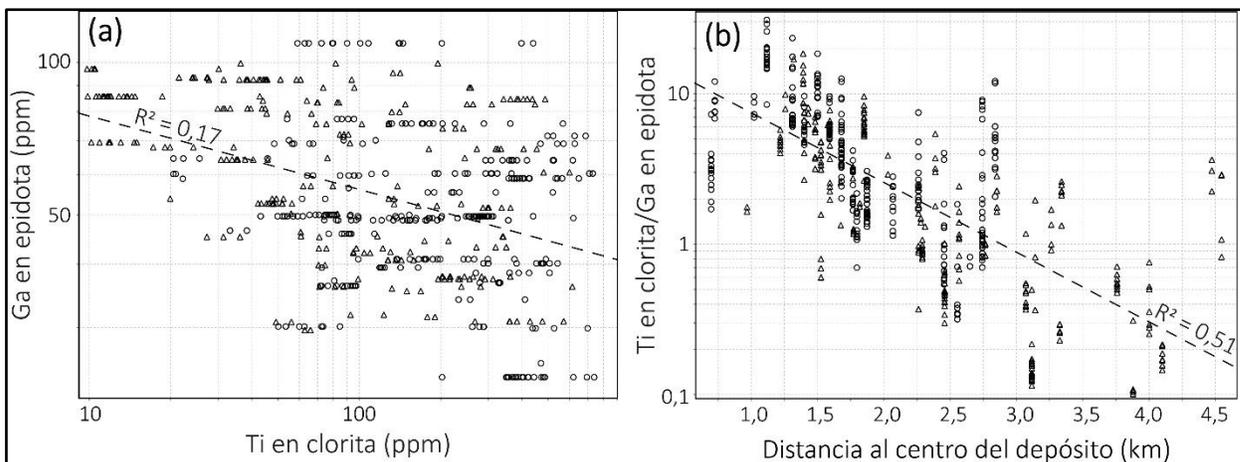


Figura 8.15. Relaciones entre el Ti en la clorita y el Ga en la epidota, en El Teniente. (a) Ti en clorita vs. Ga en epidota. (b) Variación de la razón Ti (en clorita)/Ga (en epidota) con la distancia al centro del depósito. Las líneas segmentadas representan la línea de regresión lineal, cada una con su respectivo coeficiente de determinación (R^2).

Pese a que la especiación del Ga^{3+} en fluidos hidrotermales no está bien comprendida, el transporte de este ion ocurre principalmente mediante complejos OH^- (Wood & Samson, 2006; Audétat & Zhang, 2019). En sistemas mineralizados, el galio está principalmente hospedado en la esfalerita (Cook & Ciobanu, 2015; Benites *et al.*, 2021) y también en aluminosilicatos como la alunita, la dickita y la epidota, donde reemplaza al Al^{3+} y/o al Fe^{3+} (Cook & Ciobanu, 2015; Soboleva *et al.*, 2011; Rytuba *et al.*, 2003 & Sahlström *et al.*, 2017 in Benites *et al.*, 2021). Se desconocen los factores que controlan la incorporación de galio en la epidota, sin embargo, se ha reconocido el rol de la temperatura en la incorporación de este elemento en la esfalerita, favorecida a menores temperaturas (Cook & Ciobanu, 2015; Frenzel *et al.*, 2016). Los pocos estudios sobre el comportamiento geoquímico del galio en sistemas hidrotermales de alta temperatura, sin embargo, no permiten realizar interpretaciones concretas del significado de esta variable. Sea cual sea, la conjugación clorita-epidota demuestra ser un área no explorada de gran potencial en la vectorización de PCDs.

9. CONCLUSIONES

En esta Memoria, los métodos de *machine learning* basados permitieron ampliar el conocimiento de la naturaleza multifactorial que controla la composición química de la clorita, y mejorar el uso de este mineral como una herramienta de vectorización. A continuación, se entregan las principales conclusiones a partir de los modelos de *machine learning*:

- 1) Los colores de interferencia registrados en las cloritas del Adit 71 están fuertemente relacionados con su composición química, siendo el contenido de Fe un control de primer orden sobre esta característica. Cloritas verde-grisáceo son comparativamente pobres en Fe, particularmente al observar la proporción de este elemento en el sitio M1. Las cloritas azul-violeta se caracterizan por mayores razones Fe/Mg. Las cloritas marrón-anaranjadas presentan concentraciones ferromagnéticas transicionales y se distinguen mejor por enriquecimientos sutiles en metales de transición divalentes (Ni, Zn) y posiblemente Mn, acompañados de un empobrecimiento en elementos trivalentes (R^{3+}). La distribución espacial de estos elementos en el Adit 71 y en otros PCDs está fuertemente relacionada con procesos magmático-hidrotermales, haciendo de esta característica óptica una potencial herramienta de vectorización de bajo costo.
- 2) La composición de la clorita está parcialmente controlada por la paragénesis mineral, deprimiéndose en elementos como el Co y posiblemente el Cu, Zn, entre otros elementos, al coprecipitar con pirita y posiblemente otros sulfuros. Este control resultaría de la afinidad calcófila que tienen dichos metales. Por lo tanto, la clorita podría monitorear los procesos de movilización y precipitación metálica relacionada con la mineralización sulfurada.
- 3) El rol de la litología hospedante no fue resoluble mediante modelos CART. Dentro de las razones, se reconoce a) la alteración hidrotermal de intensidad variable y no cuantificable que se desarrolla sobre las rocas consideradas en este trabajo, y que ha modificado su composición química primaria; b) la distribución espacial y el desbalance de datos de los distintos tipos litológicos en El Teniente; y c) la ausencia de información relativa a la fase precursora, cuando corresponde. Pese a lo anterior, se reconoció que el rol litológico actúa disruptiendo la variación

sistemática de ciertos elementos respecto de la distancia al centro de El Teniente, para ciertos elementos como el Fe, Mg, Co, el V y posiblemente el Li.

4) El algoritmo de *Random Forest* aplicado a la química mineral de las cloritas mejora significativamente su uso como una herramienta de vectorización cuantitativa. La metodología utilizada en este trabajo mejoró la estimación de la distancia al centro de El Teniente, respecto de la regresión simple utilizada por Wilkinson *et al.* (2020). Este modelo regresivo considera tanto el gradiente termal del depósito como los procesos de movilización/partición de los elementos durante la migración de los fluidos hidrotermales, haciéndolo robusto respecto de sistemas magmático-hidrotermales estériles.

5) Utilizando el mismo algoritmo y las mismas estrategias de pre-modelamiento, la regresión del centro de El Teniente en base a datos de cloritas y epidotas representó una mejora respecto de la regresión sobre datos de la clorita, sin epidota. La conjugación *machine learning*- química multi-mineral no ha sido previamente explorada y parece tener un potencial de alto impacto para la exploración de depósitos minerales.

Antes de implementar el modelo de regresión RF en la exploración a lo largo del margen Andino, será necesario a) realizar estudios similares en depósitos tipo pórfido cupríferos que presenten características contrastantes (ej. diferente roca de caja, tamaño, entre otros); b) comprender mejor las relaciones entre la composición química de la clorita con su paragénesis, su litología hospedante/mineral precursor y sus características texturales; c) integrar la naturaleza tridimensional en el problema regresivo; y d) resolver la distinción de cloritas hidrotermales de aquellas formadas por otros procesos (ej. metamorfismo). En futuros trabajos será conveniente considerar mejoras metodológicas, incluyendo la utilización de algoritmos más recientes y sofisticados (tales como *gradient-boosting trees*), la aplicación de estrategias de preprocesamiento (ej. aplicación de criterios de control y calidad, así como de técnicas avanzadas de imputación) y de transformación de datos, y la consideración de incorporar variables categóricas como predictores.

10. REFERENCIAS

- ABERSTEINER, A.; KAMENETSKY, V. S.; GOEMANN, K.; GIULIANI, A.; HOWARTH, G. H.; CASTILLO-OLIVER, M.; THOMPSON, J.; KAMENETSKY, M. & CHERRY, A. 2019. Composition and emplacement of the Benfontein kimberlite sill complex (Kimberley, South Africa): Textural, petrographic and melt inclusion constraints. *Lithos*. Vol. **324**: 297-314.
- AHMED, A. D.; FISHER, L.; PEARCE, M.; ESCOLME, A.; COOKE, D. R.; HOWARD, D. & BELOUSOV, I. 2020. A microscale analysis of hydrothermal epidote: Implications for the use of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry mineral chemistry in complex alteration environments. *Economic Geology*. Vol. **115**, N° **4**: 793-811.
- ALBEE, A. L. 1962. Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of the chlorite series. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. Vol. **47**, N° **7-8**: 851-870.
- AUDÉTAT, A. & ZHANG, D. 2019. Abundances of S, Ga, Ge, Cd, In, Tl and 32 other major to trace elements in high-temperature (350–700° C) magmatic-hydrothermal fluids. *Ore Geology Reviews*. Vol. **109**: 630-642.
- BAILEY, S. W. 1980. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clay Minerals*. Vol **15**, N° **1**: 85-93.
- BAILEY, S. 1988. Chlorites: Structures and crystal chemistry. Hydrous phyllosilicates: (exclusive of micas), Volume 19. BAILEY, S (editor). Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America: 725 pp. Washington DC.
- BAKER, M. J.; WILKINSON, J. J.; WILKINSON, C. C.; COOKE, D. R. & IRELAND, T. 2020. Epidote trace element chemistry as an exploration tool in the Collahuasi district, northern Chile. *Economic Geology*. Vol. **115**, N° **4**: 749-770.
- BALLANTYNE, G. H. 1981. Chemical and Mineralogical Variations in Propylitic Zones Surrounding Porphyry Copper Deposits. PhD thesis. University of Utah, USA (Inédito): 208 pp.
- BECKER, G. F. 1882. Geology of the Comstock Lode and the Washoe District, with atlas. *USGS Monograph*. N° **3**.
- BENITES, D.; TORRÓ, L.; VALLANCE, J.; LAURENT, O.; VALVERDE, P. E.; KOUZMANOV, K.; CHELLE-MICHO, C. & FONTBOTÉ, L. 2021. Distribution of indium, germanium, gallium and other minor and trace elements in polymetallic ores from a porphyry system: The Morococha district, Peru. *Ore Geology Reviews*. Vol. **136**, N° **104236**.

BERNAU, R. & FRANZ, G. 1987. Crystal chemistry and genesis of Nb-, V-, and Al-rich metamorphic titanite from Egypt and Greece. *The Canadian Mineralogist*. Vol. **25**, N° **4**: 695-705.

BISSIG, T.; CLARK, A. H.; LEE, J. K. & VON QUADT, A. 2003. Petrogenetic and metallogenetic responses to Miocene slab flattening: new constraints from the El Indio-Pascua Au–Ag–Cu belt, Chile/Argentina. *Mineralium Deposita*. Vol. **38**: 844-862.

BREIMAN, L. 2001. Random forests. *Machine learning*. Vol **45**: 5-32.

BREIMAN, L. 2002. Manual on setting up, using, and understanding random forests v3.1. *Statistics Department University of California Berkeley, CA, USA*. Vol **1**, N° **58**: 3-42.

BRZOZOWSKI, M. J.; SAMSON, I. M.; GAGNON, J. E.; LINNEN, R. L.; GOOD, D. J.; AMES, D. E. & FLEMMING, R. 2018. Controls on the chemistry of minerals in late-stage veins and implications for exploration vectoring tools for mineral deposits: an example from the Marathon Cu-Pd deposit, Ontario, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. **190**: 109-129.

CAMUS, F. 1975. Geology of the El Teniente Orebody with Emphasis on Wall-Rock Alteration. *Economic Geology*. Vol. **70**: 1341-1372.

CAMUS, F. 2003. Geología de los sistemas porfíricos en los Andes de Chile. Vivallo S.; Mpodozis, C.; Portigliati, C. & Lara, L. (Editores). *Servicio Nacional de Geología y Minería*: 267 pp. Santiago.

CANNELL, J. 2004. El Teniente Porphyry Copper-molybdenum Deposit, Central Chile. Degree of Ph.D. University of Tasmania: 317 pp. Hobart.

CANNELL, J.; COOKE, D.; WALSHE, J. & STEIN, H. 2005. Geology, mineralization, alteration, and structural evolution of the El Teniente porphyry Cu-Mo deposit. *Economic Geology*. Vol. **100**: 979-1003.

CANNELL, J.; COOKE, D.; WALSHE, J. & STEIN, H. 2007. Geology, mineralization, alteration and structural evolution of the El Teniente porphyry Cu-Mo deposit - a reply: *Economic Geology*. Vol. **102**: 1171-1180.

CARVAJAL, F. 2014. Petrografía y petrología del sector suroeste del depósito El Teniente. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra (Inédito): 158 pp. Concepción.

CATHELINEAU, M. 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*. Vol. **23**: 471-485.

- CELHAY, F.; PEREIRA, J. & BURGOS, L. 2006. Geología estructural proyecto Nuevo Nivel Mina, División El Teniente, CODELCO-CHILE. *Congreso Geológico Chileno N°11*. Actas **2**: 203-206, Geología Económica. Antofagasta.
- CELIS, A. 2015. Titanite as an indicator mineral for alkalic porphyry Cu-Au deposits in South-Central British Columbia. M.Sc. thesis. The University of British Columbia: 247 pp. Vancouver.
- CHARRIER, R.; BAEZA, O.; ELGUETA, S.; FLYNN, J.; GANS, P.; KAY, S.; MUNOZ, N.; WYSS, A. & ZURITA, E. 2002. Evidence for Cenozoic extensional basin development and tectonic inversion south of the flat-slab segment, southern central Andes, Chile (33°-36° S.L.). *Journal of South American Earth Sciences*. Vol. **15**: 117-139.
- CHARRIER, R. & MUNIZAGA, F. 1979. Edades K-Ar de volcanitas cenozoicas del sector cordillerano del Río Cachapoal, Chile (34°15' L.S.). *Revista Geológica de Chile*. Vol. **7**: 41-51.
- CHELLE-MICHOUE, C. & ROTTIER, B. 2021. Transcrustal magmatic controls on the size of porphyry Cu systems: State of knowledge and open questions. *Tectonomagmatic Influences on Metallogeny and Hydrothermal Ore Deposits: A Tribute to Jeremy P. Richards (Volume I)*. Sholeh, A. & Wang, R. *Special Publications of the Society of Economic Geologists*. N° **24**: 87-100.
- CHEN, H. & WU, C. 2020. Metallogenesis and major challenges of porphyry copper systems above subduction zones. *Science China Earth Sciences*. Vol. **63**: 899-918.
- CHU, G.; ZHANG, S.; ZHANG, X.; XIAO, B.; HAN, J.; ZHANG, Y.; CHENG, J. & FENG, Y. 2020. Chlorite chemistry of Tongshankou porphyry-related Cu–Mo–W skarn deposit, Eastern China: Implications for hydrothermal fluid evolution and exploration vectoring to concealed orebodies. *Ore Geology Reviews*. Vol. **122**, N° 103531.
- CODELCO. 2003. Estándares y Metodologías de Trabajo para Geología de Minas, Capítulo 2. Superintendencia de Geología, CODELCO Chile, División El Teniente (Inédito): 25 pp. Rancagua.
- CODELCO. 2011. El Teniente, pasado, presente y futuro. Dirección de Comunicaciones. Gerencia de Sustentabilidad y Asuntos Externos, Codelco, División El Teniente.
- CODELCO. 2020. Infografía Recursos Norte, El Teniente. 1 pp.
- COOK, N. J. & CIOBANU, C. L. 2015. Mineral hosts for critical metals in hydrothermal ores. SGA Biennial Meeting, N° 13. Actas, Vol. **2**: 24-27. Nancy.
- COOKE, D. R.; AGNEW, P.; HOLLINGS, P.; BAKER, M.; CHANG, Z.; WILKINSON, J. J.; AHMED, A.; WHITE, N. C.; ZHANG, L.; THOMPSON, J.; GEMMELL, J. B.; DANYUSHEVSKY, L. & CHEN, H. (2020). Recent advances in the application of mineral chemistry to exploration for porphyry copper–gold–molybdenum deposits: detecting the geochemical fingerprints and footprints of hypogene

mineralization and alteration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. Vol. **20**, N° **2**: 176-188.

COOKE, D. R.; AGNEW, P.; HOLLINGS, P.; BAKER, M.; CHANG, Z.; WILKINSON, J. J.; WHITE, N. C.; ZHANG, L.; THOMPSON, J.; GEMMELL, J. B.; FOX, N.; CHEN, H. & WILKINSON, C. C. 2017. Porphyry indicator minerals (PIMS) and porphyry vectoring and fertility tools (PVFTS)—indicators of mineralization styles and recorders of hypogene geochemical dispersion halos. *Proceedings of Exploration 17: Sixth Decennial International Conference on Mineral Exploration*. 457-470. Toronto.

COOKE, D.; BAKER, M.; HOLLINGS, P.; SWEET, G.; CHANG, Z.; DANYUSHEVSKY, L.; GUILBERT, S.; ZHOU, T.; WHITE, N.; GEMMELL, J. & INGLIS, S. 2014b. New Advances in Detecting the Distal Geochemical Footprints of Porphyry Systems - Epidote Mineral Chemistry as a Tool for Vectoring and Fertility Assessments. *Building Exploration Capability for the 21st Century*. Kelley, K.D. & Golden, H.C. *Special Publications of the Society of Economic Geologists*. N° **18**: 127-152. Colorado.

COOKE, D.; HOLLINGS, P.; WILKINSON, J. & TOSDAL, R. 2014a. *Geochemistry of Porphyry Deposits*. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Holland, H. D. & Turekian, K. K. Vol. **13**: 357-76. Oxford.

COOKE, D. R.; WILKINSON, J. J.; BAKER, M.; AGNEW, P.; WILKINSON, C. C.; MARTIN, H.; ZHAOSHAN, C.; CHEN, H.; GEMMELL, J. B.; INGLIS, S.; DANYUSHEVSKY, L.; GILBERT, S. & HOLLINGS, P. 2015. Using mineral chemistry to detect the location of concealed porphyry deposits—an example from Resolution, Arizona. *International Applied Geochemistry Symposium N° 27*. 6 pp. Tucson.

CORBETT, G. 2018. *Epithermal Gold-Silver and Porphyry Copper-Gold Exploration – Short Course Manual (Incomplete DRAFT as at February 2018)*: 218 pp. Link: www.corbettgeology.com

CORBETT, G. & LEACH, T. 1997. Southwest Pacific Rim gold-copper systems: structure, alteration, and mineralization. *Boulder, Co: Society of Economic Geologists*. N° **6**.

CUADRA, P. 1986. Geocronología K-Ar del yacimiento El Teniente y áreas adyacentes. *Revista Geológica de Chile*. N° **27**: 3-26.

DE CARITAT, P.; HUTCHEON, I. & WALSH, J. 1993. Chlorite geothermometry. A review. *Clays and Clay minerals*. Vol. **41**: 219-239.

DEER, W.; HOWIE, R. & ZUSSMAN, J. 2013. *An introduction to the rock forming minerals (Third Edition)*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland: 498 pp. Inglaterra.

DÍAZ, C. 2021. Transformación rutilo-titanita durante el hidrotermalismo como un marcador de las condiciones redox en el pórfido Cu – Mo El Teniente. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra (Inédito): 98 pp. Concepción.

DILLES, J. H. & JOHN, D. A. 2021. Porphyry and Epithermal Mineral Deposits. Encyclopedia of Geology (Second Edition). Alderton, D. & Elias, S.A. Vol. **5**: 847-866.

DURAN, C. J.; DUBÉ-LOUBERT, H.; PAGÉ, P.; BARNES, S. J.; ROY, M.; SAVARD, D.; CAVE, B. J.; ARGUIN, J. P. & MANSUR, E. T. 2019. Applications of trace element chemistry of pyrite and chalcopyrite in glacial sediments to mineral exploration targeting: Example from the Churchill Province, northern Quebec, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol **196**: 105-130.

ENCINAS, A.; MAKSAEV, V.; PINTO, L.; LE ROUX, J. P.; MUNIZAGA, F. & ZENTILLI, M. 2006. Pliocene lahar deposits in the Coastal Cordillera of central Chile: implications for uplift, avalanche deposits, and porphyry copper systems in the Main Andean Cordillera. *Journal of South American Earth Sciences*. Vol **20**, N° **4**: 369-381.

FAN, Y.; ZHANG, W.; LIU, Y.; ZHOU, T.; ZHANG, L.; CHEN, X. & HONG, H. (2021). Geochemical characteristics of chlorite in the Luohe iron deposit in the middle-lower Yangtze metallogenic Belt, Eastern China. *Ore Geology Reviews*. Vol. **133**, N° **104062**.

FARÍAS, M.; COMTE, D.; CHARRIER, R.; MARTINOD, J.; DAVID, C.; TASSARA, A.; TAPIA, F. & FOCK, A. 2010. Crustal-scale structural architecture in central Chile based on seismicity and surface geology: Implications for Andean mountain building. *Tectonics*. Vol. **29**, N° 3.

FEDOTENKOVA, M. 2016. Extraction of multivariate components in brain signals obtained during general anesthesia. Doctoral dissertation. Université de Lorraine, Laboratoire Lorrain de Recherche en Informatique et ses Applications: 82 pp.

FENG, Y.; CHU, G.; XIAO, B.; LI, R.; DENG, C.; LI, G. & SHI, H. 2022. Chlorite mineralogy, geochemistry and exploration implications: A case study of the Xiaokelehe porphyry Cu-Mo deposit in NE China. *Ore Geology Reviews*. Vol. **140**, N° **104568**.

FINCH, R. J.; HANCHAR, J. M.; HOSKIN, P. W. & BURNS, P. C. 2001. Rare-earth elements in synthetic zircon: Part 2. A single-crystal X-ray study of xenotime substitution. *American Mineralogist*. Vol. **86**, N° **5-6**: 681-689.

FLYNN, J. J.; WYSS, A. R.; CHARRIER, R. & SWISHER, C. C. 1995. An early Miocene anthropoid skull from the Chilean Andes. *Nature*. Vol. **373**, N° **6515**: 603-607.

FOSTER, M. 1962. Interpretation of the composition and classification of the chlorite. *United States Geological Survey Professional Paper*. Vol. **414-A**: 1-33.

FRENZEL, M.; HIRSCH, T. & GUTZMER, J. 2016. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type—A meta-analysis. *Ore Geology Reviews*. Vol. **76**: 52-78.

GIAMBIAGI, L.; ÁLVAREZ, P. P.; CREIXELL, C.; MARDONEZ, D.; MURILLO, I.; VELÁSQUEZ, R.; LOSSADA, A.; SURIANO, J.; MESCUA, J. & BARRIONUEVO, M. 2017. Cenozoic shift from compression to strike-slip stress regime in the high Andes at 30 S, during the shallowing of the slab: Implications for the El Indio/Tambo mineral district. *Tectonics*. Vol. **36**, N° **11**: 2714-2735.

GIAMBIAGI, L. B. & RAMOS, V. A. 2002. Structural evolution of the Andes in a transitional zone between flat and normal subduction (33° 30'–33° 45' S), Argentina and Chile. *Journal of South American Earth Sciences*. Vol. **15**, N° **1**: 101-116.

GIAMBIAGI, L. B.; RAMOS, V. A.; GODOY, E.; ALVAREZ, P. P. & ORTS, S. 2003. Cenozoic deformation and tectonic style of the Andes, between 33 and 34 south latitude. *Tectonics*. Vol. **22**, N° **4**.

GINIBRE, C.; WÖRNER, G. & KRONZ, A. 2007. Crystal zoning as an archive for magma evolution. *Elements*. Vol. **3**, N° **4**: 261-266.

GODOY, E.; YÁÑEZ, G. & VERA, E. 1999. Inversion of an Oligocene volcano-tectonic basin and uplift of its superimposed Miocene magmatic arc, Chilean Central Andes: First seismic and gravity evidence. *Tectonophysics*. Vol. **306**: 217-326.

GÓMEZ, R. 2001. Geología de las unidades volcánicas cenozoicas del área industrial de El Teniente, entre Colón y Coya, Cordillera Principal de Rancagua, VI Región. Memoria para optar al título de Geólogo. Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito): 143 pp. Santiago.

GONZALEZ-ALVAREZ, I.; GONCALVES, M. A. & CARRANZA, E. J. M. 2020. Introduction to the special issue challenges for mineral exploration in the 21st century: Targeting mineral deposits under cover. *Ore Geology Reviews*. Vol. **126**, N° **103785**.

GRIBBLE, C. D. & HALL, A. J. 1993. A practical introduction to optical mineralogy. George Allen & Unwin: 249 pp.

HALDAR, S. K. 2020. Introduction to mineralogy and petrology (Second Edition). Elsevier. 419 pp.

HEREDIA, J. 2018. Química mineral, ambiente de formación y usos de la epidota hidrotermal en sistemas tipo pórfido. Caso de estudio: depósito El Teniente, Chile. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra (Inédito): 158 pp. Concepción.

HEY, M. 1954. A new review of the chlorites. *Mineralogical Magazine*. Vol. **30**: 277-292.

HILLIER, S. T. & VELDE, B. 1991. Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay minerals*. Vol. **6**, N° **2**: 149-168.

HOLLAND, T.; BAKER, J. & POWELL, R. 1998. Mixing properties and activity-composition relationships of chlorites in the system MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *European Journal of Mineralogy*. Vol. **10**, N° **3**: 395-406.

HOLLIDAY, J. & COOKE, D. 2007. Advances in geological models and exploration methods for copper ± gold porphyry deposits. Proceedings of Exploration 07: Fifth Decennial International Conference on Mineral Exploration. Vol **5**: 791–809. Toronto, Canada.

HRON, K.; TEMPL, M. & FILZMOSER, P. 2010. Imputation of missing values for compositional data using classical and robust methods. *Computational Statistics & Data Analysis*. Vol. **54**, N° **12**: 3095-3107.

INOUE, A.; MEUNIER, A.; PATRIER-MAS, P.; RIGAUT, C.; BEAUFORT, D. & VIEILLARD, P. 2009. Application of chemical geothermometry to low-temperature trioctahedral chlorites. *Clays and clay minerals*. Vol. **57**, N° **3**: 371-382.

JACOBSON, M. I. 2021. The Where of Mineral Names: Franklinfurnaceite and Franklinphilite, Franklin, Hardyston Township, Sussex County, New Jersey. *Rocks & Minerals*. Vol. **96**, N° **2**: 183-186.

JIANG, W. T. & PEACOR, D. R. 1994. Formation of corrensite, chlorite and chlorite-mica stacks by replacement of detrital biotite in low-grade pelitic rocks. *Journal of Metamorphic Geology*. Vol. **12**, N° **6**: 867-884.

JOHN, D.; AYUSO, R. A.; BARTON, M. D.; BLAKELY, R. J.; BODNAR, R. J.; DILLES, J. H.; GRAY, F.; GRAYBEAL, F. T.; MARS, J. C.; MCPHEE, D. K.; SEAL, R. R.; TAYLOR, R. D. & VIKRE, P. G. 2010. Porphyry copper deposit model, chap. B of Mineral deposit models for resource assessment. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5070-B. 169 pp.

JOHN, D. A. & TAYLOR, R. D. 2016. By-products of porphyry copper and molybdenum deposits. *Rev. Economic Geology*. Vol. **18**: 137–164.

JOWETT, E. 1991. Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. Geological Association of Canada/Mineralogical Association of Canada/Society of Economic Geologists. Joint Annual Meeting. Program with Abstracts **16**: A82. Toronto.

KAY, S.; GODOY, E. & KURTZ, A. 2005. Episodic arc migration, crustal thickening, subduction erosion, and magmatism in the south-central Andes. *Geological Society of America*. Vol. **17**: 67-88.

KAY, S. & KURTZ, A. 1995. Magmatic and Tectonic Characterization of the El Teniente Region. Final Report to División El Teniente, CODELCO: 180 pp.

KAY, S. M.; MPODOZIS, C. & COIRA, B. 1999. Neogene magmatism, tectonism, and mineral deposits of the Central Andes (22 to 33 S latitude). *Geology and ore deposits of the Central Andes*. Vol. **7**: 27-59.

KAY, S. & MPODOZIS, C. 2001. Central Andes ore deposits linked to evolving shallow subduction systems and thickening crust. *GSA Today*. Vol. **11**: 4-9.

KERR, P. F. 1959. *Optical Mineralogy* (Third Edition). McGraw-Hill. New York, Toronto, London. 442 pp.

KLEMM, L. M.; PETTKE, T.; HEINRICH, C. & CAMPOS, E. 2007. Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit, Chile: Porphyry Cu-Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluids. *Economic Geology*. Vol. **102**: 1021-1045.

KLOHN, C. 1960. Geología de la Cordillera de los Andes de Chile Central, Provincias de Santiago, O'Higgins, Colchagua y Curicó. *Instituto de Investigaciones Geológicas, Chile*. N° **8**: 95 pp. Santiago.

KRANIDIOTIS, P. & MACLEAN, W. 1987. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*. Vol. **82**: 1898-1911.

KUIKKA, J. 2018. Major and trace element characteristics of biotite and chlorite as proxies for gold ore mineralization. Master's Thesis. University of Helsinki, Faculty of Science, Department of Geosciences and geography: 89 pp.

KRIVOVICHEV, S.; ARMBRUSTER, T.; ORGANOVA, N.; BURNS, P.; SEREDKIN, M. & CHUKANOV, N. 2004. Incorporation of sodium into the chlorite structure: the crystal structure of glagolevite, $\text{Na}(\text{Mg,Al})_6[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH},\text{O})_8$. *American Mineralogist*. Vol. **89**: 1138-1141.

LE MAITRE, R.; STRECKEISEN, A.; ZANETTIN, B.; LE BAS, M.; BONIN, B.; BATEMAN, P.; BELLINI, G.; DUDEK, A.; EFREMOVA, S.; KELLER, J.; LAMEYRE, J.; SABINE, P.; SCHMID, R.; SØRENSEN, H. & WOOLLEY, A. 2005. *Igneous rocks: a classification and glossary of terms* (Second Edition). Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge University Press: 254 pp. New York.

LI, C.; ZENG, L.; FU, J.; CHEN, J.; HE, J. & HE, Z. 2017. Mineralogical and chemical characteristics of the lead-zinc tailing and contaminated soil from the mine tailing pond in Hunan Province (China). *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. Vol. **53**, N° **2**: 1133-1147.

LOWELL, J. & GUILBERT, M. 1970. Lateral and Vertical Alteration-Mineralization zoning in Porphyry Ore Deposits. *Economic Geology*. Vol. **65**: 1-373.

LOZANO, R. & BERNAL, J. 2005. Characterization of a new set of eight geochemical reference materials for XRF major and trace element analysis. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. Vol. **22**: 329-344.

LOUGEAR, A.; GRODZICKI, M.; BERTOLDI, C.; TRAUTWEIN, A. X.; STEINER, K. & AMTHAUER, G. 2000. Mössbauer and molecular orbital study of chlorites. *Physics and Chemistry of Minerals*. Vol. **27**: 258-269.

LUBBE, S.; FILZMOSE, P. & TEMPL, M. 2021. Comparison of zero replacement strategies for compositional data with large numbers of zeros. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. Vol. **210**, N° **104248**.

LUNDBERG, S. M. & LEE, S. I. 2017. A unified approach to interpreting model predictions. *Advances in neural information processing systems*. Vol. **30**.

MACKENZIE, W. S. & ADAMS, A. E. 1996. Atlas en color de rocas y minerales lámina delgada. Masson: 215 pp.

MAKSAEV, V.; MUNIZAGA, F.; MCWILLIAMS, M.; FANNING, M.; MATHUR, R.; RUIZ, J. & ZENTILLI, M. 2004. New Chronology for El Teniente, Chilean Andes, from U-Pb, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Re-Os, and Fission-Track Dating: Implications for the Evolution of a Supergiant Porphyry Cu-Mo Deposit. *Special Publications of the Society of Economic Geologists*. Vol. **11**: 15-54.

MARDONES, V.; PEÑA, M.; PAIROA, S.; AMMIRATI, J. B. & LEISEN, M. 2021. Architecture, kinematics, and tectonic evolution of the principal cordillera of the Andes in Central Chile (~ 33.5° S): Insights From Detrital Zircon U-Pb Geochronology and Seismotectonics Implications. *Tectonics*. Vol. **40**, N° **7**.

MARTÍN-FERNÁNDEZ, J. A.; HRON, K.; TEMPL, M.; FILZMOSE, P. & PALAREA-ALBALADEJO, J. 2012. Model-based replacement of rounded zeros in compositional data: classical and robust approaches. *Computational Statistics & Data Analysis*. Vol. **56**, N° **9**: 2688-2704.

MARTÍN-FERNÁNDEZ, J. A. & THIÓ-HENESTROSA, S. 2006. Rounded zeros: some practical aspects for compositional data. *Geological Society, London, Special Publications*. Vol. **264**, N° **1**: 191-201.

MASCI, L.; DUBACQ, B.; VERLAGUET, A.; CHOPIN, C.; ANDRADE, V. D. & HERVIOU, C. 2019. A XANES and EPMA study of Fe^{3+} in chlorite: Importance of oxychlorite and implications for cation site distribution and thermobarometry. *American Mineralogist*. Vol. **104**, N° **3**: 403-417.

MAYDAGÁN, L.; FRANCHINI, M.; IMPICCINI, A.; LENTZ, D.; PATRIER, P. & BEAUFORT, D. 2018. Chlorite, white mica and clay minerals as proximity indicators to ore in the shallow porphyry environment of Quebrada de la Mina deposit, Argentina. *Ore Geology Reviews*. Vol. **92**: 297-317.

MELGAREJO, J.; ALFONSO, P.; CAMPRUBÍ, A.; FONTAN, F.; MAZA, S. & VÁZQUEZ, C. 2003. Atlas de asociaciones minerales en lámina delgada. Melgajero, J (Editor): 1076 pp. Barcelona.

MEYER, C. & HEMLEY, J. 1967. Wall rock alteration. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. (Barnes, H. editor) 166-235. New York.

MPODOZIS, C. & CORNEJO, P. 2012. Cenozoic tectonics and porphyry copper systems of the Chilean Andes.

MOROZOVA, A. & PUSHKAREV, E. 2014. Chromian glagolevite and other high-Cr silicates in PGM-rich chromitites in the Ural-Alaskan-type intrusions as genetic markers. *International Platinum Symposium N°12. Abstracts*, 267-268.

MUÑOZ, M.; CHARRIER, R.; FANNING, C. M.; MAKSAEV, V. & DECKART, K. 2012. Zircon trace element and O–Hf isotope analyses of mineralized intrusions from El Teniente ore deposit, Chilean Andes: constraints on the source and magmatic evolution of porphyry Cu–Mo related magmas. *Journal of Petrology*. Vol. **53**, N° **6**: 1091-1122.

MUÑOZ-GÓMEZ, M.; FUENTES, C.; FUENTES, F.; TAPIA, F.; BENOIT, M.; FARÍAS, M.; FANNING, C. M.; FOCK, A.; CHARRIER, R.; SELLÉS, D. & BUSTAMANTE, D. 2020. Eocene arc petrogenesis in Central Chile (~33.6° S) and implications for the Late Cretaceous-Miocene Andean setting: Tracking the evolving tectonic regime. *Journal of the Geological Society*. Vol. **177**, N° **2**: 258-275.

NAVARRO. 2023. Interacción entre estructuras litosféricas pre-andinas y sistemas estructurales andinos en la metalogénesis de los Andes Centrales. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra: 141pp. Concepción.

NIETO F. 1983. Las cloritas de las cordilleras Béticas. Ph. D Tesis. Universidad de Granada, Departamento de cristalografía y mineralogía (Inédito): 215 pp. Granada.

NORMAN, D.; PARRY, W. & BOWMAN, J. 1991. Petrology and geochemistry of propylitic alteration at Southwest Tintic, Utah. *Economic Geology*. Vol. **86**: 13-28.

OSSANDÓN, G. 1974. Petrografía y Alteración del Pórfido Dacítico, Yacimiento El Teniente. Memoria de Título. Departamento de Geología y Geofísica, Universidad de Chile.

PACEY, A. 2017. The characteristics, geochemistry and origin of propylitic alteration in the Northparkes porphyry Cu-Au system. Ph.D. Thesis. Imperial College: 631pp. Londres.

PACEY, A.; WILKINSON, J. J.; BOYCE, A. J. & MILLAR, I. L. 2020a. Magmatic fluids implicated in the formation of propylitic alteration: Oxygen, hydrogen, and strontium isotope constraints from the Northparkes porphyry Cu-Au district, New South Wales, Australia. *Economic Geology*. Vol. **115**, N° **4**: 729-748.

PACEY, A.; WILKINSON, J. J. & COOKE, D. R. 2020b. Chlorite and epidote mineral chemistry in porphyry ore systems: A case study of the Northparkes district, New South Wales, Australia. *Economic Geology*. Vol. **115**, N° **4**: 701-727.

PALAREA-ALBALADEJO, J. & MARTÍN-FERNÁNDEZ, J. A. 2013. Values below detection limit in compositional chemical data. *Analytica chimica acta*. Vol **764**: 32-43.

PARRA, T.; VIDAL, O. & THEYE, T. 2005. Experimental data on the Tschermak substitution in Fe-chlorite. *American Mineralogist*. Vol. **90**, N° **2-3**: 359-370.

PEACOR, D.; ROUSE, R. & BAILEY, S. 1988. Crystal structure of franklinfurnaceite: A tri-dioctahedral zincosilicate intermediate between chlorite and mica. *American Mineralogist*. Vol. **73**: 876-887.

PEDREGOSA, F.; VAROQUAUX, G.; GRAMFORT, A.; MICHEL, V.; THIRION, B.; GRISEL, O.; BLONDEL, M.; PRETTENHOFER, P.; WEISS, R.; DUBOURG, V.; VANDERPLAS, J.; PASSOS, A.; COURNAPEAU, D.; BRUCHER, M.; PERROT, M. & DUCHESNAY, E. 2011. Scikit-learn: Machine learning in Python. *The Journal of machine Learning research*. Vol. **12**: 2825-2830.

PIQUER, J.; BERRY, R. F.; SCOTT, R. J. & COOKE, D. R. 2016. Arc-oblique fault systems: their role in the Cenozoic structural evolution and metallogensis of the Andes of central Chile. *Journal of Structural Geology*. Vol. **89**: 101-117.

PIQUER, J.; HOLLINGS, P.; RIVERA, O.; COOKE, D.; BAKER, M. & TESTA, F. 2017. Along-strike segmentation of the Abanico Basin, central Chile: New chronological, geochemical and structural constraints. *Lithos*. Vol. **268**: 174-197.

PIQUER, J.; RIVERA, O.; YÁÑEZ, G. & OYARZÚN, N. 2021a. The Piuquencillo fault system: a long-lived, Andean-transverse fault system and its relationship with magmatic and hydrothermal activity. *Solid Earth*. Vol. **12**, N° **1**: 253-273.

PIQUER, J.; SANCHEZ-ALFARO, P. & PÉREZ-FLORES, P. 2021b. A new model for the optimal structural context for giant porphyry copper deposit formation. *Geology*. Vol. **49**, N° **5**: 597-601.

RABBIA, O.; HERNÁNDEZ, L.; FRENCH, D.; KING, R. & AYERS, J. 2009. The El Teniente porphyry Cu–Mo deposit from a hydrothermal rutile perspective. *Mineralium Deposita*. N° **44**: 849-866.

RANDIVE, K. R.; KORAKOPPA, M. M.; MULEY, S. V.; VARADE, A. M.; KHANDARE, H. W.; LANJEWAR, S. G.; TIWARI, R. R. & ARADHI, K. K. 2015. Paragenesis of Cr-rich muscovite and chlorite in green-mica quartzites of Saigaon–Palasgaon area, Western Bastar Craton, India. *Journal of Earth System Science*. Vol. **124**: 213-225.

REICH, M.; SIMON, A. C.; DEDITIUS, A.; BARRA, F.; CHRYSOULIS, S.; LAGAS, G.; TARDANI, D.; KNIPPING, J.; BILENKER, L.; SÁNCHEZ-ALFARO, P.; ROBERTS, M. P. & MUNIZAGA, R. 2016. Trace element signature of pyrite from the Los Colorados iron oxide-apatite (IOA) deposit, Chile: A missing link between Andean IOA and iron oxide copper-gold systems?. *Economic Geology*. Vol. **111**, N° **3**: 743-761.

RICHARDS, J. P. 2013. Giant ore deposits formed by optimal alignments and combinations of geological processes. *Nature geoscience*. Vol. **6**, N° **11**: 911-916.

RICHARDS, J. P. 2022. Porphyry copper deposit formation in arcs: What are the odds?. *Geosphere*. Vol. **18**, N° **1**: 130-155.

RIDLEY, W. I. & LICHTER, F. E. 1997. Major, trace, and ultratrace element analysis by laser ablation ICP-MS. Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes (Volume 7). McKibben, M.A.; Shanks, W.C.; Ridley, W.I. (Editores). *Reviews in economic geology*: 263 pp.

RIVERA, O. & CEMBRANO, J. 2000. Modelo de formación de cuencas volcanotectónicas en zonas de transferencia oblicuas a la cadena andina: El caso de las cuencas Oligo-Miocenas de Chile Central y su relación con estructuras NNW-NW (33° 00'-34° 30'S). IX Congreso Geológico Chileno, Actas. Vol. **1**: 631-636. Puerto Varas.

RIVERA, O. & FALCÓN, M. 1998. Estudio geológico distrital de la División El Teniente de Codelco-Chile, Escala 1:25.000, Reporte para la Vicepresidencia de Exploraciones y Asociaciones Mineras, CODELCO-Chile, 268 pp.

RIVERA, O. & FALCÓN, M. 2000. Secuencias de cuencas volcano-tectónicas transversales del Oligo-Mioceno de Chile central (33°45' - 34°30' S). Congreso Geológico Chileno N° 9. Puerto Varas.

SCHODDE, R. 2017. Recent trends and outlook for global exploration. PDAC International Convention, Trade Show & Investors Exchange. 47 pp. Canadá.

SCHULZ, C. 2020. Química mineral de las cloritas hidrotermales del yacimiento El Teniente, Chile central. "Implicancias en la exploración de pórfidos de cobre". Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra (Inédito): 152pp. Concepción.

SEEDORF, E.; DILLES, J.; PROFFETT, J.; EINAUDI, M.; ZURCHER, L.; STAVAST, W.; JOHNSON, D. & BARTON, M. 2005. Porphyry deposits: characteristics and origin of hypogene features. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. 251-298.

SEPÚLVEDA, D. 2017. Caracterización geométrica de fallas geológicas según parámetros críticos y estimación de su resistencia al corte en mina el teniente. Región del Libertador General Bernardo

- O'Higgins, Chile. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra (Inédito): 165 pp. Concepción.
- SHANNON, R. D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*. Vol. **32**, N° **5**: 751-767.
- SIAHCESHM, K.; CALAGARI, A.; ABEDINI, A. & SINDERN, S. 2014. Elemental mobility and mass changes during alteration in the Maher-Abad porphyry Cu-Au deposit, SW Birjand, Eastern Iran. *Periodico di Mineralogia*. Vol. **83**: 55-76.
- SILLITOE, R. 2010. Porphyry-copper systems. *Economic Geology*. Vol. **105**: 3–41.
- SKEWES, M. & ARÉVALO, A. 2000. El complejo de gabros y diabasas que hospedan a las Brechas mineralizadas del depósito de cobre El Teniente, Chile Central. Congreso Geológico Chileno N° 9, Actas, Vol. **1**: 380-384.
- SKEWES M.; ARÉVALO A.; FLOODY R.; ZUÑIGA, P. & STERN, C. 2002. The giant El Teniente breccia deposit: Hypogene copper distribution and emplacement. *Special Publications of the Society of Economic Geologists*. Vol. **9**: 299–332.
- SPENCER, E. 2015. The Transport and Deposition of Molybdenum in Porphyry Ore Systems. PhD thesis. Department of Earth Science and Engineering Imperial College London (Inédito).
- SPENCER, E.; WILKINSON, J.; CREASER, R. & SEGUÉL, J. 2015. The Distribution and Timing of Molybdenite Mineralization at the El Teniente Cu-Mo Porphyry Deposit, Chile. *Economic Geology*, Vol. **110**: 387-421.
- STERN C.; FLOODY, R. & ESPÍÑEIRA, D. 2011. Olivine-hornblende-lamprophyre dikes from Quebrada los Sapos, El Teniente, Central Chile (34°S): implications for the temporal geochemical evolution of the Andean subarc mantle. *Andean Geology*. Vol. **38**: 1-22. Santiago.
- STERN, C. & SKEWES, M. 1995. Miocene to present magmatic evolution at the northern end of the Andean Southern Volcanic Zone, Central Chile. *Revista Geológica de Chile*. Vol. **22**: 261-272.
- STERN C.; SKEWES, M & ARÉVALO A. 2010. Magmatic Evolution of the Giant El Teniente Cu-Mo Deposit, Central Chile. *Journal of Petrology*. Vol. **52**: 1591-1617.
- STEUDEL, A.; KLEEBERG, R.; KOCH, C. B.; FRIEDRICH, F. & EMMERICH, K. 2016. Thermal behavior of chlorites of the clinocllore-chamosite solid solution series: Oxidation of structural iron, hydrogen release and dehydroxylation. *Applied Clay Science*. Vol. **132**: 626-634.

TABELIN, C. B.; PARK, I.; PHENGSART, T.; JEON, S.; VILLACORTE-TABELIN, M.; ALONZO, D.; YOO, K.; ITO, M. & HIROYOSHI, N. 2021. Copper and critical metals production from porphyry ores and E-wastes: A review of resource availability, processing/recycling challenges, socio-environmental aspects, and sustainability issues. *Resources, Conservation and Recycling*. Vol. **170**, N° **105610**.

TEMPL, M. 2021. Artificial neural networks to impute rounded zeros in compositional data. *Advances in Compositional Data Analysis: Festschrift in Honour of Vera Pawlowsky-Glahn*. Springer International Publishing: 404 pp.

TOMKINS, H. S.; POWELL, R. & ELLIS, D. J. (2007). The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer. *Journal of metamorphic Geology*. Vol. **25**, N° **6**: 703-713.

ULRICH, T. & HEINRICH, C. 2002. Geology and alteration geochemistry of the porphyry Cu-Au deposit at Bajo de la Alumbrera, Argentina. *Economic Geology*. Vol. **97**: 1865-1888.

VALLS, P. G. R. A. 2019. Nueva Clasificación Geoquímica de los Elementos. 38 pp.

VELÁSQUEZ, G.; CARRIZO, D.; SALVI, S.; VELA, I.; PABLO, M. & PÉREZ, A. 2020. Tracking cobalt, REE and gold from a porphyry-type deposit by LA-ICP-MS: A geological approach towards metal-selective mining in tailings. *Minerals*. Vol. **10**, N° **2**: 109.

VIDAL, O.; de ANDRADE, V.; LEWIN, E.; MUNOZ, M.; PARRA, T. & PASCARELLI, S. 2006. P–T-deformation-Fe³⁺/Fe²⁺ mapping at the thin section scale and comparison with XANES mapping: application to a garnet-bearing metapelite from the Sambagawa metamorphic belt (Japan). *Journal of Metamorphic Geology*. Vol. **24**, N° **7**: 669-683.

VIDAL, O.; PARRA, T. & TROTET, F. 2001. A thermodynamic model for Fe-Mg aluminous chlorite using data from phase equilibrium experiments and natural pelitic assemblages in the 100 to 600 C, 1 to 25 kb range. *American Journal of Science*. Vol. **301**, N° **6**: 557-592.

VIDAL, O.; PARRA, T. & VIEILLARD, P. 2005. Thermodynamic properties of the Tschermak solid solution in Fe-chlorite: Application to natural examples and possible role of oxidation. *American Mineralogist*. Vol. **90**, N° **2-3**: 347-358.

VRY, V.; WILKINSON, J.; SEGUEL, J. & MILLÁN, J. 2010. Multistage Intrusion, Brecciation, and Veining at El Teniente, Chile: Evolution of a Nested Porphyry System. *Economic Geology*. Vol. **105**: 119-153.

WALSHE, J. 1986. A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Economic Geology*. Vol. **81**: 681-703.

WANG, Z.; CHEN, B.; YAN, X. & LI, S. 2018. Characteristics of hydrothermal chlorite from the Niujuan Ag-Au-Pb-Zn deposit in the north margin of NCC and implications for exploration tools for ore deposits. *Ore Geology Reviews*. Vol. **101**: 398-412.

WILKINSON, J. J.; BAKER, M. J.; COOKE, D. R. & WILKINSON, C. C. 2020. Exploration targeting in porphyry Cu systems using propylitic mineral chemistry: A case study of the El Teniente deposit, Chile. *Economic Geology*. Vol. **115**, N° 4: 771-791.

WILKINSON, J.; BAKER, M.; COOKE, D.; WILKINSON, C. & INGLIS, S. 2017. Exploration targeting in porphyry Cu systems using propylitic mineral chemistry: a case study of the El Teniente deposit, Chile. Conference Paper, SGA Biennial Meeting N° 14. Vol. **2017**. Quebec.

WILKINSON, J.; CHANG, Z.; COOKE, D.; BAKER, M.; WILKINSON, C.; INGLIS, S.; CHEN, H. & BRUCE GEMMELL, J. 2015. The chlorite proximator: a new tool for detecting porphyry ore deposits. *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. **152**: 10-26.

WINCHESTER, J. & FLOYD, P. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*. Vol. **20**: 325-343.

WOOD, S. A. & SAMSON, I. M. 2006. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews*. Vol. **28**, N° 1: 57-102.

WU, D.; PAN, J.; XIA, F.; HUANG, G. & LAI, J. 2019. The mineral chemistry of chlorites and its relationship with uranium mineralization from Huangsha uranium mining area in the Middle Nanling Range, SE China. *Minerals*. Vol. **9**, N° 3: 199.

XIAO, B. & CHEN, H. 2020. Elemental behavior during chlorite alteration: New insights from a combined EMPA and LA-ICPMS study in porphyry Cu systems. *Chemical Geology*. Vol. **543**, N° **119604**.

XIAO, B.; CHEN, H.; HOLLINGS, P.; WANG, Y.; YANG, J. & WANG, F. 2018b. Element transport and enrichment during propylitic alteration in Paleozoic porphyry Cu mineralization systems: insights from chlorite chemistry. *Ore Geology Reviews*. Vol. **102**: 437-448.

XIAO, B.; CHEN, H.; WANG, Y.; HAN, J.; Xu, C. & YANG, J. 2018a. Chlorite and epidote chemistry of the Yandong Cu deposit, NW China: Metallogenic and exploration implications for Paleozoic porphyry Cu systems in the Eastern Tianshan. *Ore Geology Reviews*. Vol. **100**: 168-182.

XIAO, B.; CHEN, H.; HOLLINGS, P.; ZHANG, Y.; FENG, Y. & CHEN, X. 2020. Chlorite alteration in porphyry Cu systems: New insights from mineralogy and mineral chemistry. *Applied Clay Science*. Vol. **190**, N° **105585**.

XIE, L.; WANG, R. C.; CHEN, J. & ZHU, J. C. 2010. Mineralogical evidence for magmatic and hydrothermal processes in the Qitianling oxidized tin-bearing granite (Hunan, South China): EMP and (MC)-LA-ICPMS investigations of three types of titanite. *Chemical Geology*. Vol. **276**, N° 1-2: 53-68.

XU, L.; BI, X.; HU, R.; TANG, Y.; WANG, X. & XU, Y. 2015. LA-ICP-MS mineral chemistry of titanite and the geological implications for exploration of porphyry Cu deposits in the Jinshajiang–Red River alkaline igneous belt, SW China. *Mineralogy and Petrology*. Vol. **109**: 181-200.

YAVUZ, F.; KUMRAL, M.; KARAKAYA, N.; KARAKAYA, M. & YILDIRIM, D. 2015. A Windows program for chlorite calculation and classification. *Computers & geosciences*. Vol. **81**: 101-113.

ZACK, T.; MORAES, R. D. & KRONZ, A. 2004. Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of a rutile thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Vol. **148**: 471-488.

ZAGORSKY, V.; PERETYAZKHO, I.; SAPOZHNIKOV, A.; ZHUKHLISTOV, A. & ZVYAGIN, B. 2003. Borocookeite, a new member of the chlorite group from the Malkhan deposit, Central Transbaikalia, Russia. *American Mineralogist*. Vol. **88**: 830-6.

ZHANG, S.; XIAO, B.; LONG, X.; CHU, G.; CHENG, J.; ZHANG, Y.; TIAN, J. & XU, G. 2020. Chlorite as an exploration indicator for concealed skarn mineralization: Perspective from the Tonglushan Cu–Au–Fe skarn deposit, Eastern China. *Ore Geology Reviews*. Vol. **126**, N° **103778**.

ZHOU, Y.; WANG, T.; FAN, F.; CHEN, S.; GUO, W.; XING, G.; SUN, J. & XIAO, F. 2022. Advances on Exploration Indicators of Mineral VNIR-SWIR Spectroscopy and Chemistry: A Review. *Minerals*. Vol. **12**, N° **8**: 958.

ANEXOS

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo	Página
1. Aspectos básicos de <i>machine learning</i>	183
2. Contaminación en análisis de cloritas	183
3. Posicionamiento del centro de El Teniente en Wilkinson <i>et al.</i> (2020)	202
4. Estadística de la composición química de las cloritas en El Teniente	204

1. Aspectos básicos de *machine learning*

1.1. Generalidades

Machine learning (aprendizaje automático) es una rama de la inteligencia artificial que utiliza técnicas estadísticas y algoritmos computacionales sobre un conjunto de datos, proporcionándole a los ordenadores la capacidad de aprender de la experiencia. Esta herramienta es útil en el reconocimiento de patrones y en la predicción de nuevas observaciones, y ha sido utilizada en diversas áreas, incluidas las geociencias (ej. Fisher, 1990; Cracknell & Reading, 2014; Zuo, 2017; Bérubé *et al.*, 2018; Tepanosyan *et al.*, 2020; da Silva *et al.*, 2021). El concepto de *data science* o ciencia de datos contempla, además, el área de especialización sobre el cual se han aplicado los métodos estadísticos y computacionales.

Los modelos de *machine learning* se clasifican en dos grandes grupos de acuerdo con la manera en la que aprenden de los datos: supervisados y no supervisados (Figura 1.1). En el aprendizaje supervisado, se le indica al modelo cual es la variable que debe predecir (y) y sobre qué variables debe ajustarse para ello (x , también llamadas variables predictoras); en este tipo de aprendizaje existen dos grandes grupos: los modelos de regresión y de clasificación. En un modelo de regresión, la variable a predecir es continua, mientras que en uno de clasificación se predice la clase de una variable cualitativa (por ejemplo, el color, donde cada clase corresponde a un color distinto). Por el contrario, en el aprendizaje no supervisado no se definen variables a predecir ni variables predictoras; este es el caso de los modelos de *clustering* (agrupación), en donde un algoritmo define grupos o *clusters* de datos siguiendo algún criterio. En adelante, el marco teórico se enfocará en el aprendizaje supervisado, utilizado en este trabajo.

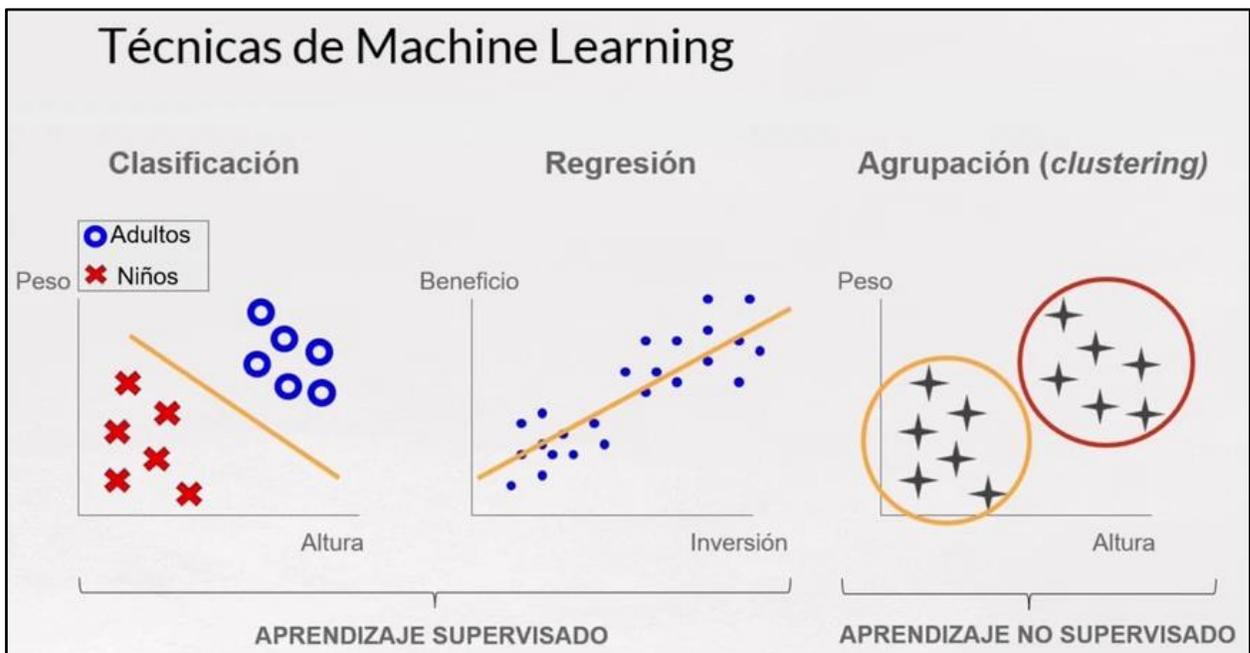


Figura 1.1. Representación gráfica simplificada de los tipos de aprendizaje supervisado y no supervisado. Tomado de OpenWebinars: <https://openwebinars.net/>.

Los algoritmos de *machine learning* (y los modelos en términos generales) también se pueden clasificar en paramétricos y no paramétricos. Los primeros asumen que los datos de entrada siguen una distribución de probabilidad que puede ser descrita mediante un conjunto de parámetros. En este caso, los modelos construyen una función que aproxima los datos a la variable objetivo (por predecir) ajustando un número fijo de parámetros, independiente del número de datos con los que trabaje. Un ejemplo común es el modelo de regresión lineal. Por el contrario, los modelos no paramétricos no presuponen la distribución o estructura de los datos de entrada y, por tanto, no utilizan parámetros. Ambos tipos de modelos presentan ventajas y desventajas desde el punto de vista de su rendimiento, su costo computacional, su interpretación, entre otros.

Cada proceso o proyecto de *data science* es único, aunque en general todos comprenden una fase de pre-modelamiento, modelamiento y post-modelamiento, cada una de las cuales involucra, a su vez, distintas etapas. Es necesario enfatizar que este proceso no es necesariamente unidireccional, ya que el resultado de cada etapa puede condicionar el retroceso a una de las anteriores (Figura 1.2). En la fase de pre-modelamiento, los datos son recolectados y preparados para su posterior modelamiento (Figura 1.2). Los modelos de *machine learning* son usualmente complejos de interpretar y de visualizar, por lo que luego de obtener un modelo satisfactorio, es necesario representarlos de tal manera que sean comprendidos por el público objetivo.

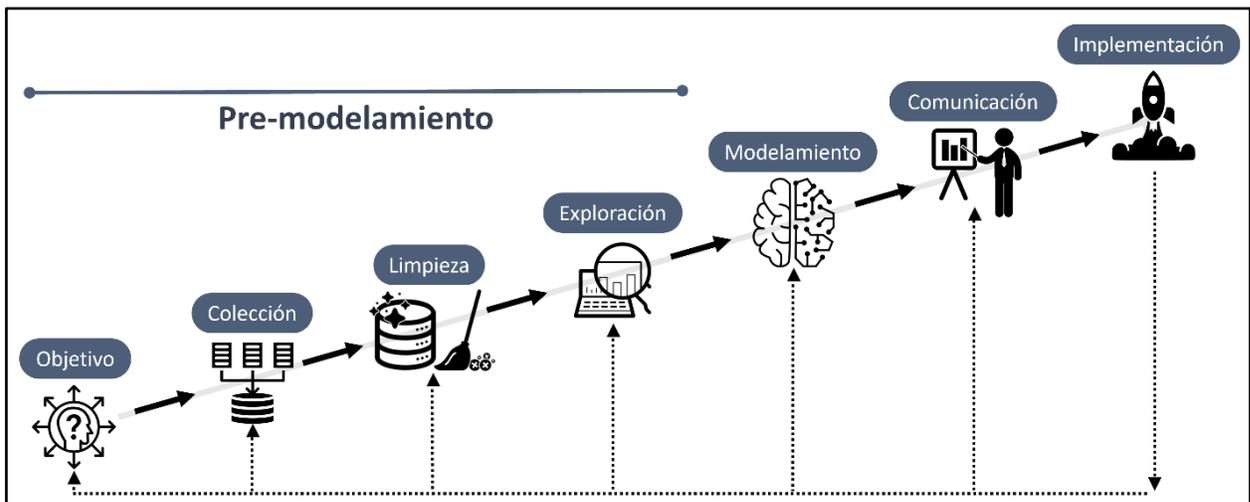


Figura 1.2. Etapas del proceso científico de los datos. Las flechas punteadas representan la posibilidad de retroceder a una de las etapas previas.

1.2. Etapa de pre-modelamiento

El proceso comienza con la definición de un problema, objetivo o requerimiento. En esta etapa se recopilan los antecedentes necesarios para su resolución con *machine learning*, y se pueden proponer aspectos a priori de las etapas futuras, tales como el algoritmo a utilizar. La segunda etapa consiste en recopilar los datos necesarios para la resolución del problema. Gracias a la constante expansión en el volumen de datos disponibles, la recolección puede provenir de múltiples fuentes. En datos tabulados, esto implica la necesidad de reorganizar, reestructurar y

unificar distintas bases de datos, de manera que las columnas representen las variables o atributos, y las filas las observaciones.

La base de datos confeccionada debe ser depurada o limpiada previo al modelamiento, ya que la representatividad de un modelo depende de la calidad de los datos sobre los cuales aprende. Durante la limpieza de datos, se detectan y eliminan aquellas observaciones no representativas o inconsistentes con la población objetivo, ya sea mediante métodos estadísticos (ej. *outliers*) y/u otros criterios.

Con la base de datos depurada, se inicia la fase del análisis exploratorio o EDA (*exploratory data analysis*), en la cual se visualizan y representan los datos, se describe su estadística, se buscan correlaciones entre variables, entre otros. Esta etapa permite seleccionar las variables sobre las cuales aprenderá el modelo y definir las técnicas computacionales que serán necesarias en la etapa de modelamiento. Asimismo, sirve de primer control para evaluar la calidad de la depuración previamente realizada.

Además de las etapas mencionadas, es necesario considerar otros dos aspectos. El primero de ellos surge de la incapacidad de muchos modelos de *machine learning* para trabajar sobre observaciones con datos ausentes (*missing values*), lo que se traduce en la necesidad de no tener celdas vacías. Este problema es abordado eliminando las observaciones y/o atributos asociados al dato ausente (lo que implica una pérdida de información), o bien reemplazando las celdas vacías por valores lo más representativos y consistentes posibles (imputación). El segundo aspecto por considerar es la transformación de los datos, ya sea transformaciones lineales, no lineales, y/o técnicas de estandarización o normalización. Estos métodos comúnmente se asocian a una mejora en el rendimiento de los modelos, siendo favorable en algunos casos y necesaria en otros (Ali & Faraj, 2014). Las técnicas de imputación y de transformación son contempladas en una etapa de preprocesamiento, la cual puede desarrollarse durante la fase de pre-modelamiento y/o modelamiento (Tang & Ishwaran, 2017).

1.3. Etapa de modelamiento

Esta etapa consiste en crear un modelo que reconozca los patrones relevantes para ajustarse a los datos, y en evaluar su desempeño para predecir nuevas observaciones. Los algoritmos de *machine learning* se encuentran actualmente disponibles en diversas plataformas de lenguajes de programación (ej. Python, R, Orange) y también están implementados en *softwares* (ej. RapidMiner, ioGAS, KNIME).

1.3.1 Hiperparámetros

Cada algoritmo de *machine learning* tiene asociado un conjunto de configuraciones denominadas hiperparámetros. Es prudente aclarar que, a diferencia de los parámetros de un modelo (ej. el coeficiente de una regresión lineal), los hiperparámetros son definidos por el científico de datos.

El valor asignado a un hiperparámetro puede incidir, en mayor o menor grado, sobre el rendimiento del modelo, razón por la cual es necesario encontrar su valor óptimo. En algunos casos esto puede resultar una tarea compleja ya que la mayoría de los algoritmos tienen asociados varios hiperparámetros, siendo necesario buscar la mejor combinación de valores que optimice el rendimiento del modelo.

1.3.2. Fases de desarrollo y partición de la *database*

El proceso de modelamiento con *machine learning* puede resumirse en dos grandes etapas: la fase de entrenamiento y la fase de prueba. Durante la fase del entrenamiento, el algoritmo utiliza una porción del total de las observaciones para encontrar los patrones necesarios, ajustarse a los datos y realizar predicciones. Una vez que el modelo ha sido ajustado durante esta fase, su poder predictivo se evalúa en el conjunto de observaciones que aún no ha visto. Por lo tanto, el total de observaciones es dividido (*split*) en un conjunto de entrenamiento (*train set*) y en un conjunto de prueba (*test set*). Alternativamente, puede agregarse un tercer grupo denominado conjunto de validación (*validation set*) (Figura 1.3), que es utilizado en la fase de entrenamiento para evaluar el ajuste del modelo considerando la optimización de los hiperparámetros. En este caso, el modelo entrena sobre el conjunto de entrenamiento, optimiza sus hiperparámetros utilizando el conjunto de validación, y finalmente evalúa sobre el conjunto de prueba.

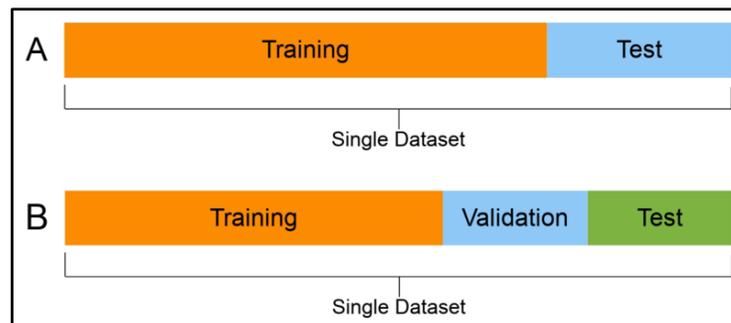


Figura 1.3. Formas de partición de la base de datos. Tomado de Commons Wikipedia: <https://commons.wikimedia.org/>.

1.3.3. Generalización, subajuste y sobreajuste

En *machine learning*, un modelo óptimo será aquel que obtenga buenas predicciones con nuevas observaciones; esto se conoce como la capacidad de generalizar. Cuando un modelo obtiene malas predicciones con observaciones nuevas, significa que su ajuste sobre el conjunto de entrenamiento fue insuficiente (*underfitting* o subajuste) o excesivo (*overfitting* o sobreajuste). Una mejor visualización de estos conceptos se muestra en la Figura 1.4.

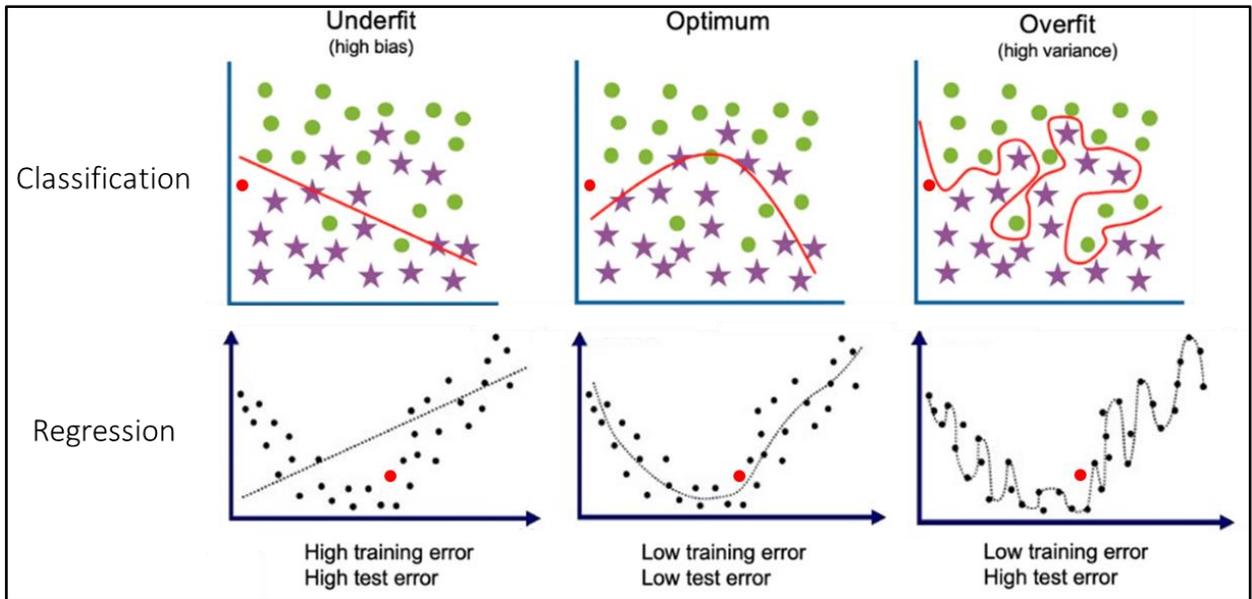


Figura 1.4. Representación gráfica del *underfitting*, *optimum fitting* y *overfitting* para un problema de clasificación y uno de regresión. Las líneas representan el modelo ajustado sobre un conjunto de datos (círculos verdes, círculos negros y estrellas moradas), y los círculos rojos representan un nuevo dato. Modificado de Javatpoint: <https://www.javatpoint.com/> y Bookdown: <https://bookdown.org/>.

Los conceptos anteriormente explicados pueden entenderse desde la perspectiva del sesgo (*bias*) y la varianza (*variance*) de un modelo. El subajuste ocurre cuando el sesgo del modelo es muy elevado, lo que significa que no ha aprendido las relaciones relevantes entre las variables predictoras y la variable a predecir. En consecuencia, los errores asociados tanto a la fase de entrenamiento como a la de prueba, serán elevados. Por el contrario, un modelo con *overfitting* o sobreajuste tendrá un sesgo muy bajo, pero una varianza muy elevada. En términos simples, un modelo se sobreajusta cuando se aprende los datos de entrenamiento “de memoria”, resultando en excelentes rendimientos en el conjunto de entrenamiento, pero muy bajos en el de prueba.

La situación óptima de un modelo, entonces, pareciera ser aquella en la que el sesgo y la varianza sean mínimas; sin embargo, la reducción de uno resulta en el aumento del otro. Dado que el error total en un modelo estará representado por la suma de los errores irreducibles (ruido) y aquellos atribuidos al sesgo y a la varianza (Figura 1.5), la situación óptima se encontrará en el punto en el que la suma entre el sesgo y la varianza sea mínima (*optimum fitting*).

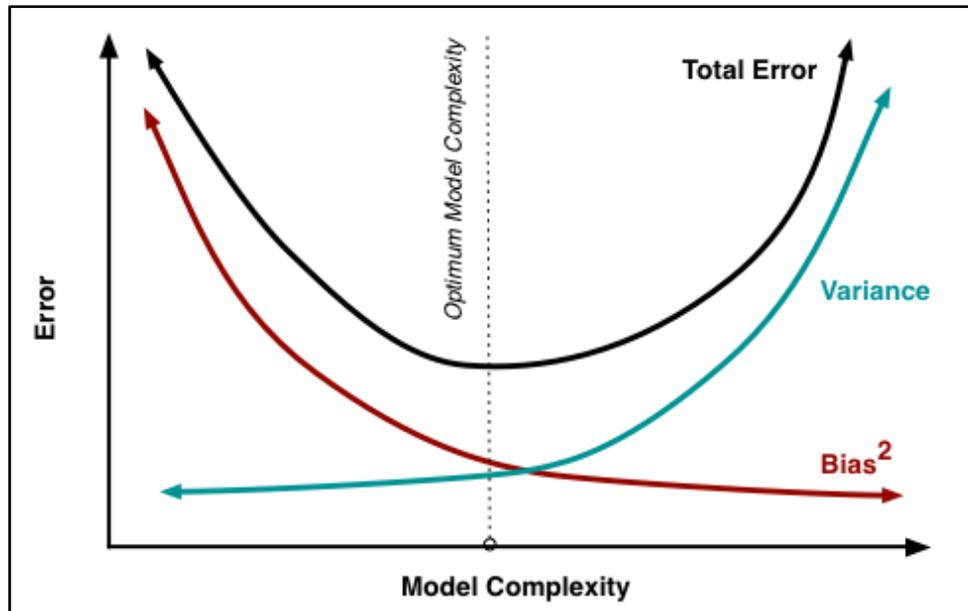


Figura 1.5. Error total de un modelo en función del sesgo y la varianza. Tomado de Apredeia: <https://aprendeia.com/>.

1.3.4. Validación cruzada

La partición aleatoria de la base de datos en los conjuntos de entrenamiento, validación y prueba puede condicionar el rendimiento del modelo resultante. Una solución a este problema es la validación cruzada (*CV, cross validation*), una técnica que evalúa modelos a través del entrenamiento de varios modelos en subconjuntos de los datos de entrada, que son evaluados con el subconjunto complementario de los datos. De esta manera, se garantiza que los resultados sean independientes de la partición de la base de datos.

La aproximación más básica de la validación cruzada es el *k-fold CV*, donde *k* representa el número de iteraciones en las que el conjunto de entrenamiento será dividido en subconjuntos (*folds*) (Figura 1.6). Si a esta estrategia la repetimos *n* veces, se denomina *repeated k-fold CV*. Cuando el número de iteraciones (*k*) llega a ser igual al número de observaciones, entonces la técnica se denomina *Leave One Out*.

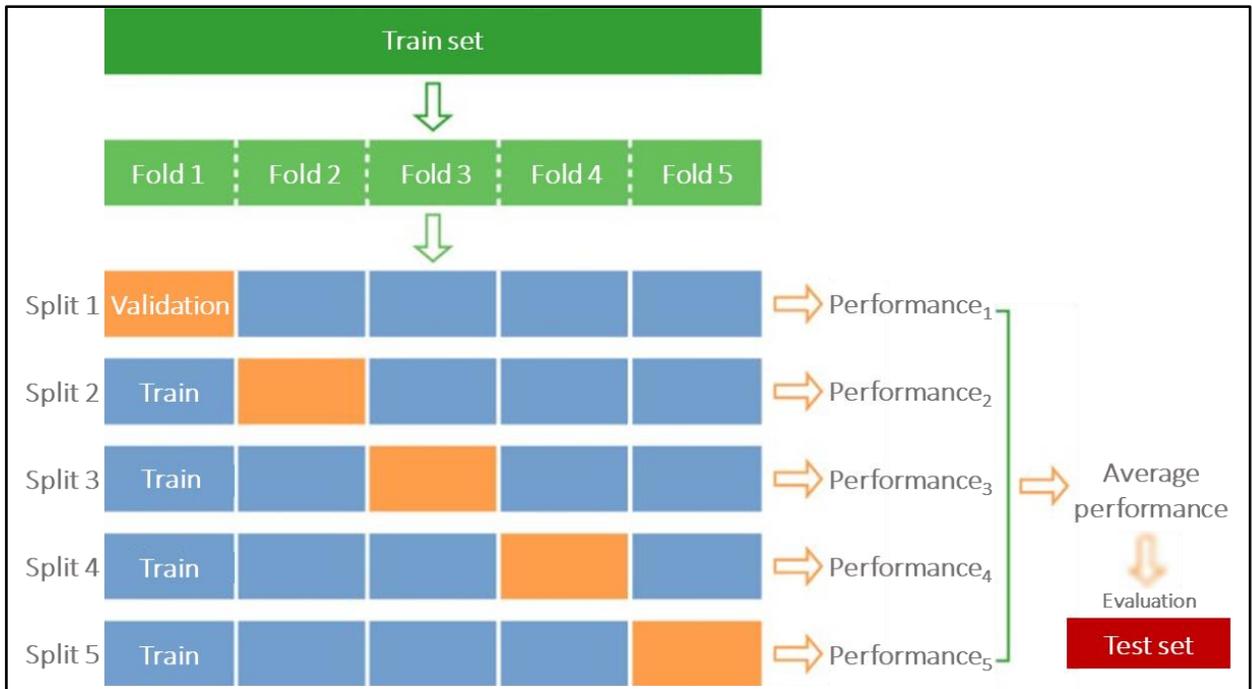


Figura 1.6. Esquema de un k -fold CV con $k=5$. El conjunto de entrenamiento (*train set*) es subdividido aleatoriamente en k subconjuntos disjuntos (*folds*). Luego, $k-1$ partes (cuadros azules) son utilizadas para entrenar el modelo y la porción remanente (cuadros naranjos) es utilizada para la evaluación. Este proceso es iterado k veces (*splits*) y en cada una se obtiene una medida del rendimiento del modelo (*performance*). El rendimiento final será el promedio de todas las iteraciones, y será evaluado en el conjunto de prueba. Modificado de Fedotenkova (2016).

Una alternativa al k -fold CV es el *shuffle split CV*. En este caso, en cada iteración se extraen observaciones de entrenamiento y de validación disjuntos al azar, y cada iteración es independiente de las otras (Figura 1.7). Los dos iteradores ya mencionados son útiles cuando la variable que se quiere predecir está balanceada (en un problema de clasificación, esto significa que las clases de la variable a predecir se encuentran en proporciones similares). Cuando esto no se cumple, se recomienda utilizar una variación llamada *stratified k-fold* o *stratified shuffle split*, según corresponda, lo cual estratifica los datos, es decir, mantiene la proporción original de las distintas clases en cada iteración (Figura 1.7).

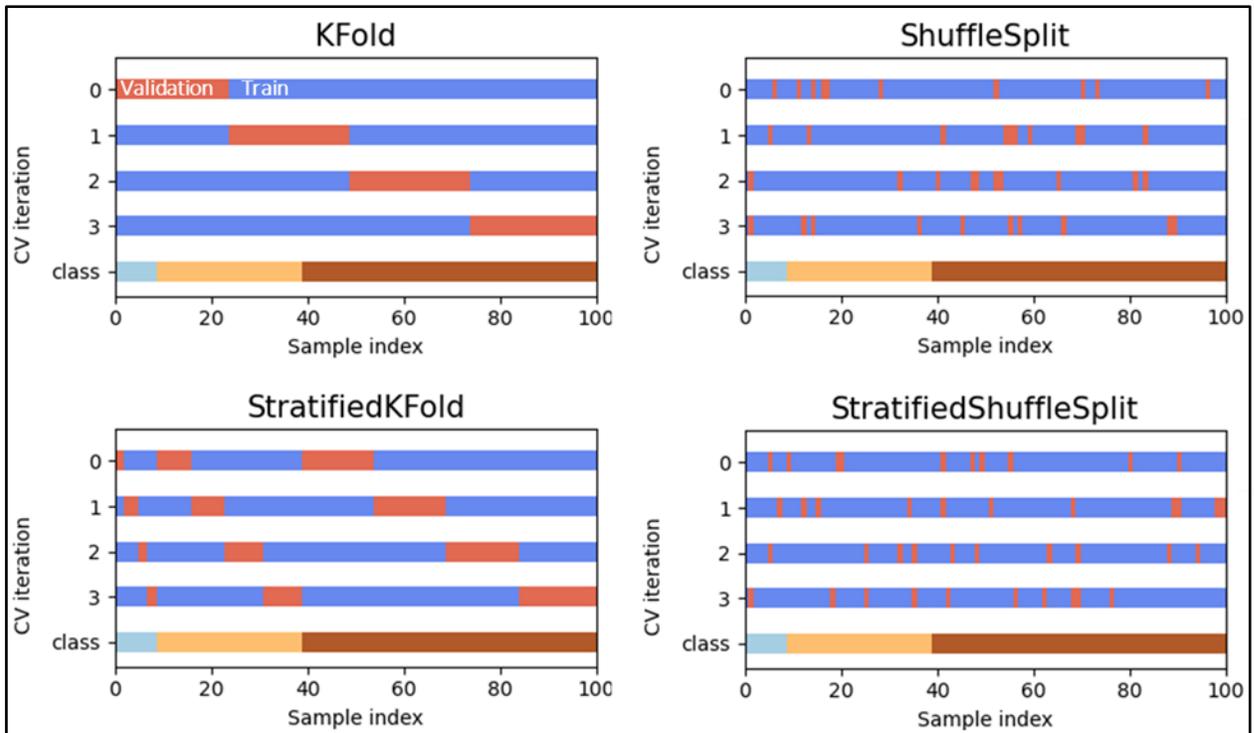


Figura 1.7. Representación gráfica de los principales tipos de iteradores de validación cruzada (*k-fold*, *shuffle split* y sus variantes estratificadas). Se muestran gráficamente las implicancias de distintos tipos de validación cruzada frente a clases (*class*) desbalanceadas. Modificado de Pedregosa *et al.* (2011).

1.3.5. Métricas de evaluación para modelos de regresión

Las métricas de evaluación corresponden a medidas que permiten describir cuantitativamente el rendimiento (*performance*) de un modelo de *machine learning*. En adelante, se denotará la siguiente nomenclatura:

- \hat{y}_i = el valor predicho por el modelo en la observación i .
- y_i = el valor real de la variable a predecir en la observación i .
- n = el número total de observaciones.

Coficiente de determinación (R^2): representa la proporción de la varianza de y , que ha sido explicada por las variables independientes en el modelo. Indica qué tan bueno es el grado de ajuste y , por lo tanto, mide qué tan probable es que el modelo realice buenas predicciones sobre nuevas observaciones no vistas, a través de la varianza explicada. En *machine learning*, este valor puede variar entre $-\infty$ y 1, siendo este último el mejor de los casos. Un modelo que predice siempre el valor esperado (promedio) de y sin tener en cuenta las variables predictoras, obtendrá un R^2 valor de 0. Esta métrica se calcula mediante la Ecuación 1.1.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

$$, \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (1.1)$$

Mean Squared Error (MSE): el error cuadrático medio es calculado mediante la Ecuación 1.2, y toma valores siempre positivos o iguales a 0. La principal desventaja de esta métrica deriva de la elevación al cuadrado sobre la diferencia entre el valor real y el predicho, ya que puede resultar en una subestimación del error si este es menor a 1, o en una sobreestimación de este si es muy elevado.

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (1.2)$$

Root Mean Squared Error (RMSE): es la raíz cuadrada del MSE. Esta modificación permite que el error se encuentre en la misma escala que la variable a predecir, facilitando su interpretación numérica. Al igual que el MSE, valores más bajos indican mejores rendimientos del modelo.

Mean absolute error (MAE): calcula el error como un promedio de las diferencias absolutas entre los valores reales y los predichos (Ecuación 1.3). Dado que la diferencia no es elevada al cuadrado como ocurre en el MSE, es muy útil cuando la base de datos contiene *outliers*.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i| \quad (1.3)$$

Mean Absolute Percentage Error (MAPE): en este caso, el error del modelo es calculado en base a la diferencia relativa entre las predicciones y los valores reales (Ecuación 1.4).

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} * 100 \quad (1.4)$$

1.3.6. Métricas para modelos de clasificación

Para comprender las métricas de evaluación en problemas de clasificación, primero conviene suponer un problema de clasificación binaria. Considere un modelo que es entrenado para clasificar entre gatos y perros, donde se asigna arbitrariamente el nombre “positivo” a los gatos, y “negativo” a los perros. Cuando el modelo predice una observación correctamente como “gato” (positivo), es denominada como un verdadero positivo (TP, *true positive*); esta misma situación en el caso del perro (negativo) constituirá un verdadero negativo (TN, *true negative*). Por el contrario, si el modelo predice que una observación es “perro” (negativo) pero la clase real es “gato” (positivo), entonces la predicción es un falso negativo (FN, *false negative*); asimismo, si predice “gato” (positivo) cuando en realidad era “perro” (negativo), es un falso positivo (FP, *false positive*). Estos conceptos constituyen la base de las principales métricas utilizadas en la evaluación de modelos de clasificación, y se detallan en la Tabla 1.1.

Las métricas de evaluación mencionadas en la Tabla 1.1 están definidas para problemas de clasificación binaria, pero también pueden extenderse para problemas de clasificación multiclase. Esto se realiza considerando la base de datos como una colección de tantos problemas de clasificación binaria como clases existan. En cada instancia, una métrica dada es calculada considerando a una clase como “positivo”, y al resto de las clases como “negativo”, y los valores

obtenidos en cada instancia son ponderados según un criterio establecido (c.f. Grandini *et al.*, 2020).

Tabla 1.1. Principales métricas para modelos de clasificación. TP: *true positive*; TN: *true negative*; FP: *false positive*; FN: *false negative*. *k*: clase.

Métrica (score)	Fórmula
<i>Recall o Sensitivity</i>	$\frac{TP}{TP + FN}$
<i>Specificity</i>	$\frac{TN}{TN + FP}$
<i>Precision</i>	$\frac{TP}{TP + FP}$
<i>Negative predictive value</i>	$\frac{TN}{TN + FN}$
<i>Accuracy</i>	$\frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN}$
<i>f1-score</i>	$2 * \frac{Precision * Recall}{Precision + Recall}$
<i>Balanced accuracy</i>	$\frac{1}{2} \left(\frac{TP}{TP + FN} + \frac{TN}{TN + FP} \right)$

Una manera de representar el rendimiento de un modelo de clasificación es mediante la matriz de confusión. Esta herramienta gráfica permite visualizar y analizar en detalle el rendimiento de un modelo de clasificación, ya sea binario o multiclase. Considere la matriz de confusión de la Figura 1.8, la cual representa los resultados de un modelo que ha clasificado entre perros, gatos y hurones. Los números en las casillas que ocupan la diagonal (color verde) representan el número de veces en los que el modelo clasificó correctamente cada clase, respectivamente. Las celdas de color azul, en tanto, representan aquellas observaciones mal clasificadas (por ejemplo, de la matriz se deriva que el modelo clasificó incorrectamente 8 observaciones como “gato” cuando la clase real era “perro”).

		Predicted class		
		Dogs	Cats	Ferrets
Actual class	Dogs	5	8	4
	Cats	1	3	5
	Ferrets	9	2	7

Figura 1.8. Matriz de confusión de una clasificación multiclase. Las celdas verdes indican las clasificaciones correctas del modelo (TP y TN). En celeste se indican las observaciones mal clasificadas por el modelo.

1.4. Árboles de decisión

Los árboles de decisión se encuentran dentro del grupo de los modelos supervisados y no paramétricos, y pueden ser utilizados en problemas de clasificación y regresión. Al ser modelos no paramétricos, no necesitan un plano o un modelo lineal, y pueden trabajar con diversas estructuras de datos. Dentro de los árboles de decisión, el más utilizado es CART (*Classification And Regression Trees*), desarrollado por Breiman *et al.* (1984).

La estructura de un árbol de decisión y un ejemplo de su funcionamiento se encuentran representados en la Figura 1.9a. Todo árbol se compone de un nodo raíz, el cual se subdivide sucesivamente en dos nuevos nodos (nodos intermedios), hasta concluir en una hoja o nodo terminal. De esta manera, el modelo funciona mediante la partición binaria recursiva del espacio de entrada, es decir, divide un conjunto de observaciones iterativamente en dos subconjuntos (Figura 1.9). La división del nodo raíz y de los nodos intermedios está definida por una condición referente a una variable o atributo, elegida por el algoritmo (Figura 1.9b). El nodo raíz contiene la primera condicionante o pregunta, y determina en cuál de los dos nodos del siguiente nivel derivará una observación. En cada uno de los dos nuevos nodos puede existir una nueva condicionante o pregunta asociada, y se repite el proceso hasta llegar a un nodo terminal, desde donde se genera la predicción del modelo.

Dado que se trata de modelos supervisados, la construcción de un árbol de clasificación o de regresión requiere la indicación específica de las variables predictoras (x) y la variable a predecir (y). En términos sencillos, este puede ser descrito de la siguiente manera: el algoritmo calcula una medida de error en el nodo raíz, el cual contiene todas las observaciones. Luego, si todas las observaciones en el nodo tienen el mismo valor para todas las variables predictoras, el algoritmo se detiene. En caso contrario, busca y selecciona, entre todas las divisiones binarias posibles de todas las variables predictoras, la que más reduzca el error. El algoritmo se detendrá si el mayor descenso en el error es mayor a un umbral q o si uno de los nodos resultantes contiene una cantidad de observaciones inferiores a un umbral δ , donde q y δ son hiperparámetros del modelo; alternativamente, el algoritmo puede detenerse en función de otros hiperparámetros. En caso contrario, el algoritmo tomará la división y creará dos nuevos nodos, y para cada nodo creado se repite el procedimiento.

En el caso de un problema de clasificación, la división de un nodo genera subconjuntos lo más puros u homogéneos posibles, entendiendo un subconjunto completamente puro como aquel que contiene observaciones pertenecientes a una única clase de la variable a predecir. Dicho de otro modo, los árboles de clasificación dividen el espacio de entrada reduciendo al máximo la impureza (Figura 1.10), la cual se mide, por ejemplo, mediante el índice de Gini. Es evidente que las hojas no contendrán necesariamente subconjuntos completamente puros. En este contexto, las predicciones de un árbol de clasificación son reportadas con su grado de impureza. Esta información es relevante ya que permite valorar individualmente cada nodo terminal, independiente del rendimiento global del modelo.

En un árbol de regresión, la predicción de las hojas será equivalente a la media de los valores reales contenidos en dicho nodo.

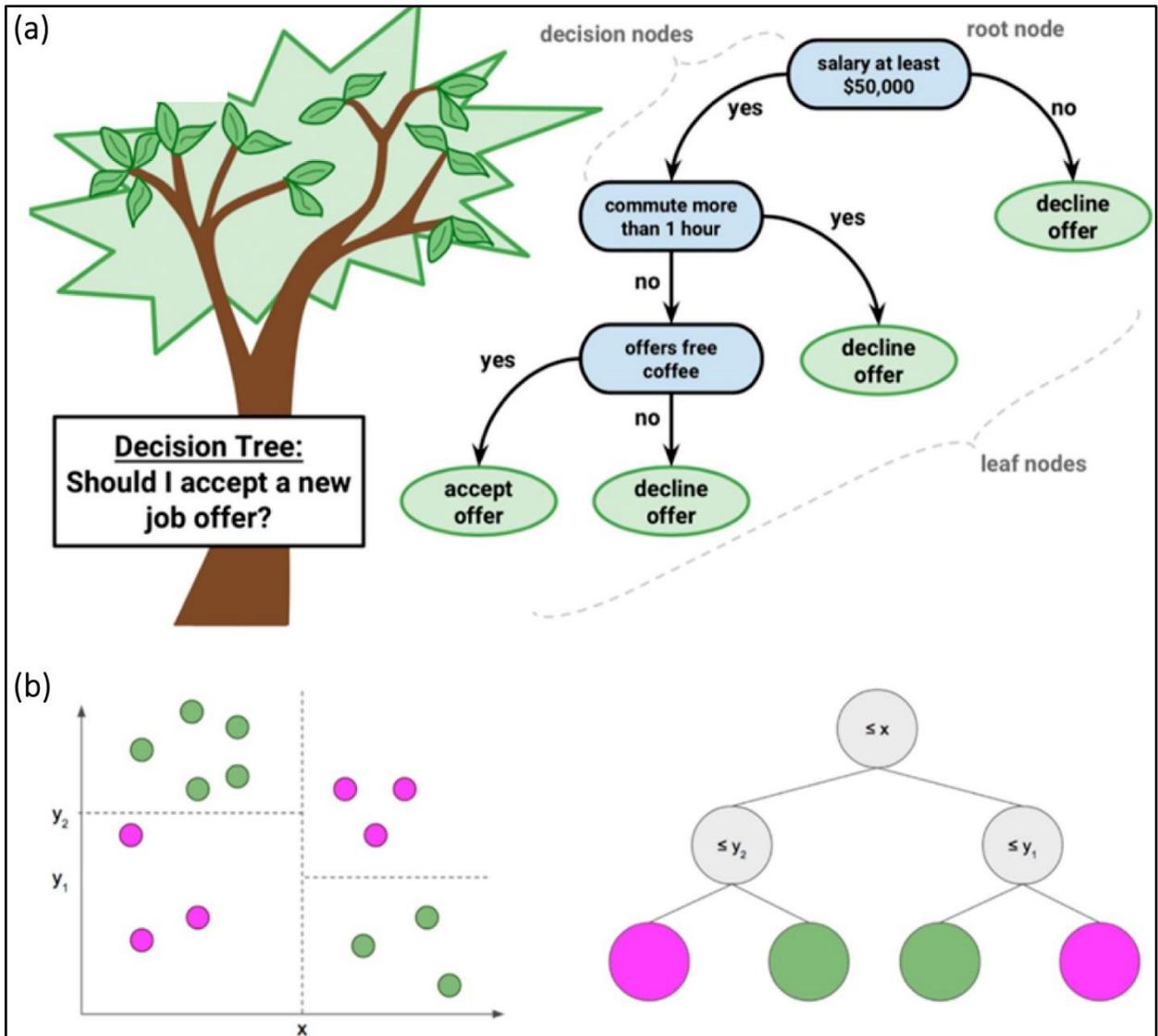


Figura 1.9. Explicación gráfica de un árbol de decisión. (a) Estructura de un árbol de decisión y ejemplo análogo de las decisiones binarias. (b) Esquema gráfico de un árbol de decisión y de la partición de los datos de acuerdo con los nodos intermedios y el nodo raíz. Modificado de Bookdown: <https://bookdown.org/>.

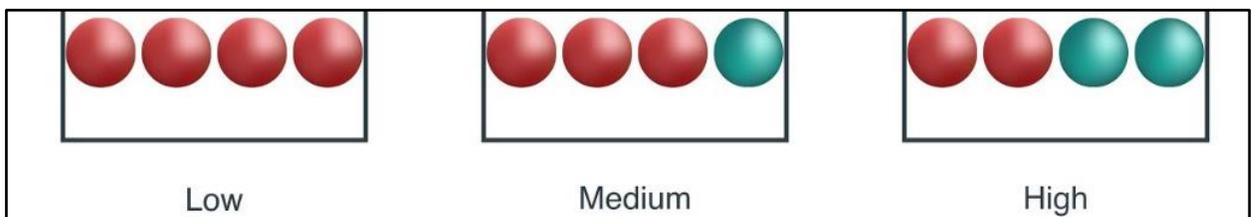


Figura 1.10. Representación simple de impureza. Los colores rojos y verdes representan datos pertenecientes a clases distintas. *Low*, *medium* y *high* se refieren a bajo, medio y alto grado de impureza, respectivamente. Tomado de Bookdown: <https://bookdown.org/>.

1.5. Random Forest (RF)

Un único árbol de decisión es un modelo bastante simple y susceptible a sobreajustarse bajo ciertas condiciones. Está matemáticamente demostrado que la unión de varios modelos independientes (ensamble) funciona mucho mejor que un modelo por sí solo. Los bosques aleatorios o *random forest* (RF) es un ejemplo de ensamble, constituido por n árboles de decisión.

RF utiliza un método denominado *bootstrap*, que consiste en extraer aleatoriamente un subconjunto del conjunto de entrenamiento, entrenar sobre dicho conjunto utilizando m variables predictoras (también elegidas de manera aleatoria), y luego devolverlo al conjunto de entrenamiento. De esta manera, la predicción final de una observación será una combinación de las predicciones de todos los árboles (Figura 1.11). Dado que cada árbol en RF se ajusta sobre datos distintos, este tipo de modelos es muy resistente al sobreajuste, en términos generales. Otra ventaja importante de RF, así como también de los árboles de decisión, es que es posible conocer cuáles son las variables más importantes en el modelo, así como aquellas cuya importancia es despreciable o nula, algo esencial para la interpretación de los modelos. Aún más, a diferencia de muchos algoritmos, CART y RF no utilizan necesariamente todas las variables predictoras ingresadas.

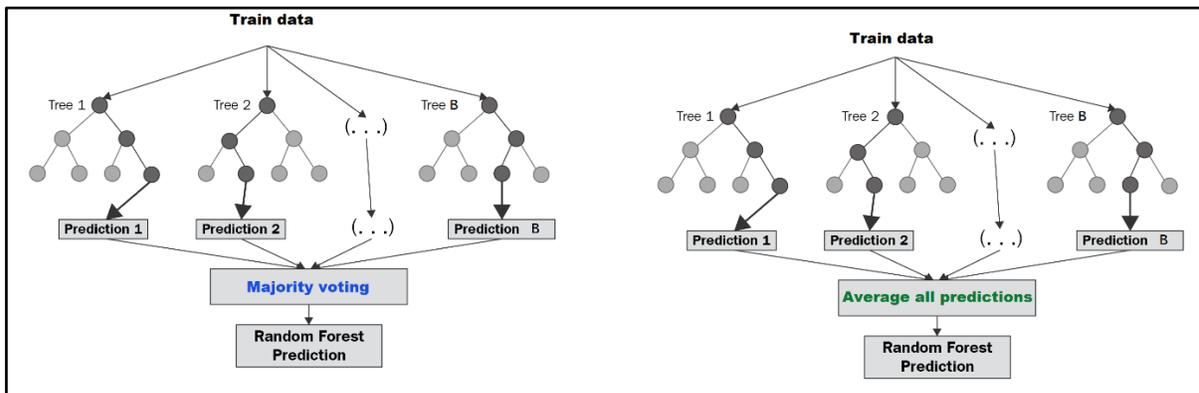


Figura 1.11. Esquema simplificado de *Random Forest*. A partir del conjunto de entrenamiento (*train data*) se construye una cantidad determinada de árboles, cada uno de los cuales se ajustará a un conjunto de datos y realizará una predicción. En problemas de clasificación (izquierda), la predicción del modelo final corresponde a la clase más votada por los árboles, mientras que en problemas de regresión (derecha), corresponde al promedio de la predicción de cada árbol. Tomado de Fhernanb: <https://fhernanb.github.io/>.

1.6. Referencias

ALI, P. J. M. & FARAJ, R. H. 2014. Data normalization and standardization: a technical report. *Machine Learning Technical Reports*. Vol 1, N° 1: 1-6.

BÉRUBÉ, C. L.; OLIVO, G. R.; CHOUTEAU, M.; PERROUTY, S.; SHAMSIPOUR, P.; ENKIN, R. J.; MORRIS, W.A.; FELTRIN, L. & THIÉMONGE, R. 2018. Predicting rock type and detecting hydrothermal alteration using machine learning and petrophysical properties of the Canadian

Malartic ore and host rocks, Pontiac Subprovince, Québec, Canada. *Ore Geology Reviews*. Vol. **96**: 130-145.

BREIMAN, L.; FRIEDMAN, J.; OLSHEN, R. & STONE, C. 1984. Classification and regression trees. Chapman & Hall: 358 pp. Boca Raton.

CRACKNELL, M. J. & READING, A. M. 2014. Geological mapping using remote sensing data: A comparison of five machine learning algorithms, their response to variations in the spatial distribution of training data and the use of explicit spatial information. *Computers & Geosciences*. Vol. **63**: 22-33.

DA SILVA, G. F.; FERREIRA, M. V.; COSTA, I. S. L.; BERNARDES, R. B.; MOTA, C. E. M. & JIMÉNEZ, F. A. C. 2021. Qmin: A machine learning-based application for mineral chemistry data processing and analysis. *Computers & Geosciences*. Vol. **157**, N° **104949**.

FISHER, N.I. 1990. On the application of some computer-intensive statistical methods in the earth sciences. Hogarth, W. L. & Noye, B. J. (Editores). CTAC 89 Proceedings. Hemisphere Publ. Co: 33-48. New York.

GRANDINI, M.; BAGLI, E. & VISANI, G. 2020. Metrics for multi-class classification: an overview. arXiv preprint arXiv:2008.05756.

PEDREGOSA, F.; VAROQUAUX, G.; GRAMFORT, A.; MICHEL, V.; THIRION, B.; GRISEL, O.; BLONDEL, M.; PRETTENHOFER, P.; WEISS, R.; DUBOURG, V.; VANDERPLAS, J.; PASSOS, A.; COURNAPEAU, D.; BRUCHER, M.; PERROT, M. & DUCHESNAY, E. 2011. Scikit-learn: Machine learning in Python. *The Journal of machine Learning research*. Vol. **12**: 2825-2830.

TANG, F. & ISHWARAN, H. 2017. Random forest missing data algorithms. *Statistical Analysis and Data Mining: The ASA Data Science Journal*. Vol. **10**, N° **6**: 363-377.

TEPANOSYAN, G.; SAHAKYAN, L.; MAGHAKYAN, N. & SAGHATELYAN, A. 2020. Combination of compositional data analysis and machine learning approaches to identify sources and geochemical associations of potentially toxic elements in soil and assess the associated human health risk in a mining city. *Environmental Pollution*. Vol. **261**, N° **114210**.

ZUO, R. 2017. Machine learning of mineralization-related geochemical anomalies: A review of potential methods. *Natural Resources Research*. Vol. **26**: 457-464.

2. Contaminación en análisis de cloritas

2.1. Cambios en los patrones de distribución

A continuación, se presentan los principales hallazgos de los cambios en patrones de distribución con el aumento de Ti, Zr, K, Ca y Na. Cabe señalar que no todos los hallazgos presentados aquí representan contaminación mineral, y solo aquellos asociados coherentemente a una fase contaminante fueron descritos en el Capítulo 5.

2.1.1. Titanio

Con el aumento en el contenido de Ti, se observaron cambios de intensidad y naturaleza variable en la distribución de algunas variables químicas, sintetizadas en la Figura 2.1. En primer lugar, a partir de los 1000 ppm de Ti se observó una pérdida en la relación que existe entre este elemento con el Zn y el Sc antes del umbral. Esto se refleja en un coeficiente de determinación comparativamente mayor en los datos con $Ti < 1000$ ppm respecto de aquellos > 1000 ppm y del todo el conjunto, acompañado de un cambio en la pendiente de la regresión lineal asociada (Figura 2.1a,b). Por el contrario, en las REE, Y, Pb, Th, U, Sb, As y Sn, se observó un incremento en la correlación y en la pendiente de la regresión lineal con el Ti en la población de análisis > 1000 ppm Ti (Figura 2.1c-f). Cabe señalar que, si bien las REE presentan este comportamiento como grupo, el aumento de la pendiente de la regresión lineal es levemente más pronunciado en aquellas livianas ($Z= 58-66$, $m= 0,97-1,11$) que en las pesadas ($Z= 69-71$, $m= 0,80-0,91$), a excepción del lantano ($m = 0,92$).

En el caso del Nb, la subpoblación con $Ti > 1000$ ppm tienen una correlación lineal positiva y comparativamente alta respecto de aquellas bajo este umbral, aunque esta diferencia es poco representativa y se relaciona con la amplia dispersión del Nb bajo los 200 ppm de Ti. Otros cambios observados incluyen al Tl, Cs, Rb, K y posiblemente Ba, aunque estos tampoco ocurren estrictamente a los 1000 ppm de Ti.

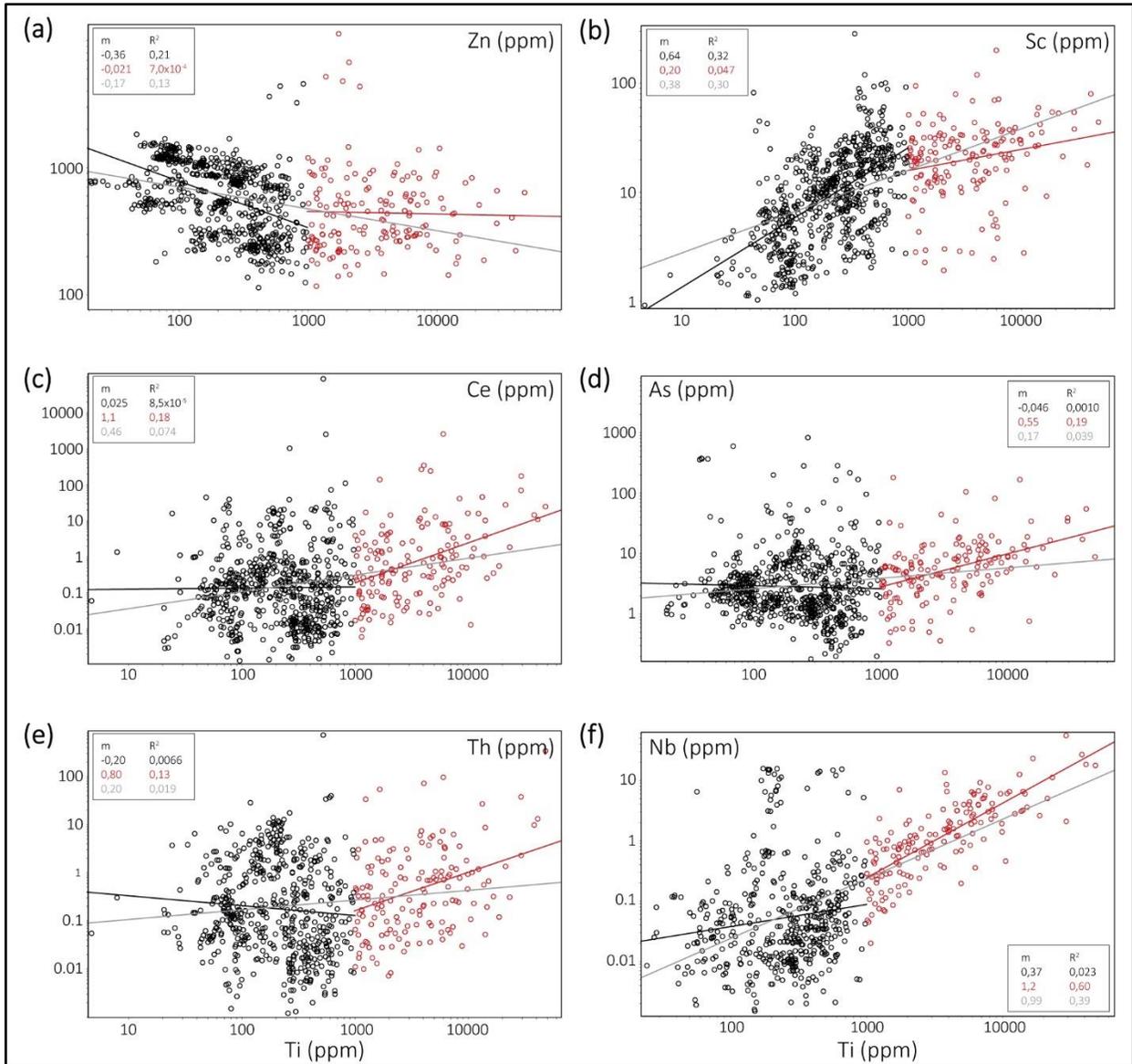


Figura 2.1. Diagramas de dispersión de Zn, Sc, Ce, As, Th, y Nb vs. Ti. En rojo se indican las concentraciones > 1000 ppm Ti. Las rectas representan la regresión lineal de la subpoblación con < 1000 ppm (negro) y > 1000 ppm (rojo). La recta gris indica la regresión lineal de todo el conjunto de datos.

2.1.2. Circonio

Con el aumento de Zr también se observaron cambios en la variación de algunos elementos. El As y el Sn tienden a incrementar junto con el Zr en la población con < 2 ppm de este elemento; luego, esta relación desaparece (Figura 2.2a,b). Los cambios más significativos se observaron en las REEs, Y, U, Th y Nb (Figura 3), los que definen dos *trends*. El *trend 1* está caracterizado por el aumento de Y, Th, U, MREE y HREE; en las REEs, la tasa de aumento es progresivamente mayor a mayor a peso atómico. El *trend 2*, en tanto, se extiende incluso bajo los 2 ppm de Zr y está caracterizado por un aumento marcado en U, Nb, Ce, Eu, Dy y Er (en otras REE este aumento es más difuso).

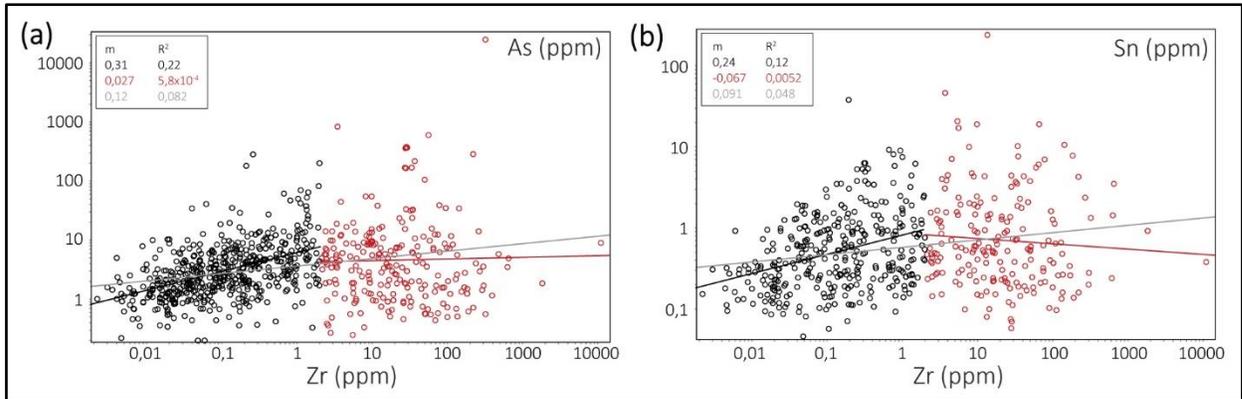


Figura 2.2. Diagramas de dispersión As y Sn (ppm) vs. Zr (ppm). En rojo se indican las concentraciones > 2 ppm Zr. Las rectas representan la regresión lineal de la subpoblación con < 2 ppm (negro) y > 2 ppm (rojo). La recta gris indica la regresión lineal de todo el conjunto de datos.

2.1.3. Potasio

La distribución de la mayoría de los elementos no cambia significativamente a partir de los 1000 ppm de K, y los hallazgos visuales se restringen a un aumento aparente en la tasa de enriquecimiento del Tl y el Cs (Figura 2.3a,b). Esta observación ha sido menospreciada dado que tiene poco a nulo sustento estadístico (la correlación entre el K con el Tl y el Cs tiende a ser mayor al considerar la totalidad de los datos para los dos umbrales en estudio).

Los principales cambios con el aumento de K corresponden al incremento de Sb a partir de cerca de los 4000 ppm K, (Figura 2.3c) y al aumento de SiO₂ a partir de los 1000-2000 ppm K, este último observado en los análisis EMPA (Figura 2.3d).

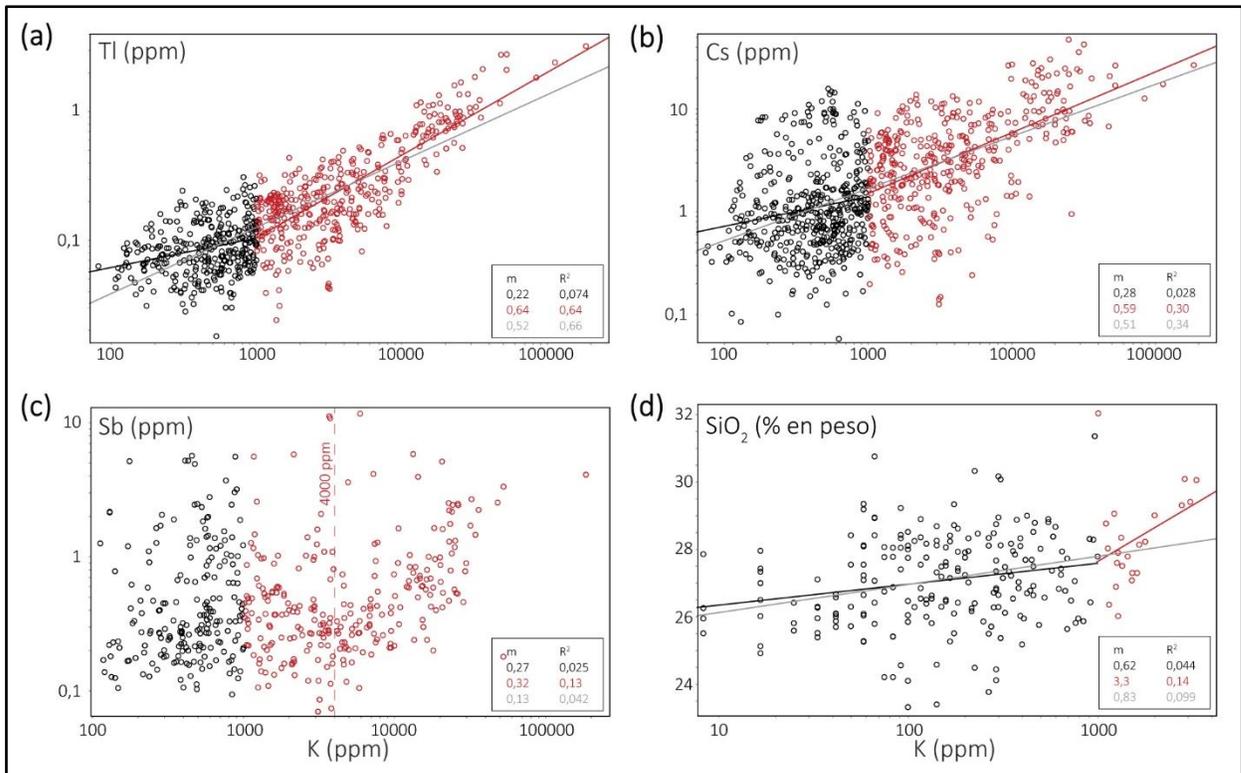


Figura 2.3. Diagramas de dispersión de Tl, Cs, Sb (ppm), y SiO₂ (% en peso) vs. K (ppm). En rojo se indican las concentraciones > 1000 ppm K. Las rectas representan la regresión lineal de la subpoblación con < 1000 ppm (negro) y > 1000 ppm (rojo). La recta gris indica la regresión lineal de todo el conjunto de datos. En el diagrama (d) se representan los análisis EMPA de las cloritas del Adit 71.

2.1.4. Calcio

Previo al análisis del Ca fue necesario excluir 13 observaciones, correspondientes a *outliers* multivariantes que dificultaron la visualización y detección de la correlación en los datos. Estos presentan más de 75000 ppm de Ca y elevadas concentraciones de Cr, Mn, Na, entre otros.

La mayoría de los elementos LILE aumenta junto con el contenido de Ca, pero sus patrones de distribución cambian a partir de los 1000 ppm de este elemento. En el caso del Sr, por ejemplo, la relación de aumento se atenúa y la dispersión aumenta significativamente (Figura 2.4a); cambios muy similares se observaron para el Na (Figura 2.4b), K, Rb, B, Tl y Cs, algunos de los cuales definen más de un *trend* de desviación.

También se observaron leves variaciones en el Pb, Th y U, cuyas concentraciones promedio son superiores en la subpoblación sobre los 1000 ppm Ca (Figura 2.4d). Las REE exhiben comportamientos diversos y usualmente difusos con el aumento de calcio, caracterizados por su incremento a partir de cerca de los 1000-3000 ppm Ca (Figura 2.4c). No obstante, su correlación con el Ca es siempre mayor al considerar la totalidad de las observaciones.

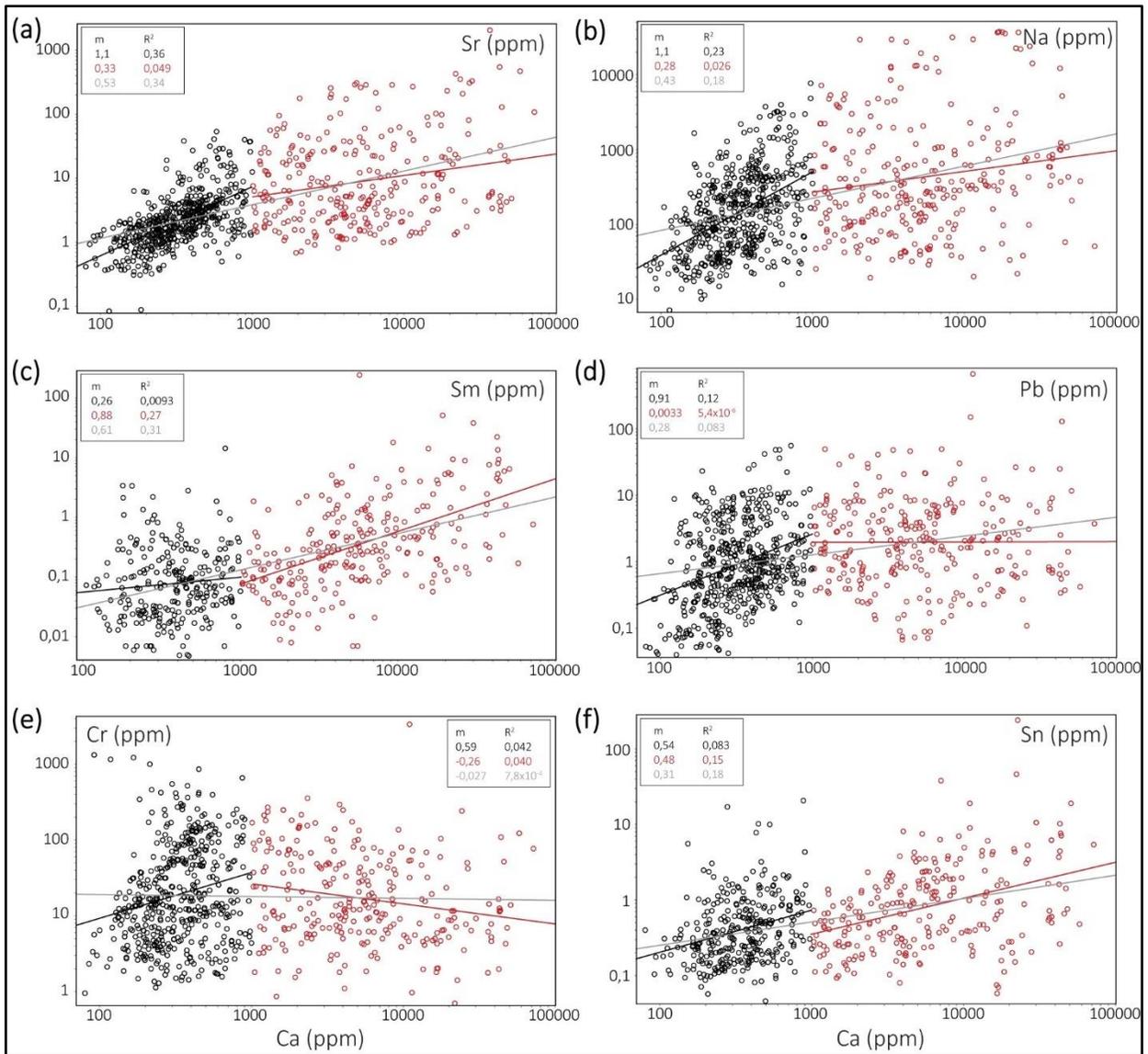


Figura 2.4. Diagramas de dispersión de Sr, Na, Sm, Pb, Cr, Sn (ppm) vs. Ca (ppm). En rojo se indican las concentraciones > 1000 ppm Ca. Las rectas representan la regresión lineal de la subpoblación con < 1000 ppm (negro) y > 1000 ppm (rojo). La recta gris indica la regresión lineal de todo el conjunto de datos.

Otros hallazgos incluyen al Cr, Cu, Co, Zn y Mo. Dichos elementos mantienen una correlación positiva con el Ca en la subpoblación bajo los 1000 ppm Ca, y negativa para la subpoblación sobre este umbral (Figura 2.4e). Este cambio de comportamiento no es tan evidente y los coeficientes de determinación con el Ca nunca llegan a ser significativos, pero sí son comparativamente mayores en las subpoblaciones bajo y sobre los 1000 ppm de Ca, que en todo el conjunto. Finalmente, el Sn, Sb y As muestran un evidente aumento a partir de los 1000 ppm de Ca (Figura 2.4f).

2.1.5. Sodio

Los cambios observados con el aumento de Na se reconocieron considerando los umbrales de 1000 ppm y 3709 ppm, pero en algunos casos se observaron importantes variaciones a otras concentraciones. Se distinguieron 4 cambios en los patrones de distribución: 1) el aumento en Ca, Sr y Ba desde al menos 1000

ppm de Na (Figura 2.5a); 2) la disminución leve a moderada de K, Rb, Cs, Tl, Cr, Sc y Ti, posiblemente desde antes de los 3709 ppm de Na (Figura 2.5b); 3) la disminución, pero con una pequeña población con un *trend* de aumento, en el Sn, Sb, Cu, Mo, y As, desde los 3709 ppm de Na (Figura 2.5c); y 4) la disminución prominente de Li, V, Mn, Co, Ni, Zn y Ga, evidente desde los 3709 ppm de Na (Figura 2.5d).

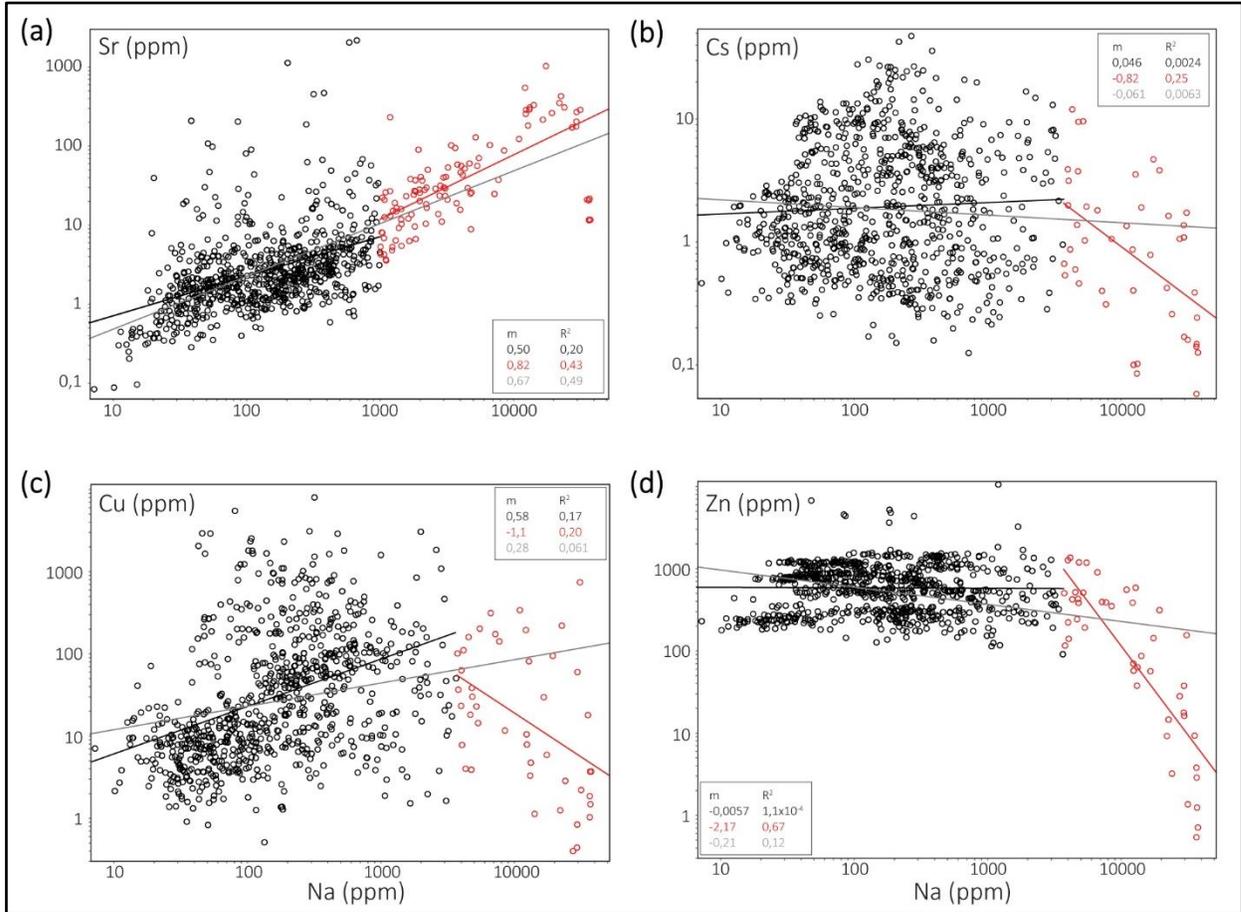


Figura 2.5. Diagramas de dispersión de Sr, Cs, Cu, Zn (ppm) vs. Na (ppm). En rojo se indican las concentraciones sobre los umbrales del Na (1000 ppm en (a); 3709 ppm en (b-d)). Las rectas representan la regresión lineal de la subpoblación bajo el umbral (negro) y sobre el umbral (rojo). La recta gris indica la regresión lineal de todo el conjunto de datos.

2.2. Discutiendo el significado de los contenidos de Ca, K y Na en microanálisis de cloritas

El principal argumento de que la incorporación de iones como el Ca^{2+} , K^+ y Na^+ , está restringida en la estructura de la clorita, está basado en criterios cristaloquímicos, esto es, dichos iones presentan un tamaño (radio iónico) demasiado grande para los sitios cristaloquímicos de la clorita. De hecho, el tamaño del K en los sitios octaédricos difiere en más del 70% del radio iónico del Fe y del Mg en estos sitios (Figura 2.6). Recientemente, mediante perfiles composicionales de análisis EMPA, Xiao *et al.* (2020) demostraron la disminución abrupta en los contenidos de CaO , Na_2O , y TiO_2 desde cristales de hornblenda y piroxeno hacia cloritas reemplazándolos parcialmente, así como la disminución gradual de K_2O y TiO_2 desde cristales

de biotita hacia la clorita (Figura 2.7). Si bien estos hallazgos no implican explícitamente que la clorita no puede hospedar dichos iones, sí evidencia la dificultad para incorporarlos.

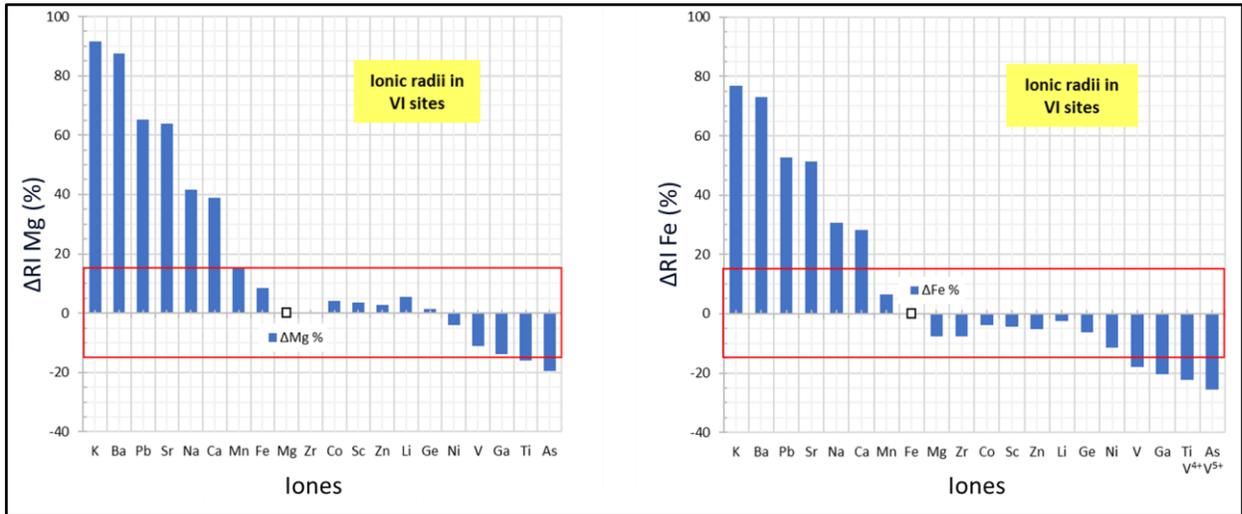


Figura 2.6. Diferencia relativa (%) del radio iónico (RI) de distintos iones respecto del Mg y Fe en sitios octaédricos. Los recuadros en rojo incluyen la diferencia de 15% en el RI. Datos obtenidos de <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/>.

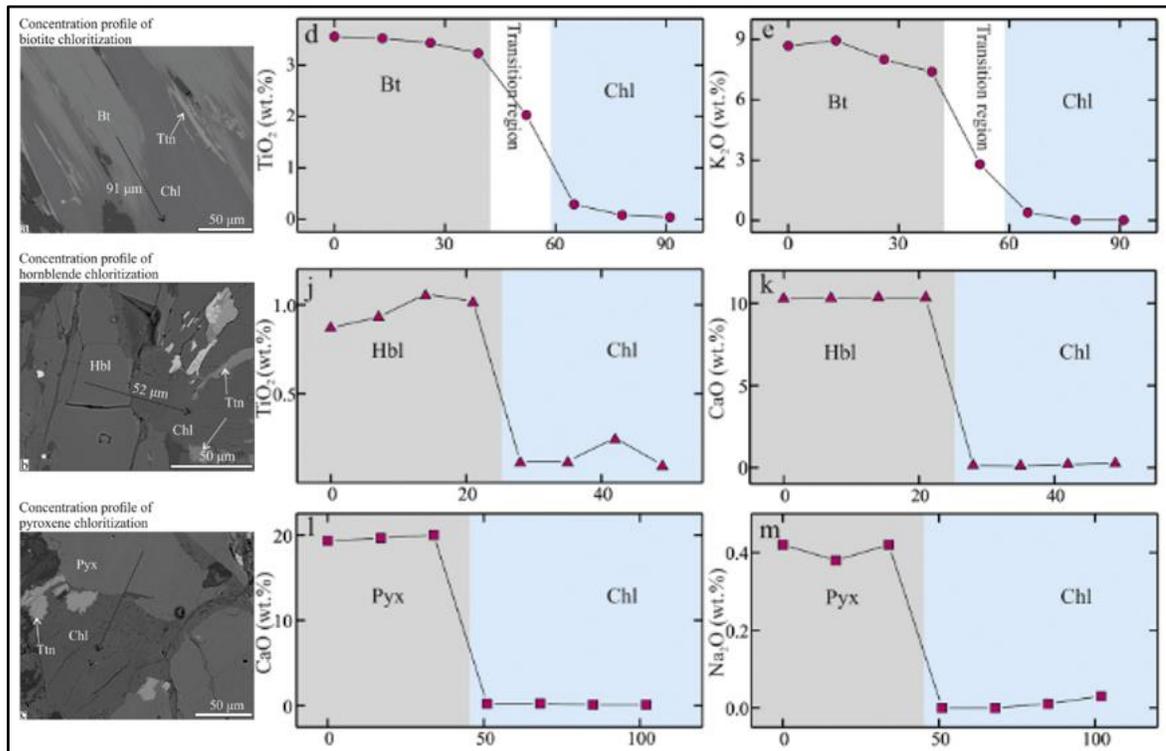


Figura 2.7. Perfiles de concentración a lo largo de biotita (Bt), hornblenda (Hbl), y piroxeno (Pyx) hacia clorita (Chl). Modificado de Xiao *et al.* (2020).

En contraste con estos antecedentes teóricos, en la práctica se han reportado elevadas concentraciones de Ca, K y/o Na en análisis LA-ICP-MS y también en análisis EMPA. Por ejemplo, ≈62% de un total de 327

análisis en cloritas del skarn Cu-Au-Fe Tonglushan (Zhang *et al.*, 2020) presentaron concentraciones $> 0,5\%$ de $K_2O+CaO+Na_2O$. De manera similar, Wilkinson *et al.* (2020) reporta 90 de los 755 análisis de las cloritas de El Teniente con $K_2O+CaO+Na_2O > 0,5\%$, de los cuales la gran mayoría presenta $CaO+K_2O > 0,5\%$.

Para evaluar a mayor escala los contenidos de K, Ca, Na, y Ti en análisis de cloritas, se ha elaborado una base de datos de análisis EMPA realizados en cloritas de distintos depósitos magmático-hidrotermales, incluyendo pórfidos de Cu, Cu-Mo, Cu-Au, depósitos tipo skarn, y el depósito polimetálico Niujuan (Schulz, 2020; Wilkinson *et al.*, 2020; Chu *et al.*, 2020; Feng *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2018; Xiao & Chen, 2020; Xiao *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2020, Xiao *et al.*, 2018a,b). Esta compilación contiene un total de 1893 observaciones, y si bien presenta un sesgo debido a que ya han sido filtradas según criterios de $K_2O+CaO+Na_2O$ en la mayoría de los trabajos, aún es posible señalar algunas observaciones. En primer lugar, los análisis con concentraciones bajo los límites de detección de TiO_2 , Na_2O y/o K_2O , respectivamente, constituyen entre el 33 y el 35% del total, mientras que el 10% se encuentra bajo los límites de detección del CaO. En segundo lugar, las concentraciones $> 0,1\%$ en Ti, así como aquellas $> 0,2\%$ de Na, son consideradas estadísticamente anómalas o poco probables (Figura 2.8).

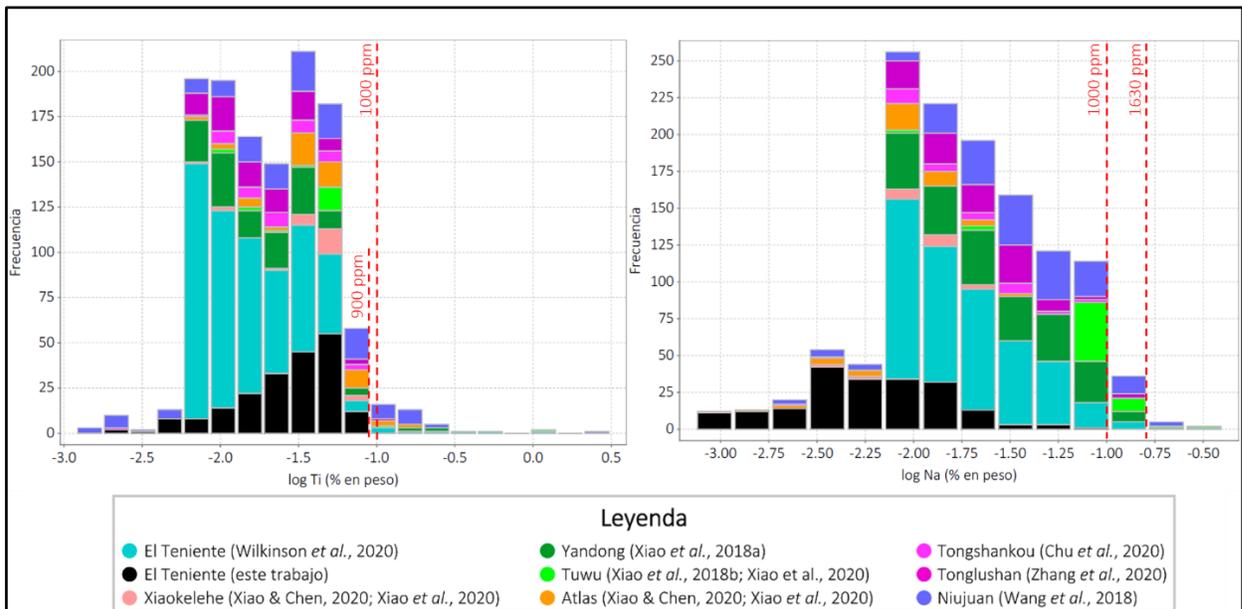


Figura 2.8. Histogramas de Ti y Na (log % en peso) en análisis EMPA de cloritas de distintos depósitos magmático-hidrotermales.

Es interesante que las concentraciones superiores al umbral de $0,5\%$ de la suma $K_2O+CaO+Na_2O$, en esta compilación, son explicadas en su gran mayoría solo por el K_2O y CaO. Aun en aquellos análisis bajo este umbral, el K_2O y el CaO pueden alcanzar concentraciones de $0,4\%$ y $0,5\%$, mientras que el Na_2O solo llega al $0,17\%$. Sobre el umbral, el K con el Ca muestran una correlación aparentemente log-negativa ($R^2= 0.62$), también observado al considerar el K vs. la suma entre el Ca y el Na (Figura 2.9). Estas compensaciones entre los aportes de K y Ca+Na, pueden traer implicancias para el uso de la suma de estos cationes como límite composicional.

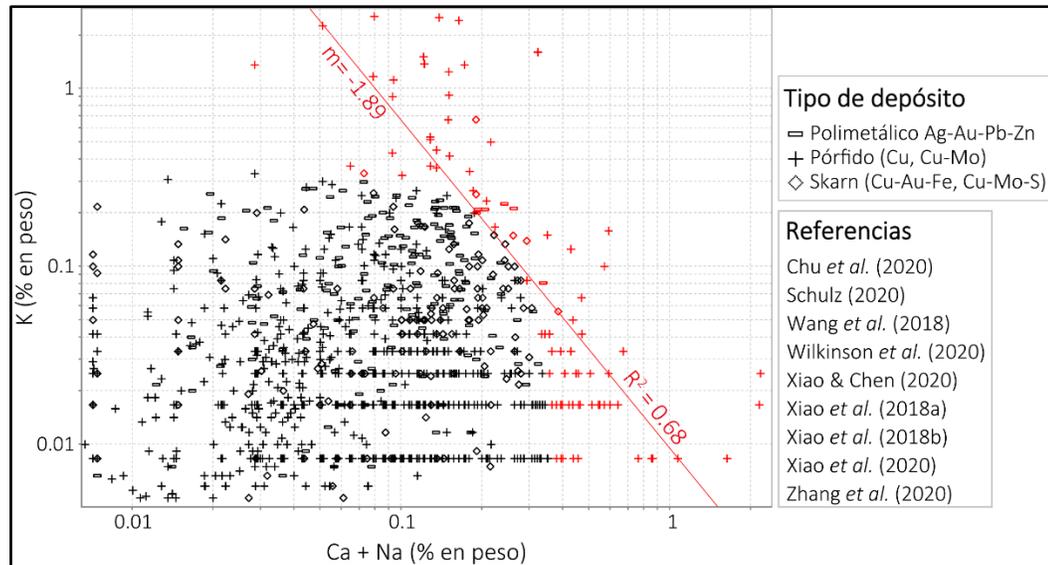


Figura 2.9. Diagrama de dispersión K vs. Ca + Na en las cloritas de distintos depósitos magmático-hidrotermales. Los análisis $> 0,5$ de $K_2O+CaO+Na_2O$ se indican en color rojo, junto con su regresión lineal asociada.

A pesar de los antecedentes expuestos sobre la incorporación de Ca, K y Na, altas concentraciones de elementos de elevado radio iónico en las cloritas se han reportado y validado mediante espectros de composición de análisis LA-ICP MS, por ejemplo, Fan *et al.* (2021) (Figura 2.10). Estos autores reportaron hasta ≈ 9000 ppm de Na, ≈ 24000 ppm de K y ≈ 450000 ppm de Ca en las cloritas del depósito IOA Luohe (China Oriental), y reconocieron correlaciones negativas entre Fe con Na, K y Si, así como una aparente correlación positiva entre Fe y Mg. Además, indicaron que las concentraciones más elevadas y variables de Ca se encontraban en la parte superior del cuerpo mineralizado.

La elevada abundancia de elementos de elevado radio iónico, obtenida a partir de espectros LA-ICP MS relativamente planas como los observados en la Figura 2.10, podría sugerir la incorporación genuina de estos elementos en las cloritas, pero también podría indicar un tipo de contaminación “homogénea”, por ejemplo, interestratificaciones ordenadas entre la clorita y otros filosilicatos. En el caso de los análisis en cloritas del depósito Luohe, la correlación positiva mencionada entre el Mg y el Fe es contraria a la esperada para la sustitución típica que ocurre entre estos elementos. Más importante aún, la composición química de casi la totalidad de dichos análisis no es consistente con la esperada para una clorita ($Si < 100000$, indicando contaminación de acuerdo con Xiao *et al.* (2018a), $Mg < 35000$ ppm, $Fe < 175000$ ppm, REE elevados, entre otros), y difiere de la gran mayoría de aquellas de depósitos magmático-hidrotermales distintos (Figura 2.11).

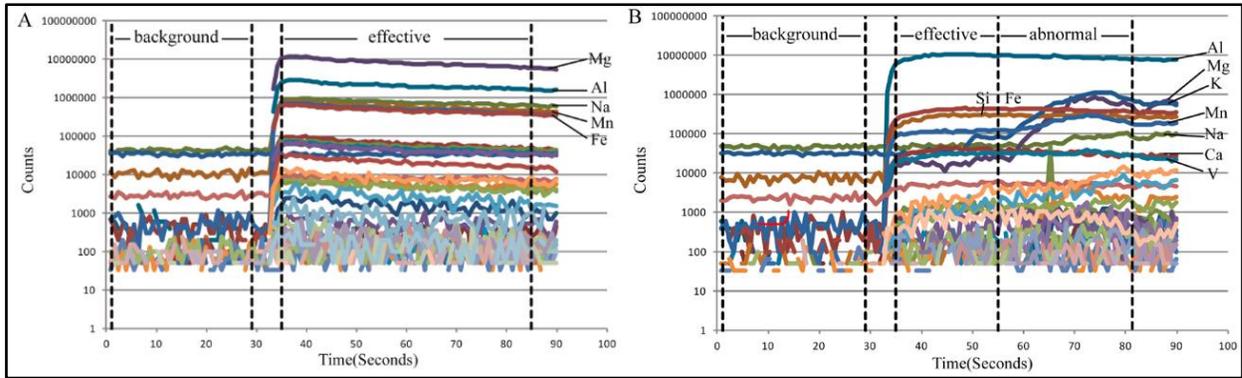


Figura 2.10. Espectros de composición en análisis LA-ICP MS de cloritas del depósito Luohe. En A se muestran señales del láser relativamente planas, mientras que en B se muestra un aumento repentino en Mg, K y Mn. Tomado de Fan *et al.* (2021).

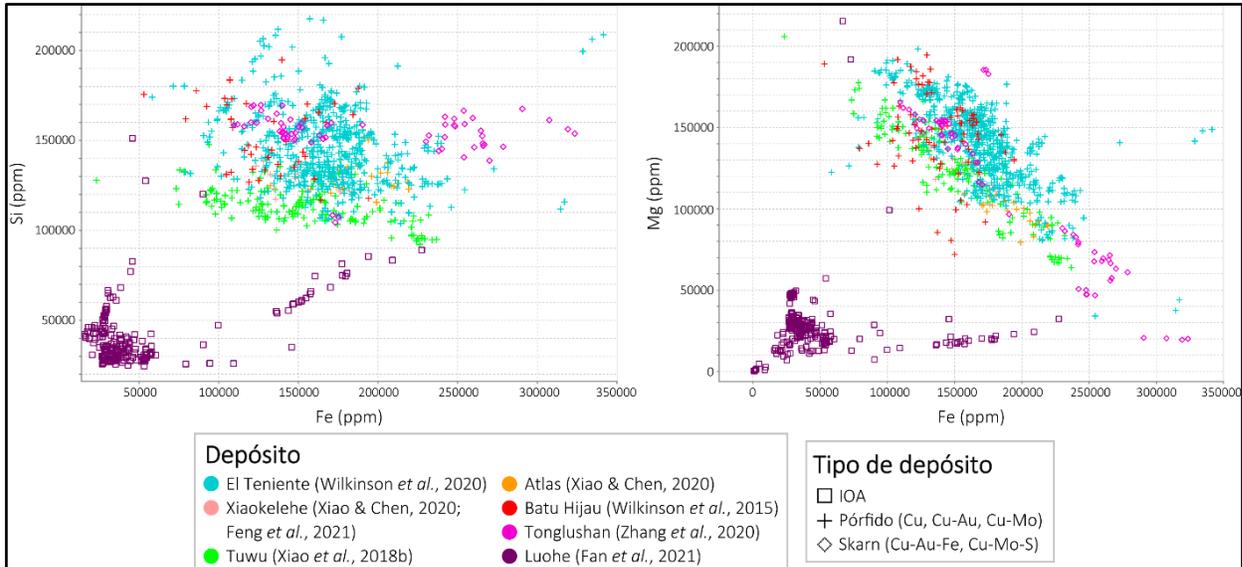


Figura 2.11. Diagramas de dispersión Fe vs. Si (izquierda) y Fe vs. Mg (derecha) de análisis LA-ICP-MS de cloritas de distintos depósitos magmático-hidrotermales.

Wilkinson *et al.* (2020) reportaron 71 de 651 análisis LA-ICP MS y 48 de 755 análisis EMPA con concentraciones superiores al equivalente de 0,5% CaO (hasta 18722 ppm Ca). Además, reconocieron el aumento a escala logarítmica del Ca y Sr en las cloritas con el aumento de la distancia al centro de El Teniente, una característica que dificulta más la interpretación de estas concentraciones a la contaminación de distintas fases minerales es menos factible. Al analizar este problema utilizando los análisis EMPA de Wilkinson *et al.* (2020), se observó una correlación positiva entre el CaO con el SiO₂; esta variación recuerda el aumento de SiO₂ sobre los 1000 ppm de K en las cloritas del Adit 71 (Figura 2.3) y, de hecho, también se observa con la suma CaO+K₂O+Na₂O. Más importante aún, tal variación está relacionada con la temperatura de formación de las cloritas (Figura 2.12).

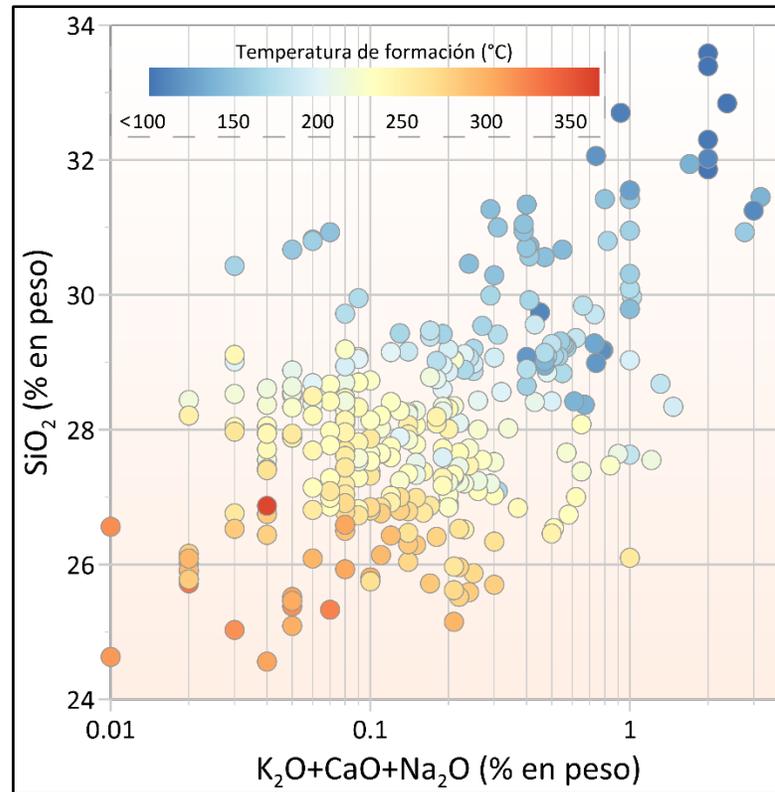


Figura 2.12. Diagrama SiO_2 vs. $\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$ en las cloritas de El Teniente. Datos y temperatura de cristalización (modelo termodinámico de Walshe, 1986) tomados de Wilkinson *et al.* (2020). Las temperaturas obtenidas por análisis de clorita fluctúan entre 65 y 367°C aproximadamente.

Notablemente, en CaO en los análisis EMPA de las cloritas en El Teniente se relaciona mejor con la temperatura de formación de las cloritas ($R^2 = 0,51$) que con la distancia al centro del depósito ($R^2 = 0,23$) (Figura 2.13).

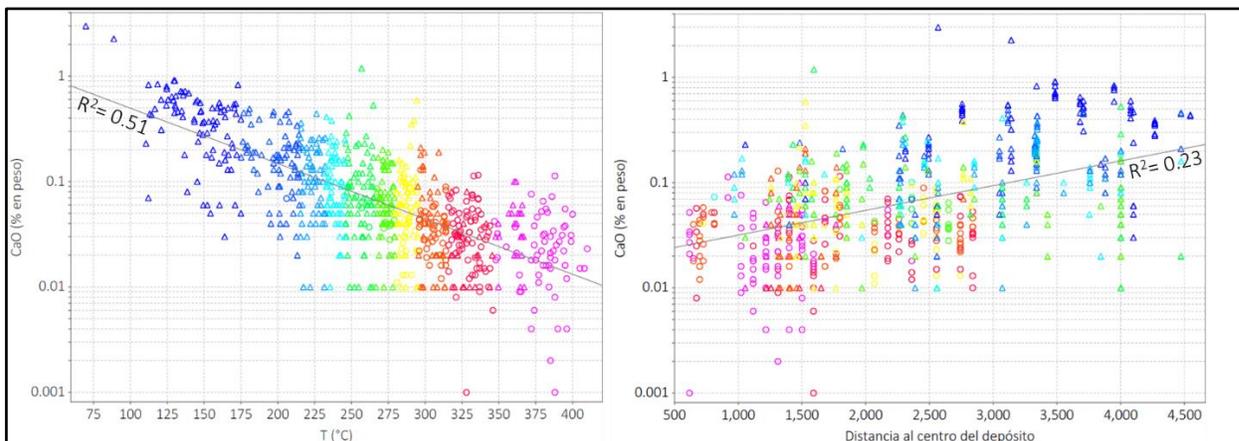


Figura 2.13. Variación del Ca en análisis EMPA de las cloritas de El Teniente con respecto a la distancia al centro del depósito y la temperatura de formación de las cloritas. En triángulos se indican los datos Wilkinson *et al.* (2020); los círculos corresponden a los análisis de Schulz (2020). Los colores varían de acuerdo a la temperatura registrada por las cloritas en cada trabajo, según el gráfico de la izquierda.

Jiang *et al.* (1994) plantean que el aumento en las vacancias octaédricas de las cloritas es consecuencia de la contaminación mineral, y plantearon vectores de contaminación de distintas fases minerales contaminantes, definidos a partir de las vacancias octaédricas y de la suma Na+K+2Ca (apfu). Para evaluar esta posibilidad en las cloritas de El Teniente, los análisis EMPA de Wilkinson *et al.* (2020) fueron recalculados en base a 14 átomos de oxígeno, mediante el *software* WinCcac (Yavuz *et al.*, 2015). Los resultados muestran que la vacancia octaédrica y los contenidos de Na+K+2Ca (apfu) varían hasta 0,76 y 0,46, respectivamente. Diferentes cloritas hidrotermales han registrado vacancias octaédricas apreciables (ej. McDowell & Elders, 1980: 0,01-0,22; Cathelineau & Nieva, 1985: 0,02-0,42; Kranidiotis & MacLean, 1987: 0,00-0,12; Fulignati *et al.*, 1997: 0,15-0,25). Carrillo-Rosuá *et al.*, (2009) asociaron elevadas vacancias (0,09-0,87 apfu) en cloritas del ambiente propilítico de un depósito epitermal a la contaminación, e identificaron la existencia de cloritas intercaladas con capas de filosilicatos ricos en K ($d = 10 \text{ \AA}$) reemplazando a minerales máficos. En las cloritas de El Teniente, los *trends* de enriquecimiento observados coinciden en general con los vectores de contaminación de algunos filosilicatos propuestos por Jiang *et al.* (1994), con y sin la contribución adicional de calcita y fases ricas en sílice (caolinita, rutilo, cuarzo) (Figura 2.14), lo que sugiere que los filosilicatos interestratificados con cloritas podrían tener un rol en el enriquecimiento de estos cationes observados en microanálisis de cloritas.

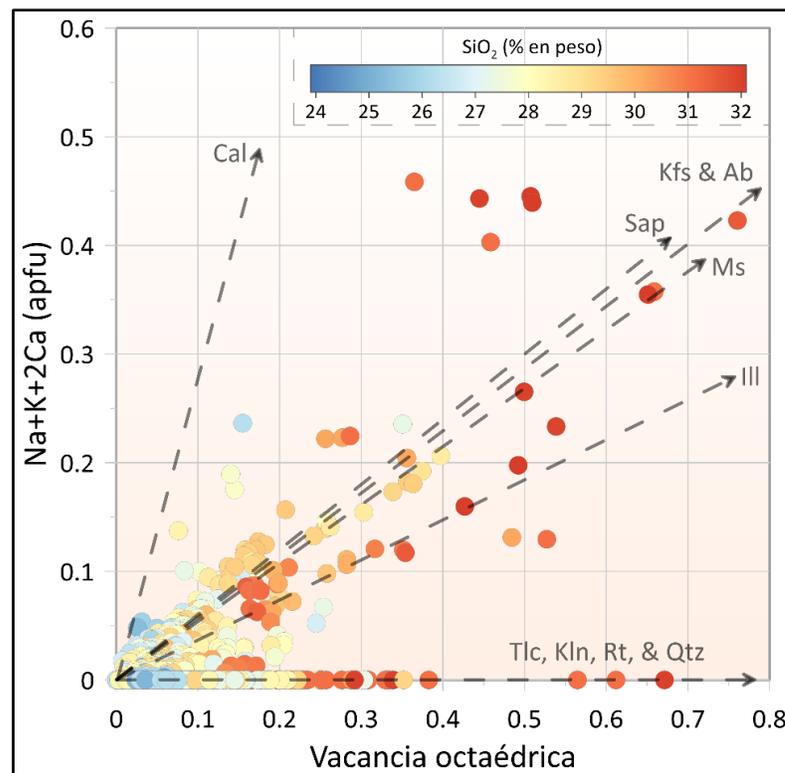


Figura 2.14. Diagrama de Na+K+2Ca vs. vacancia octaédrica en las cloritas de El Teniente. Las flechas discontinuas corresponden a los *trends* de desviación generados por mezclas entre una clorita de composición hipotética ($\text{Fe}_{5.5}\text{Mg}_4\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{2.5}\text{O}_{20}[\text{OH}]_{16}$) y otros minerales: albita (Ab; $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), calcita (Cal; CaCO_3), illita (Ill; $\text{K}_{1.4}\text{Al}_4\text{Si}_{6.6}\text{Al}_{1.4}\text{O}_{20}[\text{OH}]_4$), feldespato potásico (Kfs; KAlSi_3O_8), caolinita (Kln; $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), muscovita (Ms; $\text{K}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}[\text{OH}]_4$), cuarzo (Qtz; SiO_2), rutilo (Rt; TiO_2), saponita (Sap; $\text{Ca}_{0.4}\text{Na}_{0.2}\text{Mg}_6\text{Si}_7\text{AlO}_{20}[\text{OH}]_4$), y talco (Tlc; $\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{10}[\text{OH}]_4$). Modificado de Jiang *et al.* (1994). Datos obtenidos a partir del cálculo cristalológico (en base a 14 oxígenos) de los análisis EMPA de Wilkinson *et al.* (2020), a través del *software* WinCcac (Yavuz *et al.*, 2015).

Las interestratificaciones más comunes con la clorita son la clorita-esmectita, corrensita (una interestratificación ordenada 1:1 entre la clorita y la saponita o vermiculita, Shau *et al.*, 1990; Essene &

Peacor, 1995; Beaufort *et al.*, 2015) y la clorita-corrensita. Así como otras interestratificaciones, la formación de la corrensita y clorita-corrensita es el resultado de una serie continua de estados químicos/estructurales intermedios entre los minerales del grupo de las arcillas que son metaestables a las temperaturas más bajas, y los que se forman en condiciones de equilibrio a altas temperaturas (Morse & Casey, 1988 *in* Beaufort *et al.*, 2015), aunque algunos autores consideran que, en términos termodinámicos, la corrensita sería una fase con un campo de estabilidad discreto (Beaufort *et al.*, 1997). Si bien la corrensita es típica de sistemas de baja temperatura (< 220 °C), puede encontrarse hasta ≈300°C (Beaufort *et al.*, 2015; Mosser-Ruck *et al.*, 2016); esta interestratificación se ha reconocido en ambientes diagenéticos, metamórficos de bajo grado (Galán & Ferrell, 2013), y asociada a sistemas hidrotermales, incluyendo ambientes propilíticos y filicos de depósitos epitermales y pórfidos (ej. Forsythe *et al.*, 2019). Más importante aún, se ha documentado que el grado relativo de capas de clorita en la interestratificación aumenta con la temperatura (Shau *et al.*, 1990; Kralj, 2016; Fulignati, 2020) hasta formar una clorita pura (Figura 2.15).

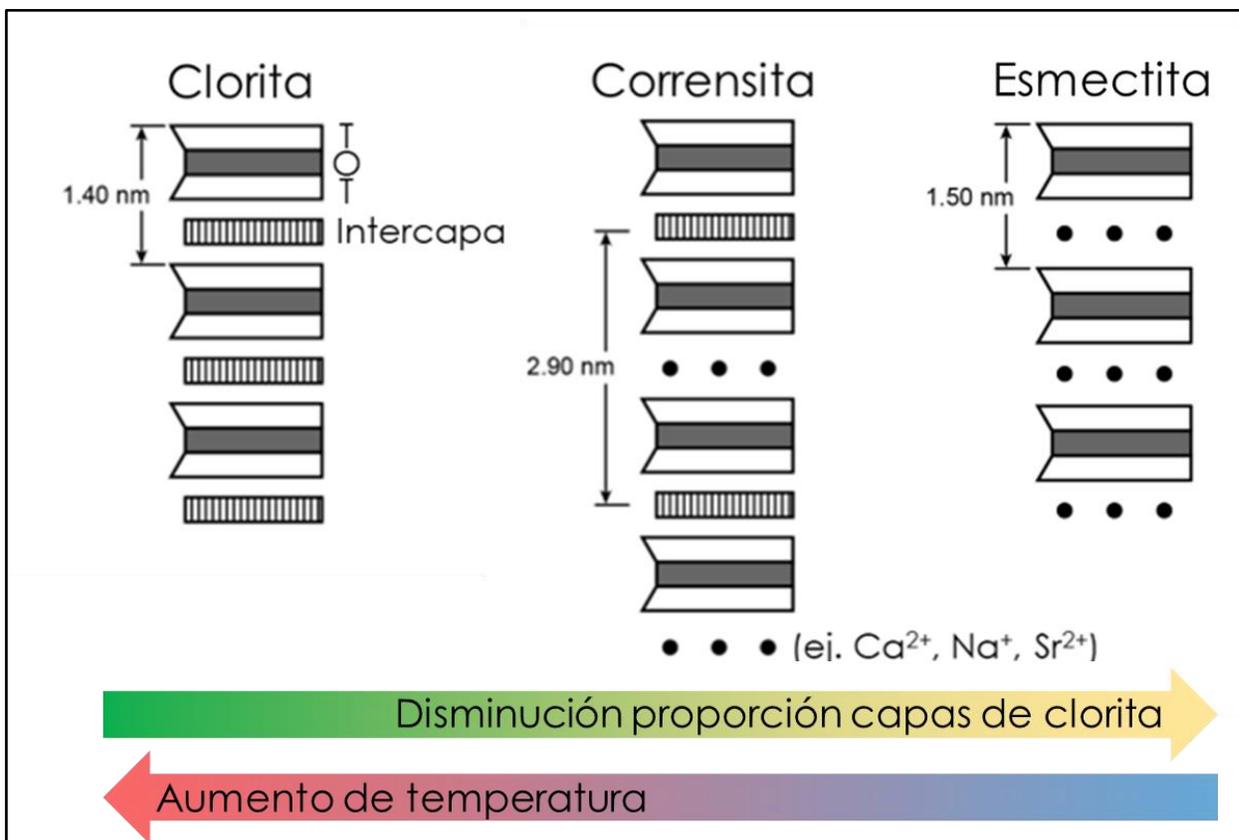


Figura 2.15. Modelos estructurales esquemáticos de la clorita, corrensita y esmectita (modificado de Žigová *et al.* (2017)). La flecha verde-amarilla ilustra la variación gradual de la proporción relativa de capas de clorita en relación con esmectita (desde verde hacia amarillo aumenta la proporción relativa de capas de esmectita). La flecha roja-azul ilustra una posible teoría, en donde la temperatura controlaría la proporción de relativa de capas de clorita y esmectita, en forma gradual.

Las estratificaciones permitirían explicar no solo los análisis enriquecidos en Si y elementos de elevado radio iónico observados en las cloritas de El Teniente, sino también la fuerte relación entre el Ca y la temperatura de formación (Figura 2.15). En el caso de las cloritas del Adit 71, la relación entre el CaO y la temperatura sigue siendo observable sobre los 300°C, y a pesar de que la alteración filica asociada al emplazamiento de la Brecha Braden pudo jugar un rol en la formación de minerales del grupo de las

arcillas, la ocurrencia de interestratificaciones con la clorita no está documentada sobre los 300°C, y en sistemas porfídicos está poco estudiada. Lamentablemente, esta hipótesis no es comprobable con los datos disponibles en este trabajo.

2.3. Referencias

BEAUFORT, D.; BARONNET, A.; LANSON, B. & MEUNIER, A. 1997. Corrensite: A single phase or a mixed-layer phyllosilicate in saponite-to-chlorite conversion series? A case study of Sancerre-Couy deep drill hole (France). *American Mineralogist*. Vol. **82**, N° **1-2**: 109-124.

BEAUFORT, D.; RIGAULT, C.; BILLON, S.; BILLAULT, V.; INOUE, A.; INOUE, S. & PATRIER, P. 2015. Chlorite and chloritization processes through mixed-layer mineral series in low-temperature geological systems—a review. *Clay minerals*. Vol. **50**, N° **4**: 497-523.

CARRILLO-ROSÚA, J.; MORALES-RUANO, S.; ESTEBAN-ARISPE, I. & HACH-ALÍ, P. F. 2009. Significance of phyllosilicate mineralogy and mineral chemistry in an epithermal environment. Insights from the Palai-Islica Au-Cu deposit (Almería, SE Spain). *Clays and clay minerals*. Vol. **57**, N° **1**: 1-24.

CATHELINEAU, M. & NIEVA, D. 1985. A chlorite solid solution geothermometer the Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Vol. **91**: 235-244.

CHU, G.; ZHANG, S.; ZHANG, X.; XIAO, B.; HAN, J.; ZHANG, Y.; CHENG, J. & FENG, Y. 2020. Chlorite chemistry of Tongshankou porphyry-related Cu–Mo–W skarn deposit, Eastern China: Implications for hydrothermal fluid evolution and exploration vectoring to concealed orebodies. *Ore Geology Reviews*. Vol. **122**, N° 103531.

ESSENE, E. & PEACOR, D. 1995. Clay mineral thermometry-A critical perspective. *Clays and clay minerals*. Vol. **43**: 540-553.

FAN, Y.; ZHANG, W.; LIU, Y.; ZHOU, T.; ZHANG, L.; CHEN, X. & HONG, H. (2021). Geochemical characteristics of chlorite in the Luohe iron deposit in the middle-lower Yangtze metallogenic Belt, Eastern China. *Ore Geology Reviews*. Vol. **133**, N° **104062**.

FENG, Y.; CHU, G.; XIAO, B.; LI, R.; DENG, C.; LI, G. & SHI, H. 2022. Chlorite mineralogy, geochemistry and exploration implications: A case study of the Xiaokelehe porphyry Cu-Mo deposit in NE China. *Ore Geology Reviews*. Vol. **140**, N° **104568**.

FORSYTHE, N. A.; SPRY, P. G. & THOMPSON, M. L. 2019. Petrological and mineralogical aspects of epithermal low-sulfidation Au-and porphyry Cu-style mineralization, Navilawa Caldera, Fiji. *Geosciences*. Vol. **9**, Issue **1**, N° **42**.

FULIGNATI, P. 2020. Clay minerals in hydrothermal systems. *Minerals*. Vol. **10**, N° **10**: 919.

FULIGNATI, P.; MALFITANO, G. & SBRANA, A. 1997. The Pantelleria caldera geothermal system: data from the hydrothermal minerals. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. Vol. **75**, N° **3-4**: 251-270.

GALÁN, E. & FERRELL, R. E. 2013. Genesis of clay minerals. *Developments in clay science*. Vol. **5**: 83-126.

JIANG, W. T.; PEACOR, D. R. & BUSECK, P. R. 1994. Chlorite geothermometry?—contamination and apparent octahedral vacancies. *Clays and clay minerals*. Vol. **42**: 593-605.

KRALJ, P. 2016. Hydrothermal alteration of chlorite to randomly interstratified corrensite-chlorite: Geological evidence from the Oligocene Smrekovec Volcanic Complex, Slovenia. *Applied clay science*. Vol. **134**: 235-245.

KRANIDIOTIS, P. & MACLEAN, W. 1987. Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*. Vol. **82**: 1898-1911.

MCDOWELL, S. D. & ELDERS, W. A. (1980). Authigenic layer silicate minerals in borehole Elmore 1, Salton Sea geothermal field, California, USA. *Contributions to mineralogy and petrology*. Vol. **74**: 293-310.

MOSSER-RUCK, R.; PIGNATELLI, I.; BOURDELLE, F.; ABDELMOULA, M.; BARRES, O.; GUILLAUME, D.; CHARPENTIER, D.; ROUSSET, D.; CATHELINÉAU, M. & MICHAU, N. 2016. Contribution of long-term hydrothermal experiments for understanding the smectite-to-chlorite conversion in geological environments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Vol. **171**: 1-21.

SCHULZ, C. 2020. Química mineral de las cloritas hidrotermales del yacimiento El Teniente, Chile central. “Implicancias en la exploración de pórfidos de cobre”. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento Ciencias de la Tierra (Inédito): 152pp. Concepción.

SHAU, Y. H.; PEACOR, D. R. & ESSENE, E. J. 1990. Corrensite and mixed-layer chlorite/corrensite in metabasalt from northern Taiwan: TEM/AEM, EMPA, XRD, and optical studies. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Vol. **105**: 123-142.

WALSHE, J. 1986. A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Economic Geology*. Vol. **81**: 681-703.

WANG, Z.; CHEN, B.; YAN, X. & LI, S. 2018. Characteristics of hydrothermal chlorite from the Niujuan Ag-Au-Pb-Zn deposit in the north margin of NCC and implications for exploration tools for ore deposits. *Ore Geology Reviews*. Vol. **101**: 398-412.

WILKINSON, J. J.; BAKER, M. J.; COOKE, D. R. & WILKINSON, C. C. 2020. Exploration targeting in porphyry Cu systems using propylitic mineral chemistry: A case study of the El Teniente deposit, Chile. *Economic Geology*. Vol. **115**, N° **4**: 771-791.

XIAO, B. & CHEN, H. 2020. Elemental behavior during chlorite alteration: New insights from a combined EMPA and LA-ICPMS study in porphyry Cu systems. *Chemical Geology*. Vol. **543**, N° **119604**.

XIAO, B.; CHEN, H.; HOLLINGS, P.; WANG, Y.; YANG, J. & WANG, F. 2018b. Element transport and enrichment during propylitic alteration in Paleozoic porphyry Cu mineralization systems: insights from chlorite chemistry. *Ore Geology Reviews*. Vol. **102**: 437-448.

XIAO, B.; CHEN, H.; WANG, Y.; HAN, J.; Xu, C. & YANG, J. 2018a. Chlorite and epidote chemistry of the Yandong Cu deposit, NW China: Metallogenic and exploration implications for Paleozoic porphyry Cu systems in the Eastern Tianshan. *Ore Geology Reviews*. Vol. **100**: 168-182.

XIAO, B.; CHEN, H.; HOLLINGS, P.; ZHANG, Y.; FENG, Y. & CHEN, X. 2020. Chlorite alteration in porphyry Cu systems: New insights from mineralogy and mineral chemistry. *Applied Clay Science*. Vol. **190**, N° **105585**.

YAVUZ, F.; KUMRAL, M.; KARAKAYA, N.; KARAKAYA, M. & YILDIRIM, D. 2015. A Windows program for chlorite calculation and classification. *Computers & geosciences*. Vol. **81**: 101-113.

ZHANG, S.; XIAO, B.; LONG, X.; CHU, G.; CHENG, J.; ZHANG, Y.; TIAN, J. & XU, G. 2020. Chlorite as an exploration indicator for concealed skarn mineralization: Perspective from the Tonglushan Cu–Au–Fe skarn deposit, Eastern China. *Ore Geology Reviews*. Vol. **126**, N° **103778**.

ŽIGOVÁ, A.; ŠŤASTNÝ, M.; NOVÁK, F.; Hajek, P. & ŠREIN, V. (2017). Corrensite in Albic Luvisol at Podmokly (Křivoklátsko Protected Landscape Area, Czech Republic). *Acta Geodyn. Geomater.* Vol. **14**: 463–474.

3. Posicionamiento del centro de El Teniente en Wilkinson *et al.* (2020)

En este apartado, se explica la obtención de las coordenadas (x,y) del centro del depósito (P) utilizado por Wilkinson *et al.* (2020). El punto P puede localizarse mediante trilateración, un método que requiere al menos tres puntos (L_i) cuya ubicación y distancia al centro del depósito (d_i) sean conocidas.

Matemáticamente, la coordenada de cada muestra representa una circunferencia en el plano Cartesiano, con centro (x_i, y_i) y distancia al centro del depósito d_i . El problema de trilateración se resuelve matemáticamente encontrando el punto P (x, y) que satisfaga simultáneamente las ecuaciones de estas tres circunferencias (Figura 16).

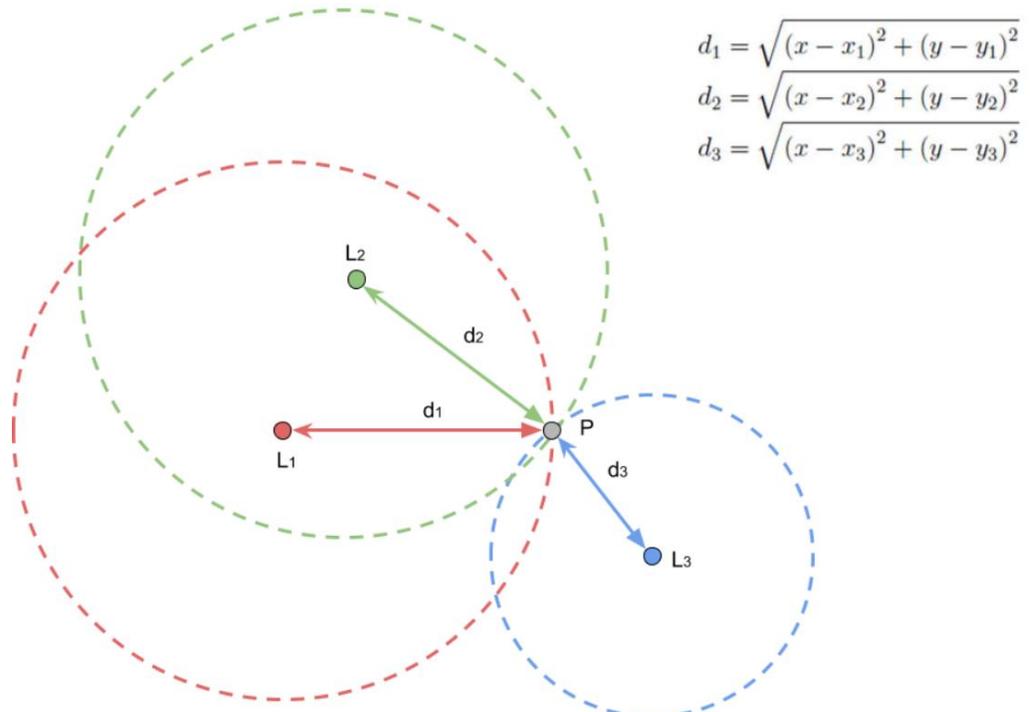


Figura 3.1. Esquema del problema de trilateración. P representa el punto que se desea ubicar. L_i representan puntos cuya ubicación y distancia al punto P (d_i flechas roja, verde y azul) son conocidas.

Sin embargo, esta perspectiva geométrica requiere una altísima exactitud de las ubicaciones de los puntos L_i ; en el peor de los casos, las circunferencias podrían no converger y el sistema de ecuaciones no tendrá solución. Además, este enfoque no considera el uso de 4 o más puntos de referencia.

En consecuencia, la trilateración se ha abordado como un problema de optimización, en el que el objetivo es encontrar el punto K (x_k, y_k) que mejor se aproxime a la posición P. Dado un punto K, es posible estimar qué tan bien reemplaza a P, calculando su distancia a cada punto L_i . Si las distancias se ajustan perfectamente a las respectivas distancias d_i , entonces K es ciertamente P. De esta manera, se ha buscado el punto K que minimice el error cuadrático medio, utilizando el lenguaje de programación *Python*, obteniendo la ubicación del centro del depósito en las coordenadas 375460.50026402 m E y 6227947.79910878 m N, con un error absoluto máximo de 4.08 m. En la Figura 17 se muestra un gráfico de validación de la distancia de cada muestra al centro del depósito (reportada por Wilkinson *et al.*, 2020) vs. aquella hacia el punto K calculado en *Python*.

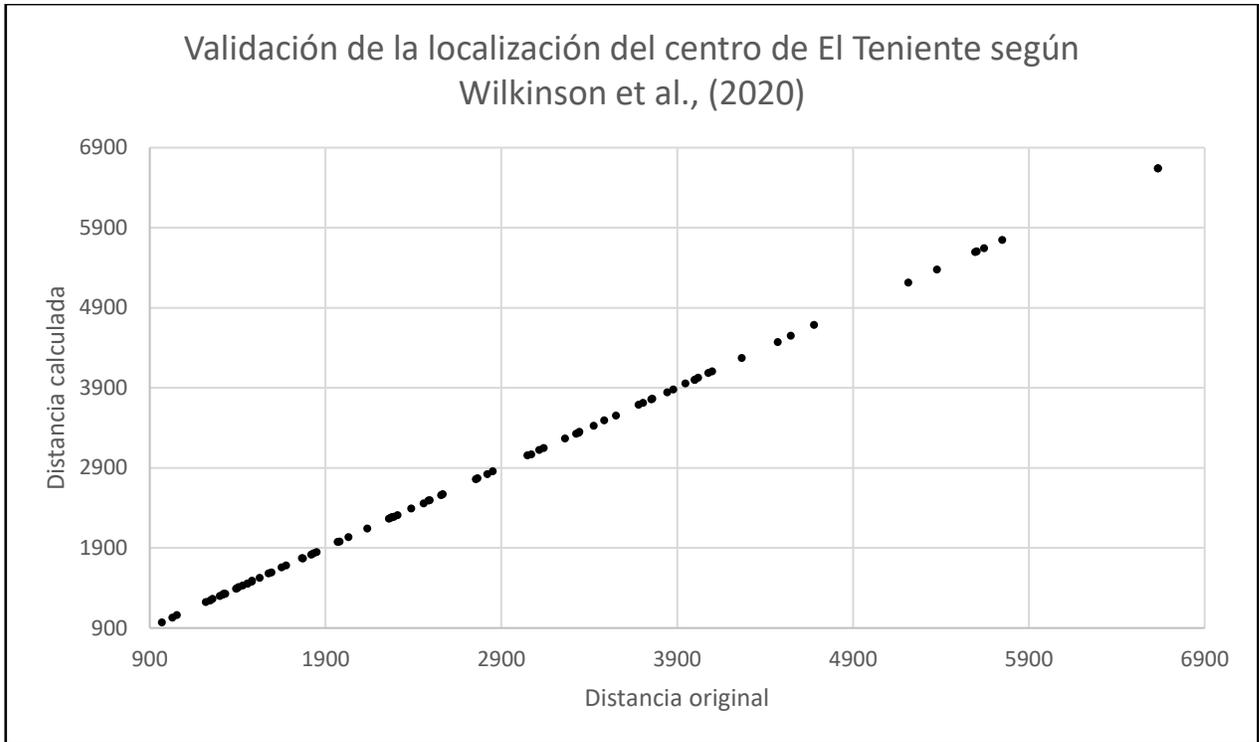


Figura 3.2. Gráfico de validación de la trilateración del centro de El Teniente.

4. Estadística de la composición química de las cloritas en El Teniente

4.1. Histogramas de elementos traza en las cloritas en El Teniente

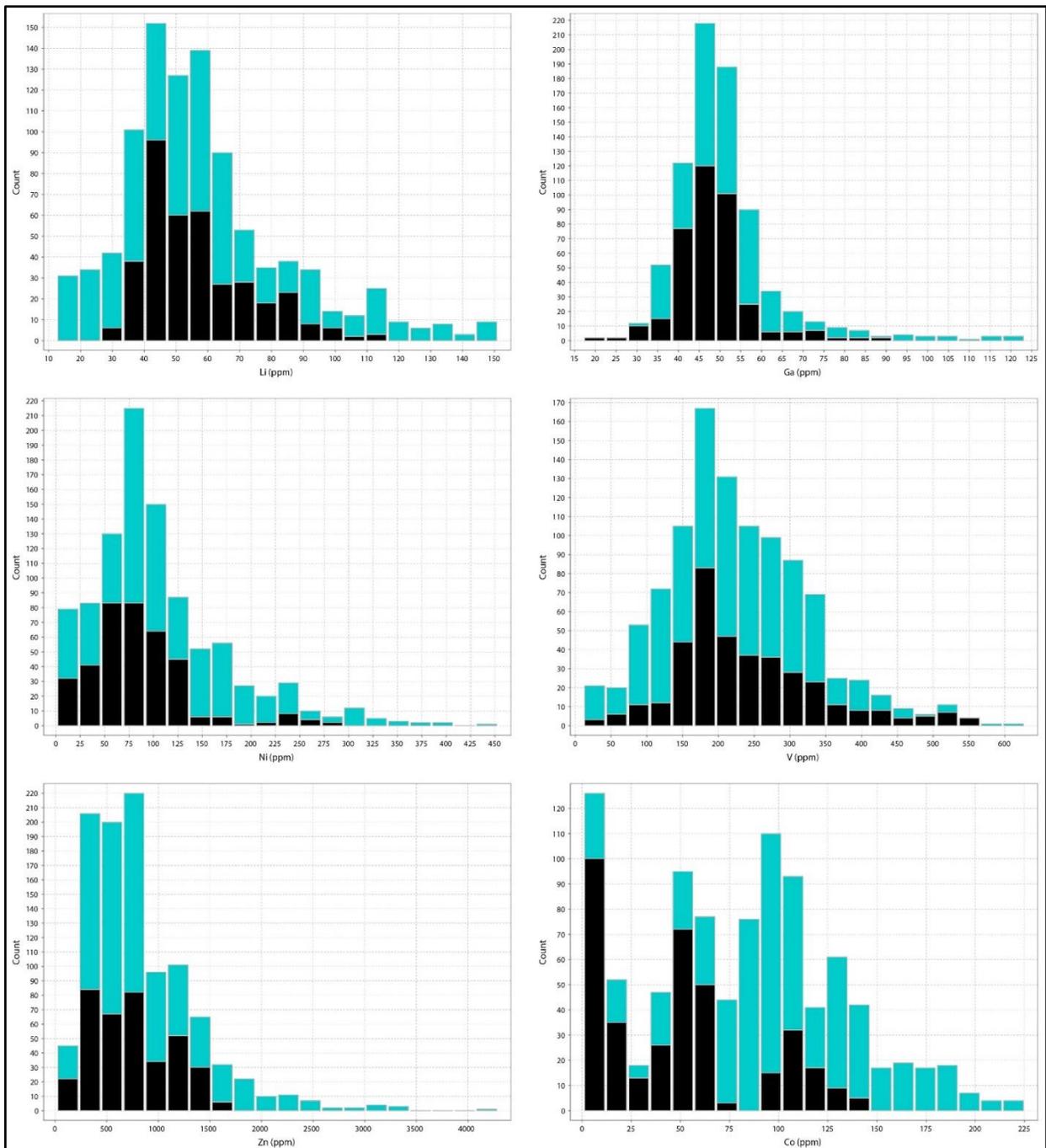


Figura 4.1. Histogramas de frecuencia de los elementos traza en las cloritas de El Teniente.

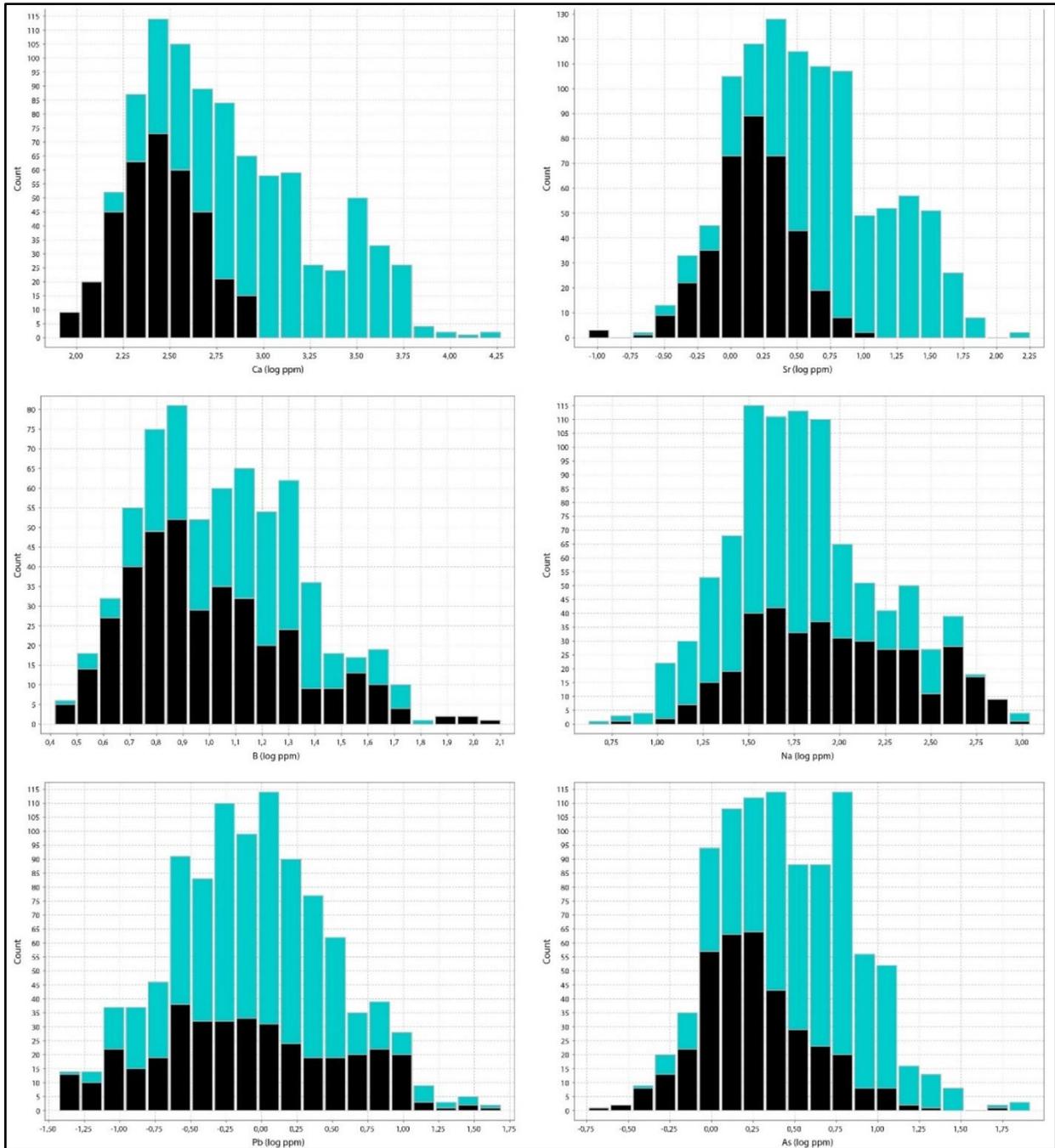


Figura 4.1 (cont.). Histogramas de frecuencia de los elementos trazas en las cloritas de El Teniente.

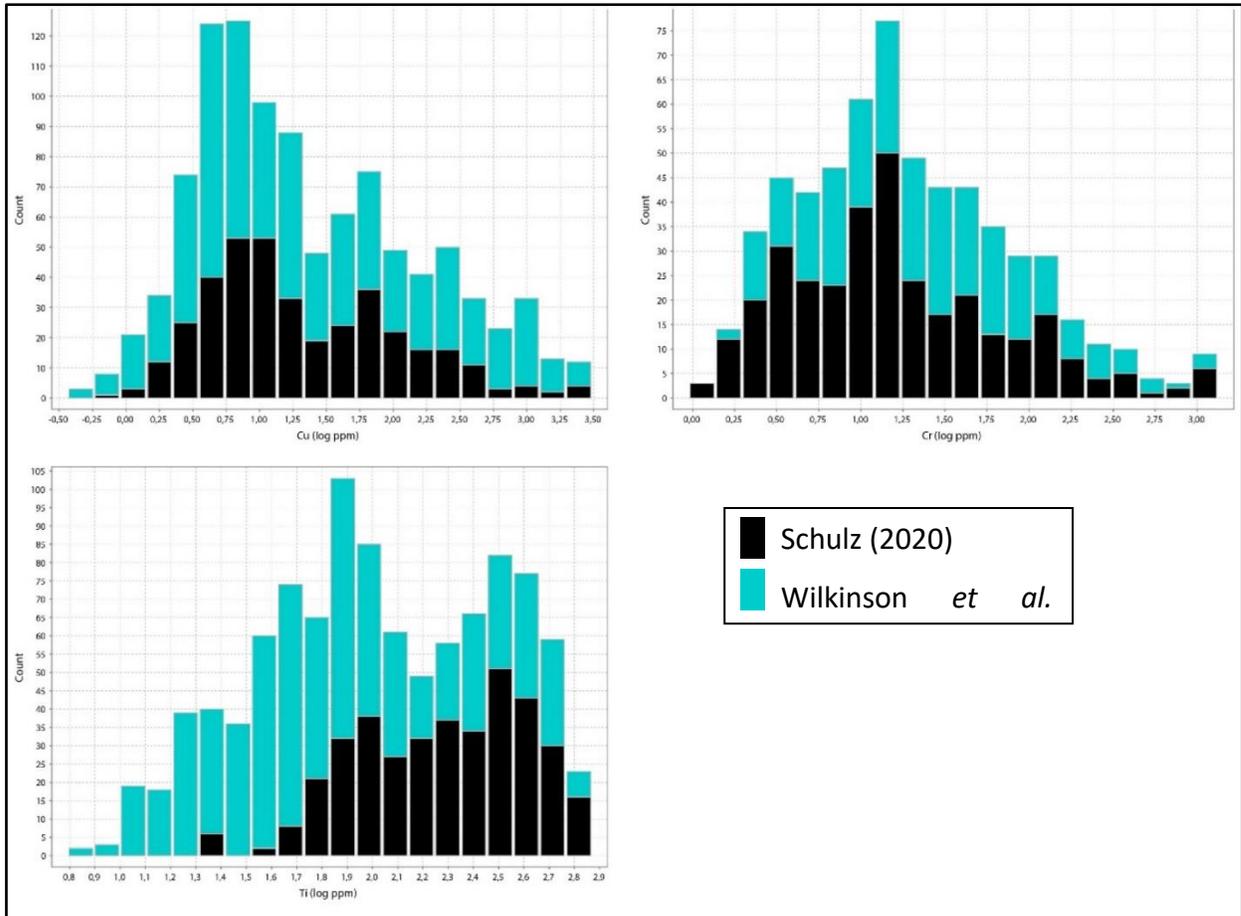


Figura 4.1 (cont.). Histogramas de frecuencia de los elementos trazas en las cloritas de El Teniente.

4.2. Matriz de correlación de Pearson de los elementos en las cloritas en El Teniente

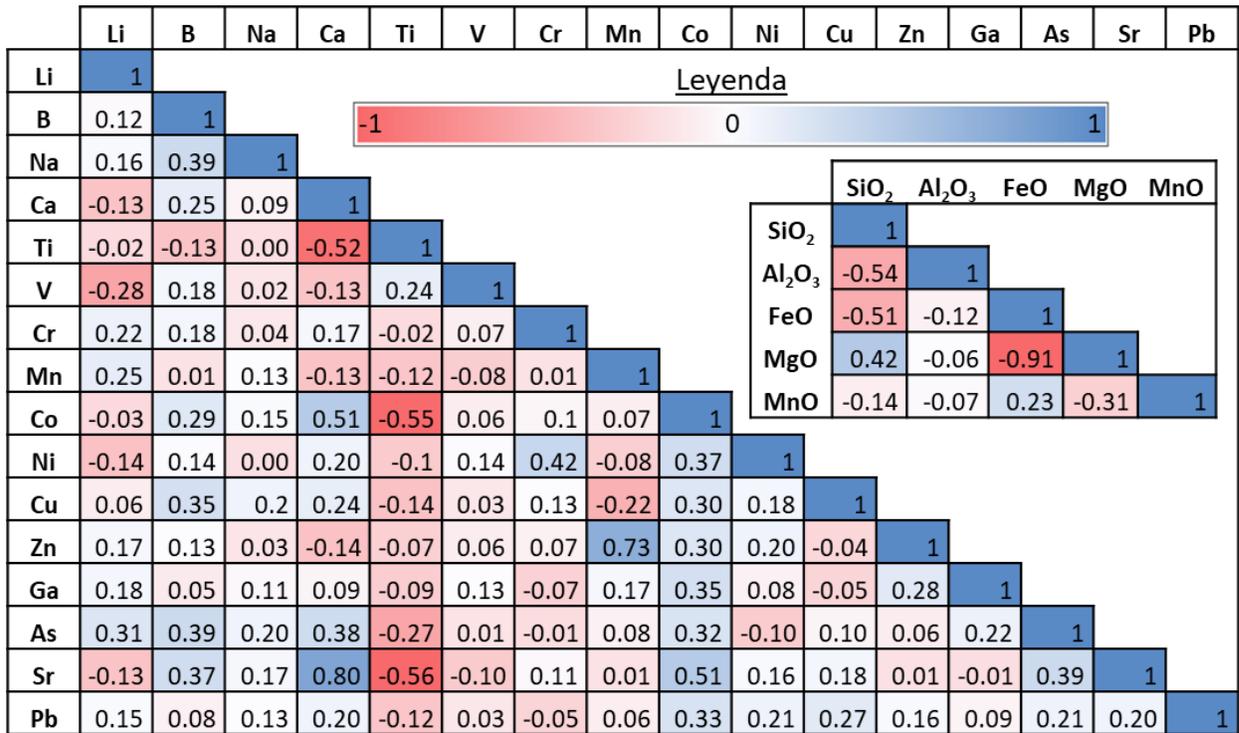


Figura 4.2. Matriz de correlación de Pearson de la composición química de las cloritas en El Teniente. Datos de Schulz (2020) y Wilkinson *et al.* (2020). La matriz más pequeña proviene de los elementos determinados por análisis EMPA, expresados en % en peso de sus óxidos respectivos. La matriz de mayor tamaño proviene de los elementos determinados mediante análisis LA-ICP-MS, los que han sido previamente transformados aplicando el logaritmo de la concentración (ppm).