



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



**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 Geóloga

Catalina Belén Díaz Quezada

Profesor Patrocinante: Dr. Alexey Novoselov
Profesores Comisión: Dr. Verónica Oliveros Clavijo
Dr. Osvaldo Rabbia Dalmasso

Concepción, 2021



A mis padres, Carmen y Jaime
Y a mis hermanas, Isadora e Ignacia

ÍNDICE

	Página
RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ANTECEDENTES YACIMIENTO EL TENIENTE	1
1.2. GENERALIDADES DE LA TITANITA	2
1.3. OBJETIVOS	3
1.3.1. OBJETIVO GENERAL	3
1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.4. UBICACIÓN Y ACCESOS	3
1.5. FISIOGRAFÍA	5
1.6. METODOLOGÍA DE TRABAJO	5
1.6.1. ETAPA DE GABINETE I	5
1.6.2. ETAPA DE LABORATORIO	6
1.6.3. ETAPA DE GABINETE II	6
1.7. TRABAJOS ANTERIORES	6
1.8. AGRADECIMIENTOS	8
2. MARCO GEOLÓGICO	10
2.1. MARCO GEOLÓGICO REGIONAL	10
2.1.1. ROCAS ESTRATIFICADAS	11
2.1.2. ROCAS INTRUSIVAS	14
2.1.3. ESTRUCTURAS PRINCIPALES	15
2.2. MARCO GEOLÓGICO DISTRITAL	17
2.2.1. LITOLOGÍA	17
2.2.1.1. Complejo Máfico El Teniente (CMET)	17
2.2.1.2. Intrusiones félsicas a intermedias	19
2.2.1.3. Brechas	23
2.2.2. ALTERACIÓN Y MINERALIZACIÓN	25
3. PRESENTACIÓN DE LAS MUESTRAS	29
4. RESULTADOS	30

4.1. ANÁLISIS MICROSCOPIO ÓPTICO	30
4.2. QEMSCAN Y SEM	38
4.2.1. RESULTADOS CUANTITATIVOS.....	38
4.2.2. PARAGÉNESIS ASOCIADA A TITANITA.....	40
4.3. MICROSONDA ELECTRÓNICA	42
4.4. LA – ICP – MS	46
4.5. TERMODINÁMICA DE INTERACCIÓN ENTRE RUTILO Y TITANITA	49
4.5.1. MARCO TEÓRICO. TRABAJOS ANTERIORES SOBRE LA ESTABILIDAD DE LA TITANITA	49
4.5.2. REACCIONES Y DATOS UTILIZADOS	58
4.5.3. DIAGRAMAS REACCIONES (6) Y (3)	60
4.5.4. TRANSICIÓN RUTILO-TITANITA.....	73
 5. DISCUSIÓN	 76
5.1. QUÍMICA Y CARACTERÍSTICAS DE LAS TITANITAS	76
5.2. TERMODINÁMICA	80
5.3. TITANITAS EN EL CONTEXTO DE EL TENIENTE	85
 6. CONCLUSIONES	 89
 7. REFERENCIAS	 91
 8. ANEXOS	 100
8.1. ANEXO I	100
8.2. ANEXO II	106
8.3. ANEXO III	158
8.4. ANEXO IV	169
8.5. ANEXO V	173

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. 1. Principales sectores productivos de El Teniente	1
1. 2. Mapa de ubicación y accesos al yacimiento El Teniente, VI Región del Libertador Bernardo O'Higgins	4
2. 1. Mapa geológico regional	10
2. 2. Grupos de plutones Neógenos según Kurtz y otros (1997) tomado de Schulz (2020)	15
2. 3. Modelo de estructuras tipo Riedel para una zona de transcurrancia sinistral de rumbo N50°W	16
2. 4. Unidades litológicas de El Teniente a una cota de 2165 m s.n.m.....	18
4. 1. Titanita (Ttn) en paragénesis con calcita (Cal), rutilo (Rt) y biotita (Bt).....	40
4. 2. A. Titanita (Ttn) en clivajes de biotitas (Bt) y en conjunto con rutilo (Rt), anhidrita (Anh) y plagioclasas (Pl). B. Rutilo reemplazando a titanita ambos en sucesión pasiva con calcopirita (Cpy) y rodeando a la mineralogía metálica, presencia de biotita, plagioclasas y calcita (Cal).....	41
4. 3. A. Paragénesis más común con titanita (Ttn) en planos de clivaje de cloritas (Chl), acompañada de feldespatos potásico (Fsp K), rutilo (Rt), plagioclasa (Pl) y distalmente anhidrita (Anh) y calcita (Cal). B. Titanita formada entre cloritas, aledaña a calcopirita (Cpy), bornita (Bn) y otros minerales característicos en paragénesis como: anhidrita, plagioclasa, feldespatos potásico, biotita (Bt), calcita y cuarzo (Qz).....	42
4. 4. A. Titanita (Ttn) formada en discontinuidades de clorita (Chl), con mineralogía adyacente de rutilo (Rt), calcita (Cal), cuarzo (Qz), anhidrita (Anh) y distalmente biotita (Bt) y titanio-hematita (Ti – Hem). B. Titanita en planos de clivaje de clorita junto a rutilo y rodeándoles anhidrita, cuarzo, calcita y plagioclasa (Pl).....	42
4. 5. Imagen BSE de la muestra F1, titanita (Ttn) y rutilo (Rt).....	45
4. 6. Imagen BSE de la muestra F2A, titanita (Ttn) alargada en espacios de clorita (Chl), acompañada de rutilo (Rt) y anhidrita (anh).....	45
4. 7. Diagrama de REE normalizado al condrito, para las mediciones 1,2,5,7-21...	46
4. 8. Diagrama de REE normalizado al condrito, para las mediciones 3, 4 y 6.....	47
4. 9. Figura modificada de Schulling y Vink (1967), curva experimental de equilibrio de la titanita y curva experimental de equilibrio de la wollastonita (Harker y Tuttle, 1956 en Schulling y Vink, 1967) y el rango de presiones de CO ₂ inferidos en la naturaleza, durante el metamorfismo epi y mesozonal.....	51
4.10. Figura modificada de Hunt y Kerrick (1977).....	53
4.11. Extraída de Hunt y Kerrick (1977).....	54
4.12. Modificada de Aldahan y Morad (1988).....	57
4.13. Modificada de Aldahan y Morad (1988).....	57
4.14. Diagrama CO _{2(g)} versus Temperatura (°C) para la reacción (6) a 200 bar de presión	61
4.15. Diagrama pH versus Temperatura (°C) para la reacción (6) a 200 bar de presión.....	62

4.16.	Diagrama CO _{2(g)} versus Temperatura (°C) para la reacción (6) a 400 bar de presión	63
4.17.	Diagrama pH versus Temperatura (°C) para la reacción (6) a 400 bar de presión.....	64
4.18.	Diagrama CO _{2(g)} versus Temperatura (°C) para la reacción (6) a 600 bar de presión	65
4.19.	Diagrama pH versus Temperatura (°C) para la reacción (6) a 600 bar de presión	66
4.20.	Diagrama log[HCO ₃ ⁻] versus Temperatura (°C) para la reacción (3) a 200 bar de presión	67
4.21.	Diagrama pH versus Temperatura (°C) para la reacción (3) a 200 bar de presión	68
4.22.	Diagrama log[HCO ₃ ⁻] versus Temperatura (°C) para la reacción (3) a 400 bar de presión	69
4.23.	Diagrama pH versus Temperatura (°C) para la reacción (3) a 400 bar de presión	70
4.24.	Diagrama log[HCO ₃ ⁻] versus Temperatura (°C) para la reacción (3) a 600 bar de presión	71
4.25.	Diagrama pH versus Temperatura (°C) para la reacción (3) a 600 bar de presión	72
4.26.	Diagrama de log ΣCO _{2, aq} y CH _{4, aq} (M) versus Temperatura (°C), que indica la transición rutilo-titanita a los 495°C.	73
4.27.	Diagrama Volumen de mineral (cm ³ kg H ₂ O ⁻¹) versus Temperatura (°C), de minerales secundarios anhidrita (Anh), rutilo (Rt), titanita (Ttn), pirita (Pyr), calcita (Cc), clorita (Chl) y dafnita (Dph).....	75
5. 1.	Comparación de titanita de origen magmático, alteración hidrotermal o secundaria y los resultados obtenidos. El hábito, valores Fe/Al y ΣREE son recopilados de Celis, 2015; Zr y Th/U se extraen de Novoselov y otros, 2020.....	76
5. 2.	Diagramas: A. Zr vs U, B. Th vs U, C. Lu/Hf vs Th/U y D. LREE/HREE vs Th/U. Todas las concentraciones y relaciones en ppm.....	79
5. 3.	Especiación CO ₂ disuelto a 25°C y 1 bar (Anderson, 2005).....	82
5. 4.	Constante de Henry para la disolución de CO ₂ en agua (Akinfiev y Diamond, 2003).....	83

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
2. 1.	Cuadro resumen de las Formaciones de los Andes de Chile Central	11
2. 2.	Clasificación de vetillas y división de etapas de alteración: Premineralización (rojo), Mineralización Principal (amarillo) y Mineralización Tardía (azul).....	26
3. 1.	Nomenclatura de los cortes estudiados, tipo de análisis efectuado y presencia de titanita en las muestras	29
4. 1.	Resultados cuantitativos de minerales constituyentes de las muestras	39
4. 2.	Composición titanitas del corte F1 con microsonda electrónica	43
4. 3.	Composición titanitas del corte F2A con microsonda electrónica	43

4. 4.	Relación Fe/Al para las muestras F1 y F2A	44
4. 5.	Cálculos en base al contenido de elementos traza de las mediciones en titanitas.....	48

ÍNDICE DE FOTOMICROGRAFÍAS

	Página
Fotomicrografía	
4. 1. Biotita secundaria de alteración potásica, en Nícoles Paralelos 10X.....	30
4. 2. Vetilla rellena de cuarzo (Qz), feldespatos potásicos (Fsp K) y anhidrita.....	31
4. 3. Vetilla rellena de bornita (Bn) reemplazando a calcopirita (Cpy) y rutilo (Rt).....	31
4. 4. Mineralogía de alteración: Biotita secundaria (Bt) de alteración potásica, clorita (Chl), rutilo (Rt), cuarzo secundario (Qz) y anhidrita (Anh).....	32
4. 5. Vetilla rellena principalmente de cuarzo (Qz) y anhidrita (Anh), se identifica calcita (Cal) de manera subordinada.....	32
4. 6. Mineralogía metálica de la muestra que corresponde a rutilo (Rt) diseminado y bornita (Bn) reemplazando a calcopirita (Cpy). También se observa biotita secundaria (Bt) debido a la alteración potásica.....	33
4. 7. Vetilla rellena de bornita (Bn) reemplazando a calcopirita (Cpy).....	33
4. 8. Biotitas secundarias (Bt) formadas por alteración potásica y clorita (Chl) por alteración propilítica.....	34
4. 9. Fenocristales de plagioclasa (Pl) alterados a sericita y presencia de anhidrita (Anh).....	34
4.10. Rutilo (Rt) en sucesión pasiva con bornita (Bn).....	35
4.11. Alteración fílica pervasiva con cuarzo (Qz) y sericita (Src), se observa anhidrita (Anh) en paragénesis con cuarzo.....	35
4.12. Bornita (Bn) reemplazando a calcopirita (Cpy).....	36
4.13. Alteración fílica pervasiva con cuarzo (Qz) y sericita (Src). Otro mineral abundante de la roca es anhidrita (Anh).....	36
4.14. Bornita (Bn) en sucesión pasiva con rutilo (Rt).....	37
4.15. Alteración fílica con cuarzo (Qz) en vetillas y sericita (Src). Anhidrita (Anh) en paragénesis con cuarzo y sericita.....	37
4.16. Plagioclasa (Pl) alterada a sericita, albita (Ab) de macla simple.....	38
4.17. Vetilla rellena de bornita (Bn) reemplazando a calcopirita (Cpy).....	38
4.18. A. Anatasa gris con tintes azulosos en Nícoles Paralelos (Pracejus, 2008). B. Anatasa con reflejos internos claros amarillos a cafés en Nícoles Cruzados (Pracejus, 2008)	52
4.19. A. Corte F1: Rutilo (Rt) gris en sucesión pasiva con calcopirita (Py) en Nícoles Paralelos. B. Corte F1: Rutilo (Rt) con fuertes reflejos internos cafés en Nícoles Cruzados	52

RESUMEN

La titanita (CaTiSiO_5) es un mineral accesorio útil para monitorear de los cambios en la temperatura, la presión y la composición geoquímica de fuentes de fluidos o fundidos. Tiene una gran capacidad para sustituciones de elementos, convirtiéndola en una importante portadora de elementos traza, particularmente de tierras raras (REE) y de elementos de alto potencial iónico (HFSE). Lo anterior sugiere que la titanita es un buen indicador petrogenético (Hayden y otros, 2008). La reacción entre titanita y rutilo con calcita ocurre en un gran intervalo de condiciones T-P y es sensible a la fugacidad de dióxido de carbono ($f\text{CO}_2$) y como consecuencia puede indicar una variación de las condiciones redox. La titanita magmática es considerada precursora del rutilo (TiO_2) hidrotermal en el yacimiento El Teniente (Rabbia y otros, 2009). Este yacimiento de tipo pórfido Cu – Mo es considerado uno de los depósitos de Cu más grandes del mundo, en el cual la mineralización hipógena se distribuye principalmente dentro de stock de venas densas y una variedad de brechas magmático – hidrotermales (Camus, 1975; Cuadra, 1986; Skewes y otros, 2002). Existe una relación genética directa entre la actividad ígnea y los múltiples procesos de mineralización, que ocurrieron en pulsos durante y posteriormente a los emplazamientos de las intrusiones félsicas – intermedias principales: Pórfido A (6.0 a 5.7 Ma), apófisis dioríticas (5.6 a 5.3 Ma) y Pórfido Dacítico El Teniente (5.1 a 4.4 Ma), este último durante varias etapas de emplazamiento y cristalización (Vry y otros, 2010; Spencer y otros, 2015). La compleja historia del depósito El Teniente puede estar registrada en la relación entre titanitas y rutilos de distinto origen. En particular, la titanita hidrotermal puede proporcionar nuevas ideas sobre el cambio en el régimen redox durante la deposición de las fases sulfuradas.

Debido a la relación entre el rutilo y la titanita, el objetivo de este proyecto consiste en determinar posibles cambios en las características redox de fluidos hidrotermales formadores de rutilo y titanita en mina El Teniente. Para llevar a cabo este objetivo, se debieron identificar estas fases minerales de titanio en los cortes estudiados, para posteriormente mediante su caracterización mineralógica en microscopio óptico; análisis Qemscan – SEM; análisis cualitativos y cuantitativos en microsonda electrónica (elementos mayores) y LA – ICP – MS (elementos traza); y cálculos termodinámicos, para delinear un posible campo de estabilidad de la titanita y el rutilo en base a las características (T, P, $f\text{CO}_2$) de los fluidos hidrotermales.

Se caracterizaron los cortes E1 (Esmeralda sur) y F1, F2A, F2B, F2C y F3 (Reservas Norte). Las muestras E1, F1 y F2A contienen titanita y rutilo, mientras que F2B, F2C y F3, sólo tienen presencia de rutilo. Los cortes con titanita poseen alteración potásica caracterizada por biotita secundaria y vetillas de cuarzo, anhidrita, rutilo y sulfuros, de tipo 6a (Vry y otros, 2010) principalmente, asociadas a la Etapa de Mineralización Principal. Las muestras sin titanita, tienen una pervasiva alteración fílica, con gran contenido de sericita, cuarzo en vetillas gruesas (tipo 6a) y en menor medida anhidrita, rutilo y sulfuros, asociada a la Etapa de Mineralización Principal.

La microscopía óptica, SEM y Qemscan, muestran que el hábito de los cristales de titanita es anhedral, con tamaños de 15 – 100 μm , ocurrencia en clivajes de biotitas cloritizadas y reemplazo de rutilo. Los análisis de microsonda electrónica y ablación láser ICP – MS señalaron que los granos tienen una relación Fe/Al con valores < 1 . Respecto a los elementos traza, la mayor parte de las mediciones (LA – ICP – MS) indican origen hidrotermal ya que presentan una fuerte anomalía positiva de Eu (2 – 7), $\sum\text{REE} < 5000$ ppm, relación Th/U = 0.05 – 2.58, bajo contenido de Zr (10.5

– 317 ppm), y $\text{Lu/Hf} = 0.7 - 4.6$ En los diagramas Zr vs U, Th vs U, Lu/Hf vs Th/U y LREE/HREE vs Th/U los cristales investigados clasificaron como hidrotermales. Una parte menor de las titanitas estudiadas son de origen magmático, debido a que tienen $\sum \text{REE} > 7000$ ppm, enriquecimiento en HREE respecto a LREE, enriquecimiento de Y en comparación a las hidrotermales, y ausencia de anomalía o anomalía negativa de Eu.

Mediante el análisis termodinámico de la reacción entre titanita, rutilo y calcita se confeccionaron diagramas de $\log[\text{CO}_{2(g)}]$ y $\log[\text{HCO}_3^-]$ v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y pH a 200, 400 y 600 bar y adicionalmente un modelamiento geoquímico simulando un sistema cerrado de fluido de origen magmático que baja su temperatura de 600 a 200°C con una presión constante (600 bar). Con lo anterior, se determina que las titanitas hidrotermales, idealmente se forman a temperaturas $< 500^{\circ}\text{C}$, pH de 3 a 5, actividad de calcio mayor ($[\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$), baja fugacidad de CO_2 (≤ 100 bar) o baja actividad de $\log[\text{HCO}_3^-]$ de -8 (principalmente) a -4, zonas de baja presión y baja fugacidad de O_2 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* \geq 1$, es decir, anomalía positiva de Eu).

Finalmente, se concluye que la formación de titanitas hidrotermales y rutilos revela un cambio en las condiciones redox pasando de moderada $f\text{O}_2$, a baja $f\text{O}_2$ y baja $f\text{CO}_2$ (factor de gran importancia para la formación de la titanita). La transición rutilo-titanita, marca el proceso de precipitación de sulfuros y es consecuencia de un cambio de temperatura en un sistema cerrado.



1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES YACIMIENTO EL TENIENTE

La mina El Teniente, propiedad de la Corporación Nacional del Cobre de Chile (Codelco Chile) es un yacimiento de Cobre-Molibdeno con explotación subterránea y rajo abierto que posee más de 4.000 km de túneles subterráneos, clasificándose como un depósito “Súper Gigante” siendo la mina subterránea más grande del mundo y alcanzando una producción de 465.040 toneladas métricas de cobre fino en el año 2018. Entre sus unidades productivas destacan el Diablo Regimiento, Esmeralda, Reservas Norte y Pipa Norte (Figura 1.1).

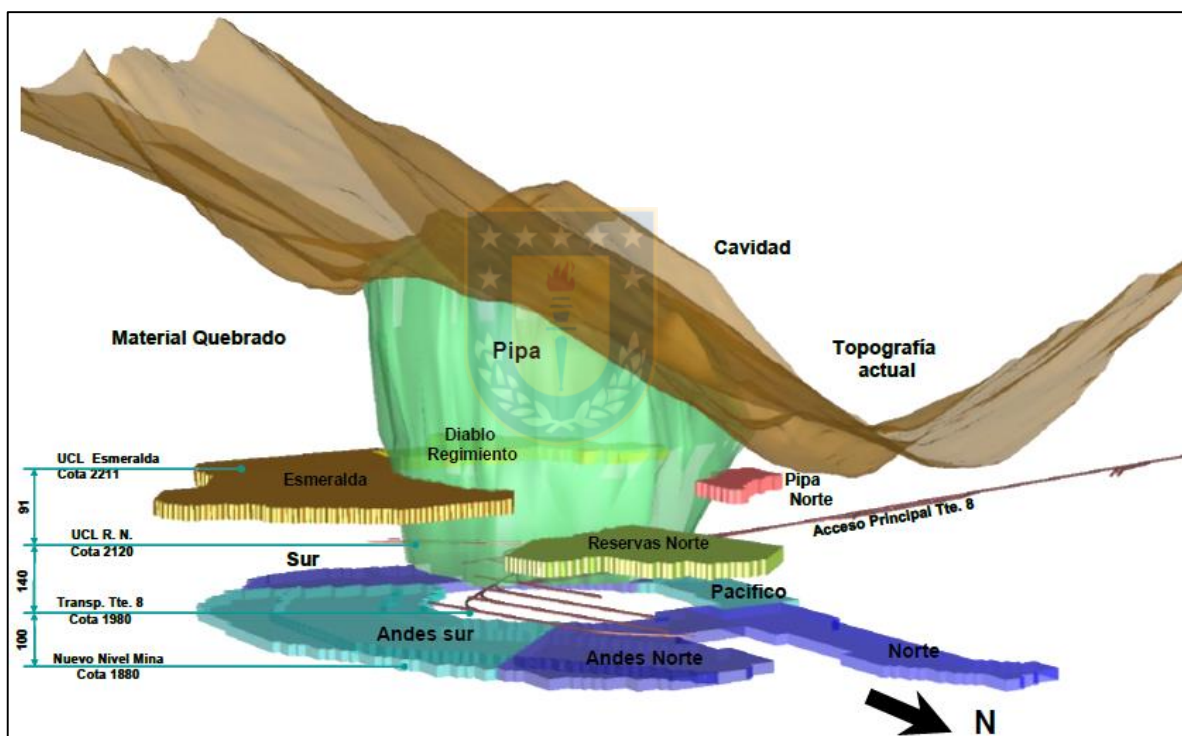


Figura 1.1. Principales sectores productivos de El Teniente (tomado de Harrison, 2009).

El Teniente está ubicado 70 km al sureste de Santiago de Chile, en el margen occidental de la Cordillera de los Andes y junto con el pórfido Río Blanco-Los Bronces, forman parte del arco magmático del Mioceno-Plioceno en el sector norte de la Zona Volcánica Sur Andina (ZVS) (Maksaev y otros, 2001).

Este yacimiento, posee una cantidad significativa de Cu hipógeno alojado en pipas de brechas magmáticas-hidrotermales (Skewes y Stern, 1994, 1995). La principal mineralización de cobre

explotada corresponde a calcopirita y bornita (Maksaev y otros, 2004) y su estilo de mineralización dominante se atribuye a complejos de brechas (Skewes y otros, 2002, 2005; Skewes y Stern, 2007 en Rabbia y otros, 2009) y stockworks de venas (Cannell y otros, 2005). Ambos tipos de mineralización están íntimamente relacionados entre sí, por lo cual, se considera que El Teniente es un depósito tipo pórfido cuprífero (Rabbia y otros, 2009).

1.2. GENERALIDADES DE LA TITANITA

La titanita y el rutilo son accesorios comunes en diversos tipos de rocas y particularmente, el rutilo es la forma más frecuente de dióxido de titanio que se encuentra en la naturaleza, y está ampliamente distribuido entre los diferentes tipos de roca de la corteza terrestre (Rabbia y Hernández, 2012). El rutilo hidrotermal en el depósito pórfido Cu-Mo El Teniente, es formado a partir de fases ígneas ricas en titanio (titanita, biotita, Ti-magnetita e ilmenita) por reequilibrio y/o descomposición bajo condiciones hidrotermales a temperaturas entre 400°C y 700°C (Rabbia y otros, 2009). La titanita a menudo coexiste con otras fases portadoras de Ti, como el rutilo y la ilmenita (Hayden y otros, 2008) y se puede encontrar en rocas de tipo ígneas, volcánicas, metamórficas de bajo a medio grado y venas hidrotermales de baja temperatura (Deer y otros, 1997) debido a que es estable en diversos ambientes. Este mineral, puede registrar información petrogenética dentro de su hábito cristalino, textura y zonificación (McLeod, 2007, en Celis, 2015), ya que es sensible a los cambios en la fugacidad de oxígeno (fO_2) y es útil para monitorear la temperatura, la presión de formación y la química general de la fuente (Gromet y Silver, 1983; Wones, 1989; Nakada, 1991; Piccoli y otros, 2000; Frost y otros, 2001; Tiepolo y otros, 2002 en McLeod y otros, 2011).

Además, la titanita tiene una capacidad considerable para sustituciones de elementos, lo que la convierte en un importante portador de elementos traza, particularmente de tierras raras (REE) y de elementos de alto potencial iónico (HFSE), lo que sugiere que la titanita es un buen indicador petrogenético (Hayden y otros, 2008). Dentro de su estructura puede incorporar uranio y torio, por lo que se considera como un geocronómetro útil (Hayden y otros, 2008). El Zr y Ti son elementos traza importantes que pueden reemplazarse entre sí en redes cristalinas hasta cierto punto y se ha demostrado que la sustitución de Zr en minerales que contienen Ti, tiene importantes aplicaciones en geotermometría y petrología de la corteza (Watson y otros, 2006; Tomkins y otros, 2007). Celis (2015) explica que la titanita hidrotermal está enriquecida con Al, F y empobrecida en Ti, exhibe

alta microporosidad, reemplazo gradual de rutilo (desde los bordes hacia el centro de la titanita) y típicamente ocurre a lo largo del clivaje de muscovita y/o clorita. La titanita magmática es euhedral a subhedral, con hasta 500 μm de longitud y se produce en contacto con feldespato K magmático, plagioclasa o cuarzo. Se distingue de la titanita hidrotermal por concentraciones más altas de Ti, REE, Th, U, Nb, Ta, Zr, Hf y una alta relación Th / U, y menor Al y F (Celis, 2015).

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVOS GENERALES

Determinar posibles cambios en las condiciones redox en los fluidos hidrotermales formadores de rutilo y titanita de la mina El Teniente.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Describir mineralogía de alteración para los cortes de las unidades productivas Esmeralda y Reservas Norte.
- Identificar la presencia de rutilo y titanita en los cortes estudiados, su paragénesis, ubicación y modo de ocurrencia.
- Determinar el origen de las titanitas (hidrotermal o magmático) a partir del análisis de resultados.
- Determinar el posible campo de estabilidad de la titanita y rutilo hidrotermal con base en las características de los fluidos hidrotermales (T, P, $f\text{O}_2$, $f\text{CO}_2$).

1.4. UBICACIÓN Y ACCESOS

El yacimiento El Teniente, se sitúa en la Cordillera de los Andes de Chile Central, en la comuna de Machalí de la Región del Libertador Bernardo O'Higgins, Provincia del Cachapoal, aproximadamente 54 km al NE de Rancagua y a 73 km al SE de Santiago. Sus coordenadas geográficas son de 70°21' longitud oeste y 34°14' latitud sur entre las cotas 2.000 y 3.200 m s.n.m. (Figura 1.2.).

El acceso se efectúa desde la ciudad de Rancagua por la carretera asfaltada Eduardo Frei Montalva (ruta H-29 y H-25, también conocida como Carretera del Cobre), que conecta dicha ciudad con la

localidad de Colón Alto en el kilómetro 46, ubicada al W del yacimiento. Un túnel de 8 km de largo une Colón Alto con el nivel TEN-8 (1.983 m s.n.m.), mediante un ferrocarril eléctrico.

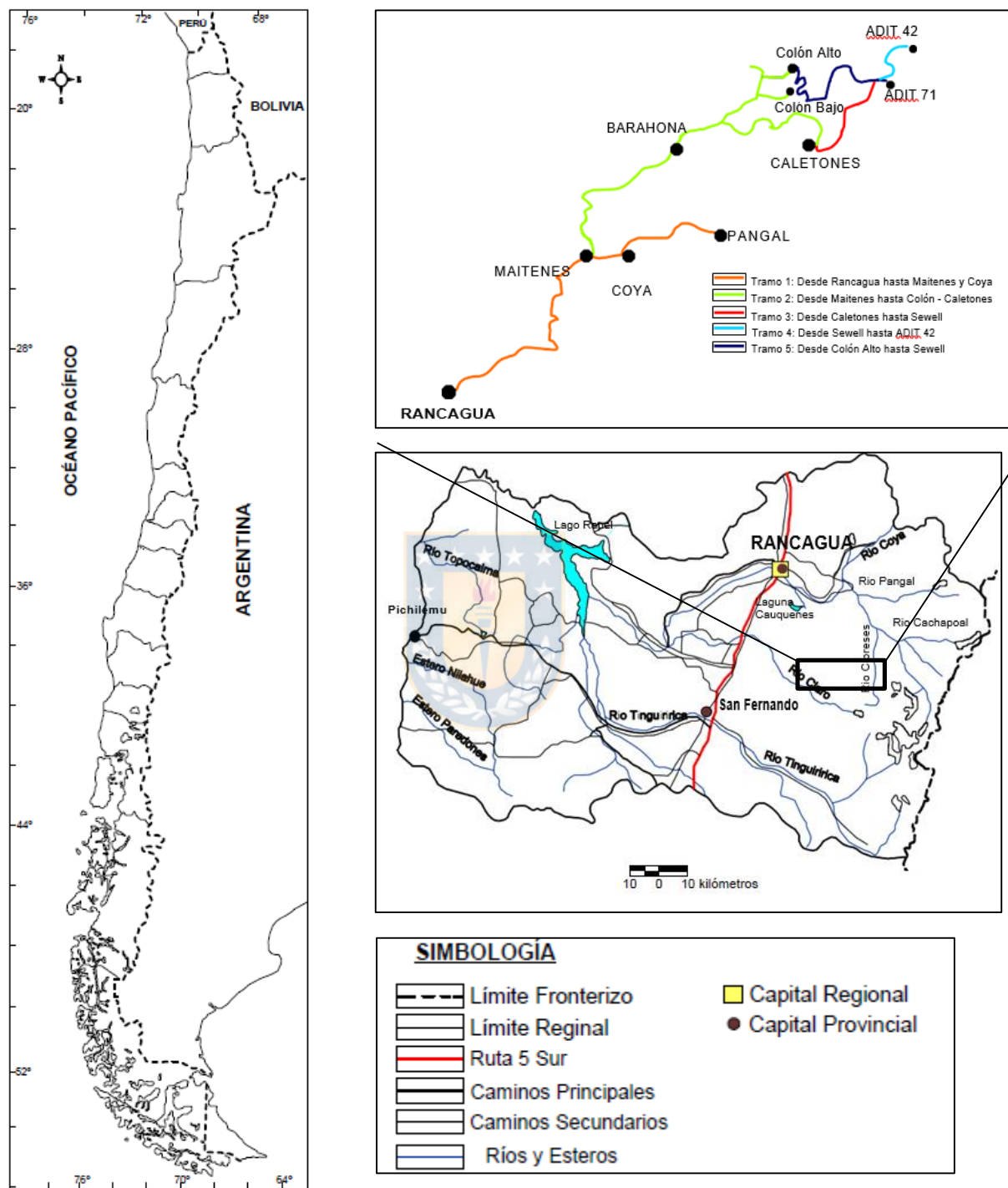


Figura 1.2. Mapa de ubicación y accesos al yacimiento El Teniente, VI Región del Libertador Bernardo O'Higgins (Tomado de Harrison, 2009).

Otro acceso, corresponde a un desvío en la carretera Eduardo Frei Montalva hacia la fundición

Caletones. Desde la fundición se toma un camino asfaltado que llega a Sewell, campamento minero ubicado 3 km al W del yacimiento. En Sewell existe un túnel que conecta el campamento con el nivel TEN-5 (2.284 m s.n.m.) y varios caminos asfaltados o consolidados que llegan a los otros niveles. El ingreso a la mina es a través del tramo 5 de la Carretera del Cobre y se accede por el túnel denominado ADIT-71.

1.5. FISIOGRAFÍA

Charrier (1973) define tres unidades morfoestructurales de oeste a este, comprendidas entre los 34° y 34°45' latitud sur, desde la Ruta 5 Sur hasta el límite internacional con Argentina. Estas unidades son el Valle Central, Precordillera y Cordillera Principal.

Valle Central: Corresponde a una depresión tectónica elongada de dirección NS, rellena por depósitos cuaternarios producto de la erosión de la Precordillera y Cordillera Principal. Tiene una altura promedio de 500 m s.n.m. en Rancagua.

Precordillera: Se alza suavemente desde el valle central y corresponde a los faldeos de la Cordillera Principal. Está formada por serranías con alturas no superiores a los 1.500 m y planicies rellenas con depósitos laháricos plio – cuaternarios.

Cordillera Principal: Es la unidad más oriental, con alturas que bordean los 5.000 m s.n.m.

1.6. METODOLOGÍA DE TRABAJO

1.6.1. ETAPA DE GABINETE I

Lectura sobre la generación de yacimientos tipo pórfidos cupríferos y el rol que cumplen los fluidos que alteran las rocas preexistentes con depositación de minerales de mena, en particular respecto al yacimiento El Teniente; comportamiento de rutilo y titanita en el contexto del cambio de las características termodinámicas y la implicancia que tienen los factores como temperatura, presión y fugacidad de oxígeno; contenido de los elementos traza y elementos mayores de estos minerales de titanio y la información petrogenética que entregan.

1.6.2. ETAPA DE LABORATORIO

Trabajo de preparación y descripción de muestras para los distintos análisis llevados a cabo en las dependencias del Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción. Las técnicas utilizadas fueron microscopía óptica para caracterizar la mineralogía e identificar las alteraciones presentes de cada sección transparente; mineralogía automatizada Qemscan, para definir cuantitativamente los minerales de las rocas analizadas y corroborar mediante espectros químicos la identificación de rutilo y titanita; microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM); y microsonda electrónica para obtener las proporciones atómicas de los elementos mayores que constituyen las titanitas. Posteriormente, para el análisis de elementos traza se emplea la técnica de ablación laser (LA-ICP-MS) en granos de titanita, en la Universidad Estatal de Campinas, Brasil.

1.6.3. ETAPA DE GABINETE II

Obtención de resultados y recopilación de ellos. Construcción de diagramas termodinámicos para determinar las características de los fluidos hidrotermales (T, P, fO_2 , pH). Posteriormente, los datos son interpretados para la formulación de la discusión y conclusiones del tema.

1.7. TRABAJOS ANTERIORES

Existe una vasta bibliografía e investigaciones en el yacimiento El Teniente, sin embargo, es limitada la cantidad de estudios sobre la información que entregan los minerales de titanio para este pórfido. A continuación, se mencionan los principales estudios relacionados con las alteraciones hidrotermales que se generaron en este depósito y algunas de ellas vinculadas al rutilo y titanita.

Las primeras interpretaciones de la evolución geológica de El Teniente, son realizadas por **Lindgren (1917)** quien describe flujos volcánicos intruidos por magmas de composición intermedia y en una fase tardía de actividad intrusiva, se generan pórfidos dacíticos. Además, atribuye una cantidad menor de diques pequeños a la última actividad magmática. Contemporáneamente, **Bastin (1917)** desarrolla una historia geológica del yacimiento con énfasis en la formación de la chimenea de brechas. Luego, **Lindgren y Bastin (1922)** profundizan respecto

a las etapas de mineralización, ubicación y caracterización de los cuerpos mineralizados en el yacimiento, estipulando también que la formación de la Brecha Braden corresponde al relleno de una chimenea volcánica que se habría originado por un volcanismo explosivo.

Howell y Molloy (1960) dan una interpretación geológica diferente a la de **Lindgren y Bastin (1922)** y establecen que el Pórfido Teniente está genéticamente asociado al período principal de mineralización de cobre, además, reconocen una zonación hidrotermal en la parte sur del Pórfido Teniente. Posteriormente, **Camus (1974, 1975)** genera la actualización de la geología del yacimiento y describe la mineralogía de alteración en las vetillas, reconociendo tres fases de alteración hipógena y una de carácter supérgena. Además, actualiza el conocimiento al modelo de pórfido cuprífero de la época. **Villalobos (1975)** estudia la mineralización en las rocas máficas del sector este de la mina y relaciona la alteración y mineralización del yacimiento con el emplazamiento del Pórfido Teniente, Chimenea Braden y apófisis de diorita. Apoyando la hipótesis de **Villalobos (1975)**. **Zuñiga (1982)** concluye que la etapa tardimagmática es la fase hidrotermal principal de alteración y mineralización, controlada genéticamente por el Pórfido Teniente y que el emplazamiento de las brechas marginales está asociado con esta etapa.

Respecto a las edades de los eventos hidrotermales, **Maksaev y otros (2001)** realizan un estudio sistemático ^{40}Ar - ^{39}Ar en biotitas y sericitas para detectar edades de los sucesos que produjeron la mineralización en el yacimiento El Teniente. Sitúan al Pórfido Teniente dentro de los eventos termales del Mioceno tardío (5,60 a 5,30 Ma) y del Plioceno temprano (4,8 a 4,6 Ma). **Cannell y otros (2005)**, establecen cuatro etapas hidrotermales: Premineralización, magmática tardía, hidrotermal principal e hidrotermal tardía, relacionando cada etapa con distintos tipos de venas, tipos de alteración y paragénesis; además, realizan un sumario geocronológico relacionado a las etapas de alteración y su evolución estructural. **Klemm y otros (2007)**, explican la evolución hidrotermal de El Teniente a partir del análisis de inclusiones fluidas, distinguiendo diez tipos de fluidos con distintas salinidades y temperaturas de homogeneización, asociando cada uno de ellos a las etapas hidrotermales del yacimiento.

Rabbia y otros (2009) efectúan un análisis mineralógico, textural y químico de rutilo hidrotermal del depósito El Teniente. Miden concentraciones de molibdeno y antimonio en rutilos, concluyendo que el rutilo se forma a partir de las fases ígneas ricas en titanio (titanita, biotita, titanomagnetita e ilmenita) por reequilibrio y/o descomposición bajo condiciones hidrotermales entre 400 y 700°C.

Vry y otros (2010) definen 13 tipos de vetillas, divididos en tres etapas principales: (1) Etapa de Premineralización, (2) Etapa de Mineralización Principal y (3) Etapa de Mineralización Tardía.

Posteriormente, **Rabbia y Hernández (2012)** proporcionan una descripción general del origen, química mineral y los procesos que controlan la composición de elementos traza del rutilo hidrotermal natural multi-dopado. Además, discuten la importancia económica de los depósitos de mineral tipo pórfido como fuente de rutilo natural y su recuperación como subproducto.

Utilizando la clasificación de vetillas y etapas de alteración definidas por Vry y otros (2010), **Spencer y otros (2015)**, focalizan su estudio en la distribución y ritmo de la mineralización del Mo, asociando además la relación entre las vetillas, brechas e intrusivos y el rol de control de distribución de ley de Cu y Mo que ejercen los intrusivos félsicos – intermedios en El Teniente, determinando también una geocronología más actualizada.

1.8. AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar a mi profesor guía Alexey Novoselov, quien me dio la oportunidad de desarrollar este tema de memoria bajo su tutoría, orientándome y entregándome sus vastos conocimientos con mucha paciencia y vocación durante este período de investigación.

Especialmente al Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA), por financiar este proyecto y facilitar los equipos de Microscopía Óptica, Qemscan – SEM y Microsonda Electrónica. A los laborantes del taller de preparación de muestras, a Nolvía Campos, por los análisis Qemscan y SEM, a la profesora Laura Hernández, por su ayuda, consejos y ejecución de análisis mediante Microsonda Electrónica.

Asimismo, agradezco al profesor Leopoldo Gutiérrez Briones del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, por su rol fundamental al entregarnos las muestras que se analizaron en este estudio. De manera muy especial, agradezco por el financiamiento y realización de los análisis LA – ICP – MS a Dailto Silva y Margareth Sugano Navarro, del Instituto de Geociencias de la Universidad Estatal de Campinas, Brasil, ya que gracias a su ayuda se pudo culminar con los análisis que se requerían para finiquitar el proyecto.

Con mucho afecto, agradecer a todos los docentes y personal del Departamento de Ciencias de la

Tierra por los conocimientos y formación que me entregaron durante estos años de estudio. Finalmente, y lo más importante agradecer infinitamente a mi familia, mi pilar fundamental. Gracias por creer en mí, por apoyarme durante este largo proceso, papá y mamá, mis hermanas Isadora e Ignacia, mi Khaleesi, Lalita y tía Marce, son todo para mí. Gracias a todos mis amigos de geología, por aconsejarme académicamente y brindarme su apoyo emocional, y obviamente, agradezco a todos mis amigos de la vida, en especial, a mis coronelinos.



Tabla 2.1. Cuadro resumen de las Formaciones de los Andes de Chile Central. Modificado de Charrier y otros (1996).

Formación	Litología	Espesor (m)	Edad	Autor	Observaciones
Colón-Coya	Lahares, coladas de lavas, andesíticas, dacíticas y piroclastos	150	Plioceno – Pleistoceno	Gómez (2001)	
Discordancia del tercer plegamiento					Fase del Mioceno-Plioceno
Farellones	Depósitos continentales, lavas dacíticas y depósitos piroclásticos	2.400	Mioceno Superior	Klöhn (1960)	
Discordancia del segundo plegamiento					Fase del Oligoceno Inferior o del Mioceno Inferior
Coya-Machalí	Depósitos volcanoclásticos y depósitos detríticos	3.200	Eoceno Superior – Mioceno Inferior	Klöhn (1960)	Correlacionable con Fm. Abanico
Discordancia del primer plegamiento					Fase del Cretácico Superior
Colimapu	Depósitos sedimentarios rojos (Mb. Inferior) y depósitos volcánicos (Mb. Superior)	2.000-3.000	Barremiano-Albiano	Klöhn (1960)	
Baños del Flaco	Sedimentarias marinas fosilíferas	2.000	Titoniano-Hauteriviano	Klöhn (1960)	Correlacionable con Fm. Lo Valdés
Leñas-Espinoza	Rocas piroclásticas y depósitos turbidíticos	1.200	Kimmeridgiano Superior – Titoniano Inferior	Klöhn (1960)	Concordante y en contacto por falla
Río Damas	Areniscas rojas, conglomerados y lavas.	3.000	Kimmeridgiano Superior-Titoniano Inferior	Klöhn (1960)	
Nacientes del Teno	Areniscas marinas, calizas y yeso (Miembro Superior)	600-1.000	Bajociano-Kimmeridgiano Inferior	Klöhn (1960)	En Los Andes de Chile Central no afloran estratos más antiguos

2.1.1. ROCAS ESTRATIFICADAS

Formación Nacientes del Teno (Bajociano - Kimmeridgiano Inferior): Corresponde a la unidad estratigráfica más antigua. Constituida por rocas sedimentarias clásticas (Charrier, 1973). Davidson y Vicente (1973), definen dos miembros para esta formación: Miembro Santa Elena Evaporítico

(yeso y anhidrita), también definida por Klöhn (1960), con 500 a 600 m de potencia; y el Miembro Inferior Detrítico y Calcáreo, correspondiente al Miembro Rinconada y Estratos Inferiores del Valle Villagra y Quebrada La Zorra definidos por Klöhn (1960), con una potencia de 100 a 200 m. Esta Formación subyace de manera concordante a la Formación Río Damas. La edad fue asignada por Charrier (1973), según su contenido fosilífero.

Formación Río Damas (Kimmeridgiano Superior - Titoniano Inferior): Aflora en el sector oriental de la región con orientación NS (Figura 2.1.). Klöhn (1960), la describe como una secuencia de rocas sedimentarias continentales intercaladas con potentes depósitos volcánicos de tipo efusivo y piroclástico. Representa el término del ciclo regresivo producto del solevantamiento tectónico en el borde occidental sudamericano. Sobreyace en concordancia a la Formación Nacientes del Teno y subyace concordante y gradualmente a la Formación Baños del Flaco (Charrier, 1981).

Formación Leñas – Espinoza (Kimmeridgiano Superior - Titoniano Inferior): Unidad restringida al sector oriental, con orientación NS. Klöhn (1960) la define como una secuencia transgresiva y posteriormente Charrier (1981), establece que corresponde a una secuencia sedimentaria clástica, constituida por brechas y areniscas. El contacto inferior de esta secuencia es desconocido y hacia techo, posee un contacto gradual a la Formación Baños del Flaco y subyace discordantemente a la Formación Coya-Machalí.

Formación Baños del Flaco (Titoniano - Hauteriviano): Klöhn (1960), la describe como una secuencia sedimentaria compuesta por calizas y margas de ambiente marino, con intercalaciones detríticas y volcánicas, asociado al segundo ciclo de trasgresión marina que tuvo lugar entre el Kimmeridgiano y Hauteriviano. La edad es asignada de acuerdo al contenido fosilífero de esta Formación (Corvalán, 1965 y Tavera, 1972 en Charrier, 1981; Charrier, 1983). La Formación Baños del Flaco, sobreyace en contacto concordante y gradualmente a las Formaciones Río Damas y Leñas del Flaco. Subyace en concordancia a la Formación Colimapu, y localmente su límite superior está erosionado y en contacto discordante con la Formación Coya-Machalí.

Formación Colimapu (Barremiano - Albiano): Definida por Klöhn (1960), corresponde a una secuencia volcano-sedimentaria de ambiente continental, constituida de dos miembros: el miembro inferior sedimentario formado por areniscas finas epiclásticas y calizas micríticas; y el superior

volcánico que contiene tobas lítico-cristalinas, lapilli e ignimbritas. El contexto de formación que origina esta secuencia, es el segundo ciclo continental asociado al alzamiento durante el Barremiano-Albiano, y finaliza con una fase plegada de las unidades del Cenomaniano en la fase Sub-Hercínica (Charrier, 1973). El contacto inferior está dado por la Formación Baños del Flaco, que infrayace en concordancia a esta unidad, y hacia techo, la Formación Colimapu infrayace a la Formación Coya-Machalí en discordancia erosiva.

Formación Coya-Machalí (Eoceno Superior - Mioceno Inferior): Definida por Klöhn (1960), formada principalmente por rocas volcánicas con intercalaciones sedimentarias. Se divide en dos franjas paralelas con orientación NS, la occidental contiene rocas volcánicas y la franja oriental formada por rocas piroclásticas con intercalaciones importantes de sedimentitas finas (Charrier y otros, 1994; Charrier y Munizaga, 1979). Dataciones radiométricas de K/Ar revelan edades de 20,5 - 23,1 Ma (Charrier y Munizaga, 1979), no obstante, el rango de edad se extiende hasta el Mioceno Inferior, debido a estudios radiométricos posteriores (Gana y Wall, 1997) y paleontográficos (Charrier y otros, 1996). Sus relaciones de contacto, muestran que sobreyace de forma discordante sobre las Formaciones Baños del Flaco, Leñas-Espinoza, Río Damas y Nacientes del Teno, hacia techo infrayace a la Formación Farellones en discordancia angular.

Formación Farellones (Mioceno Superior): Secuencia de origen volcánico definida por Klöhn (1960), que aflora en una franja continua de orientación NS. En la parte inferior contiene depósitos de flujos piroclásticos con alternancias de sedimentos lacustres, en tanto, la parte superior presenta lavas intermedias a básicas y domos riolíticos (Thiele y otros, 1991), y además tobas e ignimbritas con intercalaciones de brechas (Charrier y Munizaga, 1979). Thiele y otros (1991), asocian el origen de esta Formación, a una acumulación en un graben volcano-tectónico, generado por el colapso de calderas, apoyándose en el hecho de la existencia de fallas normales que delimitan esta Formación, el gran volumen de magma ácido extruido y un gradiente paleotermal alto. Charrier (1983), realiza dataciones radiométricas K/Ar que indican edades de 4,13 – 14,3 Ma. Está dispuesta con pliegues suaves a subhorizontales (Charrier, 1983), en discordancia angular sobre la Formación Coya - Machalí (Klöhn 1960; Charrier, 1973; Thiele y otros, 1991), en algunos sectores subyace discordantemente a la Formación Colón-Coya y otras partes de su techo coincide con la actual superficie de erosión. Esta Formación corresponde a la roca madre que aloja al yacimiento El Teniente.

Formación Colón-Coya (Plioceno – Pleistoceno): Depósitos laháricos reconocidos inicialmente por Enrione (1972) los cuales fueron definidos como formación por Gómez (2001). Esta formación aflora en el sector SW del yacimiento El Teniente y corresponde a un conjunto de lahares insertos en una matriz arcillo-cinerítica y de forma local posee intercalaciones con niveles de ceniza, coladas andesíticas y gravas fluviales (Gómez, 2001). Sobreyace discordantemente a las formaciones Farellones y Coya-Machalí y su techo corresponde a la superficie de erosión actual. La edad fue designada a partir de dataciones radiométricas K/Ar en lavas, las cuales otorgan una edad Plioceno-Pleistoceno (2,3 – 1,3 Ma) para esta formación (Charrier y Munizaga, 1979; Cuadra, 1986).

Depósitos no consolidados (Cuaternario): Sedimentos depositados por los sistemas de drenaje del área, los cuales son de tipo fluviales, lacustres, glacio-fluviales y en menor medida asociados a eventos aluviales (Charrier, 1983).

2.1.2. ROCAS INTRUSIVAS

Los intrusivos que afloran en la región presentan escasa extensión superficial, están alineados aproximadamente con orientación NS y se relacionan a las fases finales del magmatismo Cenozoico asociado al ciclo tectónico andino. Estas rocas tienen carácter plutónico e hipabisales y se desarrollan como stocks, batolitos, filones, diques y apófisis (Charrier, 1981), las cuales intruyen principalmente a las formaciones Coya-Machalí y Farellones (Skewes y otros, 2002).

Presentan variadas composiciones, distinguiéndose entre ellas granodioritas de hornblenda y biotita, pórfidos dioríticos-andesíticos, monzonitas, monzodioritas y pórfidos dacíticos. Existen al menos cinco franjas de intrusivos agrupados en complejos ígneos del Oligoceno Superior al Mioceno Superior con edades entre 34,3 y 5,59 Ma (Falcón y Rivera, 1998). Debido a su orientación y relaciones de corte, evidencian un control tectónico del emplazamiento y dado los contactos con las rocas de caja, se le asigna una edad relativa posterior a la Formación Farellones (Stewart y Araya, 1972). En base a las dataciones radiométricas Ar/Ar, Kurtz y otros (1997) agrupan los intrusivos del área en tres unidades (Figura 2.2.):

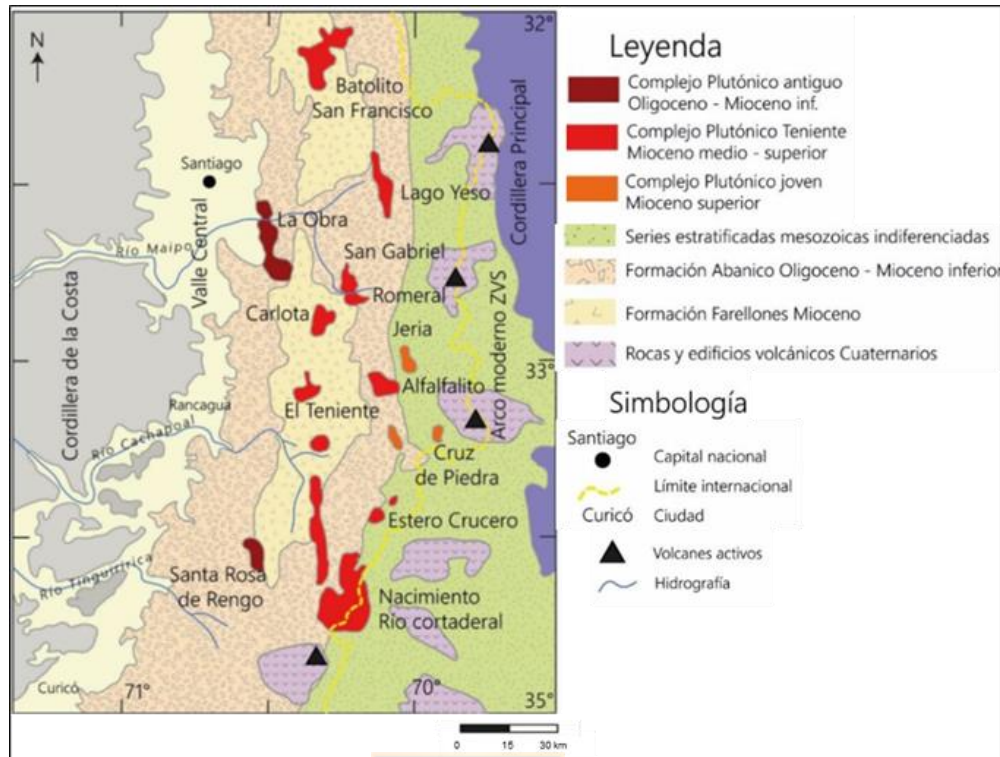


Figura 2.2. Grupos de plutones Neógenos según Kurtz y otros (1997), tomado de Schulz (2020).

- **Complejo Plutónico Antiguo:** Datado en $21,6 \pm 4,9$ y $16,2 \pm 1,2$ Ma.
- **Complejo Plutónico El Teniente:** Este plutón se subdivide en dos grupos, el primero de 12 Ma ($12,4 \pm 2,5$ y $11,3 \pm 0,3$ Ma) y el segundo de 8 Ma ($8,8 \pm 0,1$ y $7,7 \pm 0,1$ Ma) (Mioceno Medio-Mioceno Superior).
- **Complejo Plutónico Joven:** Sus edades fluctúan entre los $6,6 \pm 0,1$ y los $5,5 \pm 0,2$ Ma (Mioceno Superior).

La actividad magmática de la zona es desarrollada entre el Oligoceno Superior al Mioceno Superior, lo cual coincide con los rangos de las formaciones Abanico y Farellones (Kurtz y otros, 1997; Falcón y Rivera, 1998).

2.1.3. ESTRUCTURAS PRINCIPALES

La zona de Chile Central comprendida entre los 33° y 39° S, está controlada por estructuras regionales de orientación NW-SE y NNW-SS, generadas debido a eventos tectónicos y magmáticos

acontecidos durante el Paleozoico y Mesozoico (Godoy, 1993). Estas estructuras delimitan los segmentos tectónicos que se ubican de manera oblicua a la actual cordillera y son reactivadas frecuentemente durante el Mesozoico-Cenozoico (Rivera y Cembrano, 2000), por otro lado, los movimientos laterales producidos por dichas estructuras pueden explicar la distribución en franjas de intrusivos y centros volcánicos miocenos (Falcón y Rivera, 1998). El control regional estructural habría sido controlado por una zona de transcurrancia sinistral N50°W, generando fracturas sintéticas sinestrales (tipo R) con orientación N60°W y antitéticas dextrales (tipo R') N50°E, en un sistema Riedel (Falcón y Rivera, 1998), como se muestra en la Figura 2.3.

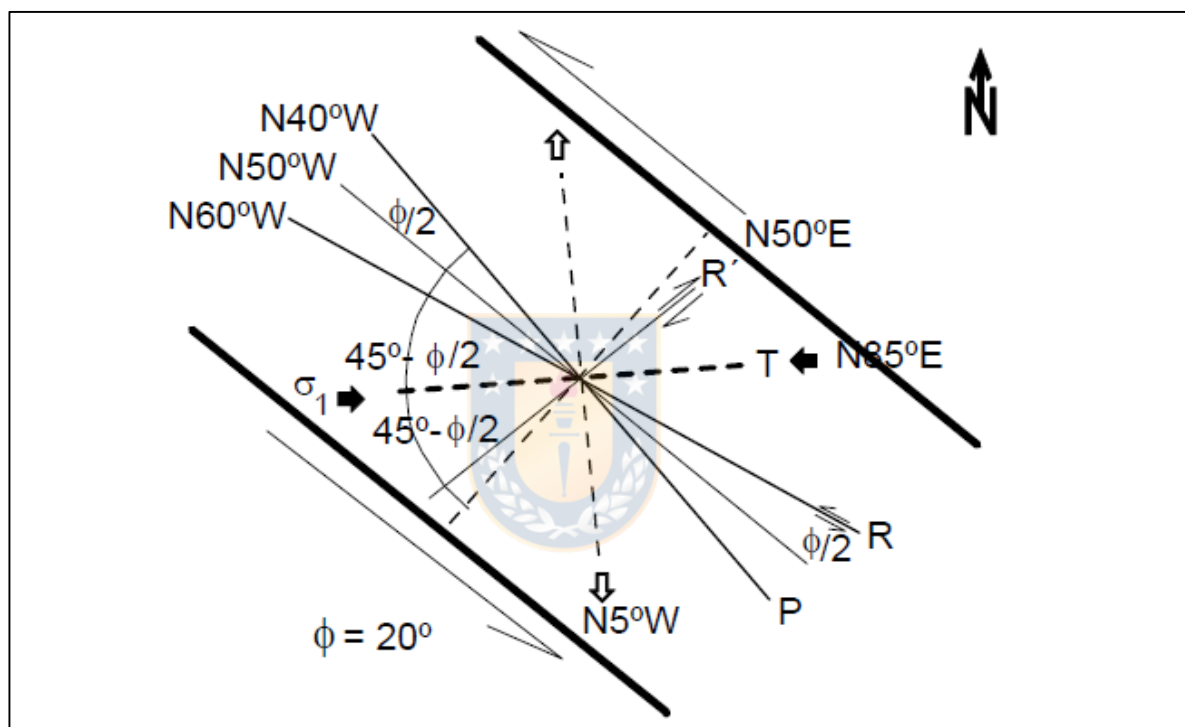


Figura 2.3. Modelo de estructuras tipo Riedel para una zona de transcurrancia sinistral de rumbo N50°W. Modificado de Falcón y Rivera (1998) en Rojas (2003).

Se desarrollan siete sistemas de fallas de orientación N30°W (Rivera y Falcón, 2000), reconocidas en la Cordillera de la Costa y la Cordillera de Los Andes. Hacia la zona de la Depresión Intermedia, se pierde la traza de las estructuras debido al relleno sedimentario moderno. Aledaño al yacimiento El Teniente, se aprecia en el norte la zona de falla Piuquencillo, hacia el centro el sistema de falla El Azufre y al sur la zona de falla Juanita (Rivera y Cembrano, 2000), las cuales truncan los ejes de plegamiento de la Formación Farellones. Rivera y Falcón (2000) describen la cuenca El Teniente como una depresión volcano-tectónica acotada al norte por la falla Piuquencillo y al sur por el lineamiento Tinguiririca-Navidad, con un largo que supera los 150 km en dirección NW-SE

y con aproximadamente 100 km de ancho.

2.2. MARCO GEOLÓGICO DISTRITAL

El Teniente es considerado uno de los depósitos tipo pórfido cuprífero más grandes del mundo, con recursos estimados de 75 Mt (Skewes y otros, 2002), con dimensiones que alcanzan los 2.000.000 m² de superficie y con una extensión vertical que supera los 1.800 m desde la superficie. Este pórfido contiene una de las mayores concentraciones de cobre en la corteza terrestre (Sillitoe y Perelló, 2005), siendo éste el mineral que se explota principalmente y como subproducto el molibdeno. Ambos se presentan como sulfuros hipógenos, principalmente en calcopirita, bornita y molibdenita. Para la zona de enriquecimiento secundario, el mineral característico corresponde a calcosina (Cuadra, 1986).

El yacimiento está formado por rocas de la Formación Farellones, las cuales se encuentran localmente intruidas por rocas ígneas de composición intermedia (Kay y otros, 1999), también por rocas del Complejo Máfico El Teniente (CMET) y posteriormente por cuerpos félsicos menores y brechas hidrotermales (Camus, 1975; Cuadra, 1986).

2.2.1. LITOLOGÍA

2.2.1.1. Complejo Máfico El Teniente

El Complejo Máfico El Teniente (CMET), antiguamente denominadas Andesitas de la mina, corresponde a rocas oscuras (Mioceno Superior), que intruyen a la Formación Farellones en forma de lacolito > 50 km³ con un espesor > 2.5 km entre los 15.2 y 7.5 Ma (Munizaga y otros, 2002; Charrier y otros, 2002; Skewes y otros, 2002, 2005). Skewes y otros, 2002 indican que está constituido por gabros, diabasas y pórfidos basáltico, sin embargo, Vry y otros (2010) determinan que las rocas constituyentes de este complejo, corresponden a en su mayoría a andesitas basálticas en composición, y algunas se extienden al campo de andesitas. Las rocas pertenecientes al CMET, son las que poseen una mayor distribución dentro del yacimiento (Figura 2.4.), alojando el 80% de la mineralización (Camus, 1975). La coloración característica de este complejo varía del gris pardo a negro, debido a la intensa alteración potásica que la afecta y consecuencia de ella, el mineral predominante es la biotita (Villalobos, 1975) y en cantidades menores anhidrita, cuarzo, clorita, sericita, actinolita, y turmalina (Skewes y otros, 2002). También es afectado distalmente por

alteración propilitica con reemplazo de hornblenda y augita por clorita, y fenocristales de plagioclasa por epidota; y por encima del nivel de mina Teniente-8 se observa una fuerte alteración sericitica (Vry y otros, 2010).

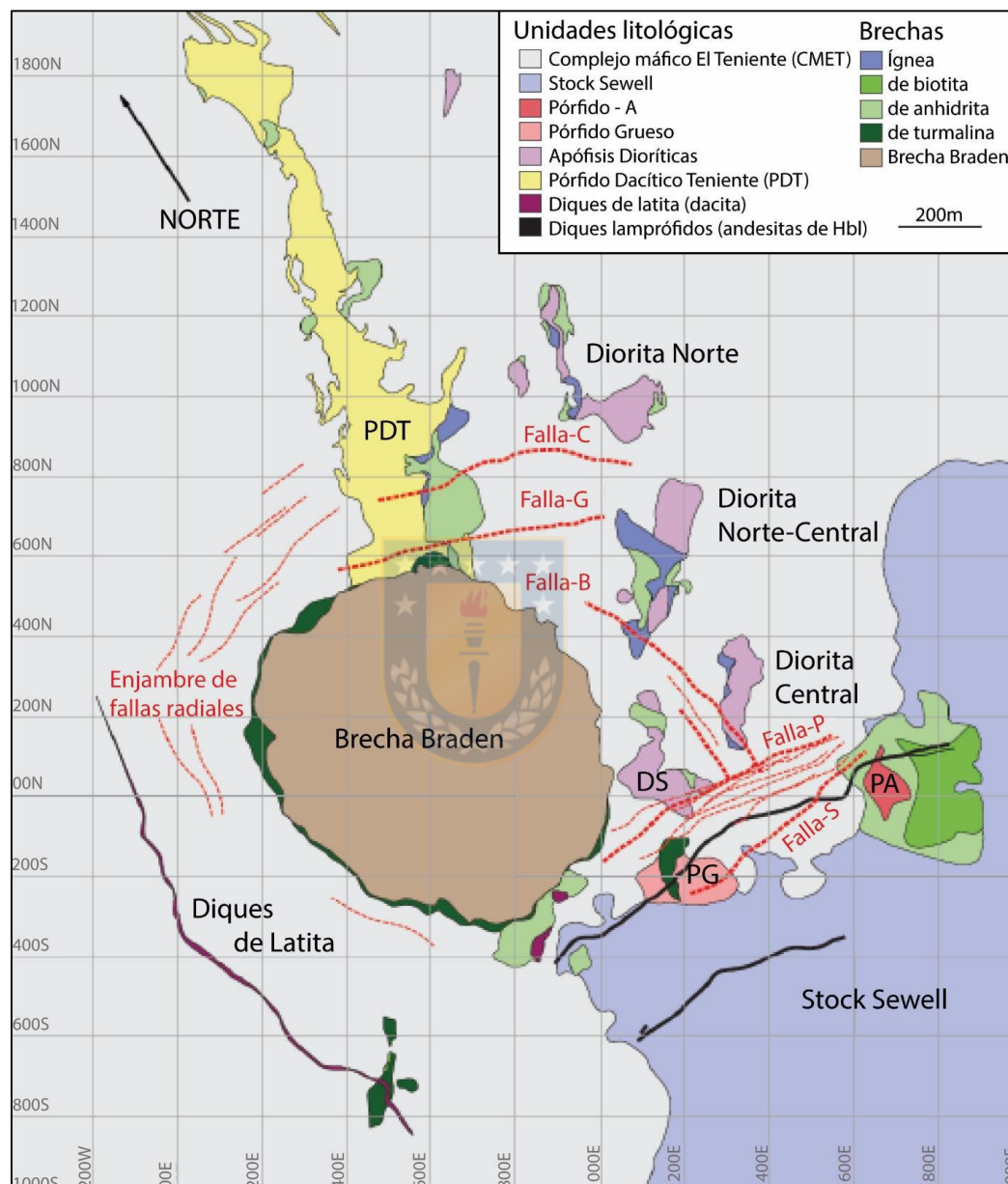


Figura 2.4. Unidades litológicas de El Teniente a una cota de 2165 m s.n.m. Las líneas de color rojo y segmentadas son fallas nombradas según la clasificación otorgada por la división El Teniente de CODELCO. Tomado de Schulz, 2020.

2.2.1.2. Intrusiones félsicas a intermedias

Conjunto de cuerpos intrusivos subverticales de edad Mioceno a Plioceno con diversas formas de stocks, filones, apófisis, pórfidos y diques. Dichas rocas presentan afinidad calcoalcalina y contenido de SiO₂ mayores al 56% (Rabbia y otros, 2000).

Diorita de cuarzo Sewell

Intrusivo félsico-intermedio más antiguo en la mina El Teniente (Maksaev y otros, 2004), localizado al sureste del depósito (Figura 2.4.) intruyendo al Complejo Máfico El Teniente. Está asociado a la etapa de premineralización (Lindgren y Bastin, 1922; Howell y Molloy, 1960; Maksaev y otros, 2004; Cannell y otros, 2005).

Desarrolla una variación textural diferenciándose una porción interna, con textura equigranular fanerítica y una porción externa porfídica. La parte interna está constituida por andesina, oligoclasa, anfíboles alterados, biotita, cuarzo y feldespato potásico menor (Vry y otros, 2010), mientras que la porción externa contiene fenocristales de plagioclasas, biotita y relictos de anfíboles en una matriz de cuarzo, plagioclasas y feldespato potásico primario (Skewes y otros, 2002). Este intrusivo presenta una alteración sericítica en niveles superiores, hacia niveles más profundos una alteración menor de biotita y de manera exclusiva, una alteración sódica-cálcica intensa e irregular de magnetita y actinolita (Vry y otros, 2010). Las rocas exhiben una composición intermedia a ácida con firma calcoalcalina de medio K, con enriquecimiento limitado de K debido a la falta de alteración potásica en esta unidad (Vry y otros, 2010).

Este intrusivo se emplazó entre los 6.46 ± 0.11 y 6.15 ± 0.08 Ma, edades determinadas mediante dataciones U – Pb en circones por Maksaev y otros (2004).

Pórfido A

Este cuerpo se conoce también como pórfido gris (Cannell, 2004; Cannell y otros, 2005) y se ubica en el margen occidental de la Diorita de cuarzo Sewell en su contacto con el Complejo Máfico El Teniente (Figura 2.4.).

Es una brecha ígnea matriz soportada, con clastos del Complejo Máfico El Teniente y de la Diorita Sewell (Cannell y otros, 2005; Stern y otros, 2010). La matriz está alterada a biotita, feldespato

potásico, andesina-oligoclasa, anhidrita, cuarzo y sulfuros (Cannell, 2004; Vry y otros, 2010), de composición andesítica, con enriquecimiento en K_2O debido a la intensa alteración potásica asociada a mineralización de alta ley (Vry y otros, 2010). Esta unidad sufre una pérdida de sílice durante la alteración, relacionada con el reemplazo de anhidrita y/o sulfuros.

Maksaev y otros (2004), indican una distribución bimodal para esta unidad, debido a dos peaks entregados por las dataciones U – Pb en circones, arrojando edades entre $6,46 \pm 0,11$ Ma y $5,67 \pm 0,19$ Ma, la primera de ellas representa el valor medio de los clastos polimícticos de brecha y la más joven a la matriz de ésta. Spencer y otros (2015), realizan una reinterpretación de las dataciones U – Pb en circones e indican que la cristalización de este intrusivo debió ocurrir entre 6.0 y 5.7 Ma, coincidiendo con Maksaev y otros (2004), siguiendo el emplazamiento de la Diorita de cuarzo Sewell.

Apófisis dioríticas

Corresponden a cuatro cuerpos porfídicos de poco volumen con forma de tubería, también denominados chimeneas de dacita (Cannell y otros, 2005), emplazados al este de la Brecha Braden y al noreste de la Diorita de cuarzo Sewell (Figura 2.4.), intruyendo al Complejo Máfico El Teniente. Se denominan Diorita Norte, Diorita Norte-Central, Diorita Central y Diorita Sur.

Se caracterizan por tener una textura pórfidica, constituidos por fenocristales mayoritariamente de plagioclasas (30 – 50%), en menor medida de biotita y anfíboles en una matriz aplítica de cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa (Cannell, 2004; Vry y otros, 2010). Cannell (2004) describe alteraciones de clorita, sericita, carbonatos y cuarzo, asociadas a los fenocristales. Las intrusiones tienen una composición dacítica, sugerida por los datos de los elementos inmóviles analizados en Vry y otros (2010) y muestran un enriquecimiento de K similar al Pórfido A, relacionada con la alteración potásica asociada a mineralización de alta ley (Vry y otros, 2010).

Maksaev y otros (2004), plantean una sincronidad en el emplazamiento de estas 4 apófisis, basada en dataciones U – Pb en circones, otorgando una edad de 6.28 ± 0.16 a 5.5 ± 0.24 Ma para la Diorita Central y de 6.11 ± 0.13 a 5.48 ± 0.19 Ma para la Diorita Norte. En contraste, Spencer y otros (2015), sugieren para la Diorita Central y Diorita Norte, una edad de emplazamiento 5.6 a 5.3 Ma.

Pórvido Grueso

Cuerpo intrusivo descrito por Vry y otros (2010), ubicado al sur del depósito a lo largo del margen de la Diorita de cuarzo Sewell (Figura 2.4.) y el Complejo Máfico El Teniente.

Tiene textura porfídica, con fenocristales de albita-oligoclasa, biotita y ojos de cuarzo, en una matriz aplítica de feldespato y cuarzo. En comparación a los demás intrusivos félsicos, a pesar de estar mineralizada no muestra una alteración tan intensa, ya que se encuentra relativamente fresco. Posee un carácter más sódico y muestra firmas mineralógicas y geoquímicas similares a las Apófisis dioríticas, lo que sugiere un origen comparable (Vry y otros, 2010). Está asociada a brechas de turmalina. No se han reportado dataciones que indiquen la edad de emplazamiento de este pórfido.

Pórvido Dacítico El Teniente

El Pórvido Dacítico El Teniente es la intrusión principal final asociada con la mineralización en El Teniente. Se extiende 1.5 km al norte de la Brecha Braden (Figura 2.4.), con un ancho aproximado de 200 m siguiendo una tendencia NS.

Tiene textura porfídica con fenocristales de oligoclasa-andesina, biotita, anfíboles y ocasionales ojos de cuarzo, en una matriz de cuarzo, albita, feldespato potásico y biotita (Skewes y otros, 2002; Maksaev y otros, 2004). Se formó a partir de múltiples fases intrusivas basadas en sus variaciones texturales y venas truncadas por contactos ígneos (Vry y otros, 2010). Estas fases corresponden a la fase euhedral ubicada en las partes más septentrionales del depósito y desarrollada a lo largo del borde oriental del intrusivo, y la fase subhedral en el sector sur de la intrusión. La fase euhedral se caracteriza por contener fenocristales de plagioclasa euhedral en una matriz aplítica de grano fino, mientras que la fase subhedral tiene fenocristales de plagioclasas con bordes reabsorbidos en una masa de grano mas grueso (Duarte, 2000; Cannell y otros, 2005 en Vry y otros, 2010). La fase euhedral es más joven al contener xenolitos de la fase subhedral (Rojas, 2003). Este pórfido está afectado por una alteración potásica de feldespato potásico secundario en la matriz y con ausencia de biotita. Se clasifica composicionalmente como dacita, con elevados contenidos de K_2O y SiO_2 (Vry y otros, 2010) debido a la alteración potásica y alteración cuarzo-sericítica generalizada en niveles superiores de la mina a lo largo de los contactos intrusivos (Skewes y otros, 2002).

Spencer y otros (2015), basándose en la evidencia petrológica y la extensión de edades U-Pb en circones y Re-Os en molibdenita asociadas con el Pórfido Dacítico El Teniente, interpretan una prolongada historia de cristalización para esta unidad, ocurrida como múltiples pulsos intrusión-mineralización entre los 5.1 y 4.4 Ma. Este rango de edad es más joven que la edad promedio $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{Pb}$ de 5.28 ± 0.10 Ma reportada por Makshev y otros (2004), que posiblemente incorporaron núcleos de circones más antiguos.

Diques de latita

Diques de forma anular y textura porfídica que rodean concéntricamente a la Brecha Braden y también se presentan como diques menores con tendencia noreste (Figura 2.4.).

Constituidos por fenocristales de albita principalmente, biotita y anfíboles alterados en una matriz aplítica de cuarzo y feldespato (Skewes y otros, 2002; Cannell y otros, 2005). Los cristales de albita presentan alteración a sericita (Vry y otros, 2010). Los datos inmóviles indican composiciones dacíticas y algunas muestras están enriquecidas en K_2O , reflejando la sericitización observada (Vry y otros, 2010).

La edad asignada para estos diques está comprendida entre 4.6 y 4.4 Ma (Spencer y otros, 2015).

Diques de lamprófidos

Estos diques postmineralización, conocidos como lamprófidos (Skewes y otros, 2002) son las intrusiones más jóvenes en El Teniente y se emplazan al sur de la Brecha Braden (Figura 2.4.). Son cuerpos tabulares delgados con tendencia NE que cortan todas las demás intrusiones.

No tienen alteración hidrotermal asociada y representan un retorno a un magmatismo más máfico, posterior a la mineralización (Vry y otros, 2010). Tienen una textura porfídica y están compuestos por fenocristales de anfíbol y bytownita en una matriz de grano fino de plagioclasa, anfíbol, óxidos de hierro y vidrio (Skewes y otros, 2002). La clasificación más adecuada de acuerdo a su contenido de sílice y presencia de fenocristales de plagioclasa, corresponde a andesita.

La edad determinada mediante dataciones de K/Ar es de 3,8 a 2,9 Ma (Cuadra, 1986; Godoy, 1993).

2.2.1.3. Brechas

Arredondo (1994) reconoció diversos cuerpos de brechas con variadas composiciones en la mina El Teniente. Estas se clasifican de acuerdo al mineral que predomina en la matriz (Skewes y otros, 2002), las de mayor relevancia son las brechas ígneas, de biotita, de anhidrita, de turmalina y de harina de roca. Otros tipos de brechas localizadas y relativamente menores observadas dentro del depósito y a escala distrital incluyen brechas de yeso, de magnetita y de actinolita (Skewes y otros, 2002; Seguel y otros, 2006). Estas brechas magmático-hidrotermales mineralizadoras están asociadas a las intrusiones félsicas de El Teniente.

Brechas ígneas

Estas brechas se asocian al Pórfido A, márgenes del Pórfido Dacítico El Teniente y a las apófisis dioríticas Diorita Norte, Diorita Norte -Central y Diorita Central (Skewes y otros, 2002; Cannell y otros, 2005; Vry y otros, 2010). Son polimícticas, con una matriz ígnea alterada, compuesta de biotita, cuarzo, feldespatos, anhidrita, calcopirita y óxidos de hierro, con una textura holocristalina, equigranular (Skewes y otros, 2002). Las leyes de cobre son comúnmente altas (Vry y otros, 2010).

Brechas de biotita

Asociadas en profundidad al Pórfido A (Seguel y otros, 2006), a los márgenes del Pórfido Dacítico El Teniente y a varias de las apófisis dioríticas (Cannell y otros, 2005). Estas brechas consisten en fragmentos de los pórfidos y del Complejo Máfico El Teniente cementados con biotita gruesa y cuarzo intersticial (Cannell y otros, 2007; Vry y otros, 2010).

Brechas de anhidrita

Ocurren en los márgenes del Pórfido A, Pórfido Dacítico El Teniente y en las apófisis dioríticas (Figura 2.4.). Son brechas polimícticas cementadas por anhidrita hidrotermal y menor cantidad de biotita, turmalina, cuarzo, yeso, apatita, calcopirita, pirita, bornita y rutilo menor (Skewes y otros, 2002; Cannell, 2004). Son asociables a vetas de anhidrita, cuarzo, biotita, feldespato y están bien mineralizadas (Skewes y otros 2002, Cannell y otros, 2007). Cannell y otros (2007) sugirieron una misma temporalidad para el Pórfido Dacítico El Teniente y las brechas de anhidrita adyacentes a esta intrusión basándose en relaciones de corte.

Brechas de turmalina

Skewes y otros (2002), las describen como brechas mono o polimícticas, con proporciones variables de anhidrita, cuarzo, calcopirita, bornita, pirita y pueden estar mineralizadas o estériles. Los clastos que las componen suelen estar sericitizados. Skewes y otros (2002) identificaron dos tipos distintos de brechas de turmalina: brechas de turmalina en complejos junto con brechas de biotita y anhidrita, en forma de rompecabezas asociadas con el Pórfido A y descritas como una "campana de brecha de turmalina" por Camus (1975); y la brecha marginal de turmalina asociada a la Brecha Braden (Figura 2.4.). La brecha marginal de turmalina es polimíctica, rica en turmalina, clastosoportada, rica en sulfatos, sulfuros y sulfosales (Skewes y otros, 2002). Fueron formadas en las últimas etapas de la evolución del depósito, con leyes de Mo mayores a 0.35% en niveles superficiales alrededor de la Brecha Braden, mientras que en niveles profundos son empobrecidas en Mo (Spencer y otros, 2015).

Brecha Braden

Corresponde a una chimenea volcánica originada por la expulsión de gases que fragmentan la roca de caja, formando en una megaestructura con forma de cono invertido en el centro del yacimiento El Teniente, con un diámetro aproximado de 1.200 m que disminuye a 600 m en profundidades cercanas a los 1.800 m (Cuadra, 1986).

Las brechas tienen carácter polimíctico, mal seleccionadas y matriz soportadas, con clastos que incluyen dioritas, dacitas y otros fragmentos de rocas en una matriz tobácea muy alterada (Sillitoe, 1985 en Maksaev y otros, 2004). Comprende dos facies principales: una brecha subeconómica central, la Brecha Braden, y la brecha mineralizada de turmalina marginal. Se desarrolló tarde en la historia de El Teniente y parece haber terminado la mineralización en el depósito (Vry y otros, 2010).

La edad estimada por Cuadra (1986) es de 4,7 a 4,5 Ma. Spencer y otros (2015), señalan que existe una fuerte asociación de las fallas con halo rico en Mo rodeando la Brecha Braden, que tuvieron un rol importante en la focalización de fluidos mineralizadores tardíos de Mo, en las partes someras y establecieron que este proceso se desarrolló en un período entre 4.698 ± 0.040 y 4.584 ± 0.020 Ma.

2.2.2. ALTERACIÓN Y MINERALIZACIÓN

Las alteraciones y mineralización hipógena de El Teniente, son resultado de una serie de pulsos localizados de actividad magmática-hidrotermal que siguieron caminos de evolución bastante similares (Vry y otros, 2010). Estos pulsos están separados por diferentes intervalos de hasta 300.000 años (Spencer y otros, 2015) y cada cuerpo intrusivo se encuentra vinculado genéticamente al desarrollo de brechas magmático-hidrotermales en la parte superior del intrusivo, durante su emplazamiento. La particularidad de este sistema pórfido Cu-Mo, es que el Complejo Máfico El Teniente proporcionó una trampa física eficiente en términos de fracturas durante las intrusiones de complejos de brecha magmático-hidrotermales y como una trampa química¹ para la depositación de sulfuros (Vry y otros, 2010). La mineralización ocurrió en pulsos durante y posteriormente a los emplazamientos de cada una de las intrusiones félsicas-intermedias principales: Pórfido A, apófisis dioríticas y Pórfido Dacítico El Teniente, este último durante varias etapas de emplazamiento y cristalización (Vry y otros, 2010; Spencer y otros, 2015).

Codelco (2003) y Cannell y otros (2005), definieron diferentes tipos de vetillas asociándolas a las etapas de alteración y mineralización establecidas. Vry y otros (2010) realizan una actualización de la clasificación de vetillas (Tabla 2.2.) y su correlación con las brechas magmático-hidrotermales e intrusivos, agrupándolas en las siguientes etapas: (1) **Etapas de Premineralización** con vetillas de biotita y/o feldespato potásico $\pm$ cuarzo – anhidrita – albita – magnetita – actinolita – epidota que se formaron antes del emplazamiento de intrusiones mineralizadas y brechas; (2) **Etapas de Mineralización Principal** con vetillas que gradan desde cuarzo – anhidrita $\pm$ halos de alteración potásica dominada por ganga, a vetillas dominadas por sulfuros con halos de alteración fílica; y (3) **Etapas de Mineralización tardía** con venas que contienen turmalina y sulfosales.

Las edades de mineralización determinadas por Cannell (2004) y Makshev y otros (2004) indican un período de 1.9 Ma. Makshev y otros (2004) sugirieron que hubo cinco episodios distintos de mineralización a 6.30 ± 0.03 , 5.60 ± 0.02 , 5.01 a 4.96 , 4.89 ± 0.08 a 4.78 ± 0.03 y 4.42 ± 0.02 Ma. Posteriormente Klemm y otros (2007), establecen que la duración total de la formación de mineral

¹ Trampa química: Referente a la composición máfica (excepcionalmente rica en Fe) de la roca de caja con la cual interactúan los fluidos hidrotermales. Estos fluidos se reducen con dicha interacción y culmina con la precipitación a gran escala de sulfuros de cobre. De esta forma, el CMET constituye una trampa química albergando el 80% de la mineralización en el yacimiento El Teniente (Richards, 2013).

de mena en El Teniente duró aproximadamente 0.9 Ma de 5.28 ± 0.10 (intrusión Pórfido Dacítico El Teniente) a $4.37 \pm 0.12 \text{ Ma}$. El rol de la distribución de menas está controlado principalmente por el Pórfido A, apófisis dioríticas y el Pórfido Dacítico El Teniente con edades otorgadas de 6.0 a 5.7 Ma para el Pórfido A, Diorita Central y Norte emplazadas entre 5.6 a 5.3 Ma y el Pórfido Dacítico El Teniente con múltiples pulsos de intrusión-mineralización en un periodo de 5.1 a 4.4 Ma (Spencer y otros, 2015). El sitio de magmatismo tuvo una progresión hacia el norte, durante los 1.6 Ma de vida total del sistema de mineralización (Spencer y otros, 2015).

Tabla 2.2. Clasificación de vetillas y división de etapas de alteración: Premineralización (rojo), Mineralización Principal (amarillo) y Mineralización Tardía (azul). Modificada de Vry y otros (2010).

Vetilla	Mineralogía de vetilla	Halos de alteración
1	bt-act $\pm$ (chl-cpy)	bt
2	mag $\pm$ qz-anh-(cpy-py)	Halo original no preservado
3	bt-qz $\pm$ anh-(chl-cpy-py-mo)	qz-plg
4a	qz-feldK $\pm$ anh-(ap-bt)	bt
4b	feldK-ep-anh-chl $\pm$ qz	ep local
5	anh-qz $\pm$ cpy-py-(bo-mo)	De bt en CMET/ feldK o sin halo en félsicas
6a	qz-anh-feldK $\pm$ mo-bo-py	feldK en félsicas
6b	qz-cpy-anh-feldK $\pm$ mo-bo-py	feldK en félsicas
7a	mo $\pm$ (qz-anh)	Sin halo
7b	cpy $\pm$ qz-anh	Sin halo
8	cpy-py-qz-anh-mo	ser-chl-qz
9	turm-cb-anh $\pm$ cpy-py-bo-mo	ser-chl-qz
10	cb-anh-gyp $\pm$ ten-cpy-py-bo-mo	ser-chl-qz

Abreviaturas: bt: biotita, act: actinolita, chl: clorita, cpy: calcopirita, mag: magnetita, qz: cuarzo, anh: anhidrita, py: pirita, mo: molibdenita, feldK: feldespato potásico, ap: apatito, ep: epidota, bo: bornita, turm: turmalina, cb: carbonato, gyp: yeso, ten: tenantita, plg: plagioclasa, ser: sericita.

A continuación, se exponen las distintas fases de mineralización y alteración establecidas por Vry y otros (2010) para la mineralización hipógena y se suma una última etapa de mineralización supérgena.

Etapas de Premineralización

Representa la alteración temprana y veteado previo a la depositación de cantidades significativas de sulfuros de Cu-Mo y las vetillas atribuidas a esta etapa son las de tipo 1, 2, 3, 4a y 4b. Las vetillas tempranas (tipo 1 y 2) contienen sulfuros menores de Cu-Mo, atribuidos a la sobreimpresión de vetillas durante las etapas posteriores (Vry y otros, 2010). Las vetillas de esta etapa son abundantes dentro del Complejo Máfico El Teniente, Diorita de cuarzo Sewell y en menor grado en el Pórfido A, su presencia es rara en las apófisis dioríticas y el Pórfido Dacítico El Teniente (Spencer y otros, 2015). Se caracteriza por una alteración pervasiva y extensa de magnetita que se ha destruido y sobreimprimido por eventos posteriores de veteado y alteración, conservándose solo en niveles más profundos dentro de la mina o como parches residuales dentro del Complejo Máfico El Teniente (Cannell y otros, 2005 en Vry y otros, 2010).

Etapas de Mineralización Principal

Vry y otros (2010) combinan la etapa magmática tardía e hidrotermal principal definidas anteriormente (Villalobos, 1975; Cuadra, 1986; Cannell y otros, 2005). Ocurren a lo largo de todo el Complejo Máfico El Teniente, como también dentro de las intrusiones félsicas- intermedias (Spencer y otros, 2015). Las vetillas de esta etapa son las de tipo 5, 6a, 6b, 7a, 7b y 8. Esta etapa se caracteriza por desarrollar vetillas de mayor grosor y de bordes rectos, con tipos tempranos dominados por anhidrita-cuarzo que más tarde pueden clasificarse en los tipos dominados por sulfuros (Vry y otros, 2010). Las vetillas en la primera parte de esta etapa generalmente carecen de halos de alteración (tipo 5), excepto cuando están sobreimpresas por vetillas posteriores. Esta es una marcada distinción con las vetillas de la etapa de Premineralización. Las vetillas tardías dentro de esta etapa marcan la transición a la alteración destructiva de feldespatos, con el desarrollo generalizado de la alteración de sericita-cuarzo-clorita (tipo 8). Esta alteración fílica es dominante en los niveles superiores de la mina (Vry y otros, 2010). Las vetillas tipo 6 corresponden al ~40% de todas las vetillas registradas y las de tipo 8 aproximadamente el 20% del total (Spencer y otros, 2015).

Etapas de Mineralización Tardía

La etapa de mineralización tardía se caracteriza por la precipitación de carbonatos y turmalina en

vetillas con la aparición de halos anchos de sericita-cuarzo-clorita (Vry y otros, 2010). Su mineralogía puede variar mucho entre ejemplos individuales e incluso a lo largo de una sola vetilla. Estas vetillas se generaron inmediatamente seguidas de la liberación de volátiles que formó la Brecha Braden (Spencer y otros, 2015). Las de tipo 9 se caracterizan por la presencia de abundante turmalina y se encuentran en todo el depósito cortando los cuerpos intrusivos (Spencer y otros, 2015). En las de tipo 10, predomina anhidrita, carbonatos y yeso, desarrollándose cerca de las fallas concéntricas NW rodeando a la Brecha Braden. Aunque las vetillas de tipo 10 abarcan menos del 4% del total de vetillas registradas, su abundancia revela una fuerte relación positiva con las leyes de Mo en niveles someros (Spencer y otros, 2015). La Brecha Braden está asociada a las vetillas de esta etapa y las fallas que la rodean tuvieron un rol importante en la focalización de fluidos tardíos mineralizadores de Mo en partes someras, entre los 4.69 y 4.58 Ma (Spencer y otros, 2015).

Alteración supérgena

Debido a la acción de aguas meteóricas se genera una lixiviación de anhidrita y sulfuros primarios formando una zona de alteración supérgena (Skewes y otros, 2005). Está delimitada por la desaparición de la anhidrita y la aparición de calcosina (Camus, 1975), cercana a los 100 – 600 m bajo la superficie minada actual (Cuadra, 1986). Tiene una geometría elíptica de eje mayor NW, en un área de 15 km² en la parte alta del yacimiento (Ojeda y otros, 1980).

Los sulfuros de cobre originales han sido reemplazados por limonita y hematita en la zona lixiviada. Subyaciendo a esta zona existe un tramo de aproximadamente 80 m de espesor, con minerales oxidados como crisocola, malaquita, azurita, además de cuprita, cobre nativo y *cooper pitch* (Zuñiga, 1982; Cuadra, 1986; Arredondo, 1994). Debajo de este segmento, la mineralogía dominante es calcosina y covelina, sustituyendo a los minerales hipógenos de cobre (Skewes y otros, 2005).

3. PRESENTACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se analizaron 6 cortes, uno de ellos denominado E1 proveniente del sector productivo Esmeralda (sur) cota 2211 y el resto, F1, F2A, F2B, F2C y F3 del sector Reservas Norte cota 2120, que corresponden a zonas de desarrollo subterráneo de la mina El Teniente (Figura 1.1.).

En general, las muestras corresponden a rocas con alteración hidrotermal moderada a pervasiva, por lo tanto, con escasa mineralogía primaria. Destaca la alta presencia de vetillas rellenas con cuarzo, anhidrita y feldespatos potásico, alguna de ellas estériles y otras con depositación de minerales de mena. Los minerales de titanio presentes en cantidades subordinadas, son rutilo y titanita, sin embargo, este último mineral no fue posible reconocerlo en primera instancia (microscopía óptica) debido a su pequeño tamaño y bajo porcentaje, siendo identificado posteriormente mediante análisis de Qemscan y SEM, y corroborado por microsonda electrónica (EPMA).

A continuación, se muestra una tabla resumen con las distintas técnicas analíticas que se llevaron a cabo para cada corte (Tabla 3.1.).

Tabla 3.1. Nomenclatura de los cortes estudiados, tipo de análisis efectuado y presencia de titanita, calcita, cuarzo y rutilo en las muestras.

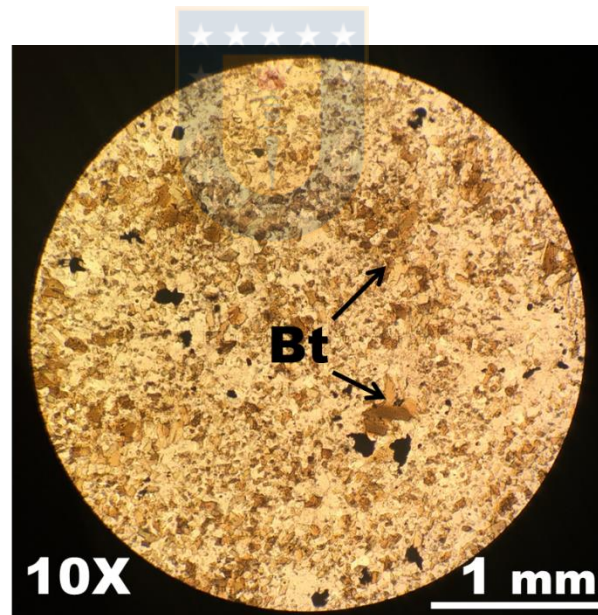
CORTES	TIPO DE ANÁLISIS					Presencia de mineral			
	Microscopio óptico	Qemscan	SEM	EPMA	LA – ICP – MS	Titanita	Carbonatos	Cuarzo	Rutilo
E1	✓	✓	✓	✗	✗	✓	✓	✓	✓
F1	✓	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✓	✓
F2A	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
F2B	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✓
F2C	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✓
F3	✓	✓	✗	✗	✗	✗	✓	✓	✓

Los métodos analíticos utilizados son descritos en el Anexo I, Métodos analíticos.

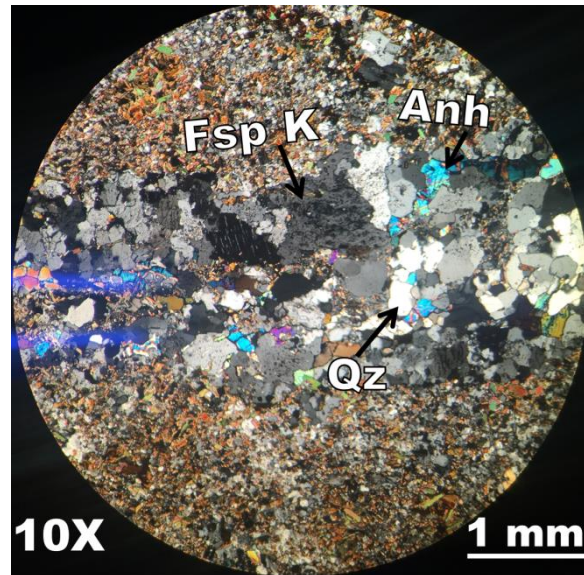
4. RESULTADOS

4.1. ANÁLISIS MICROSCOPIO ÓPTICO

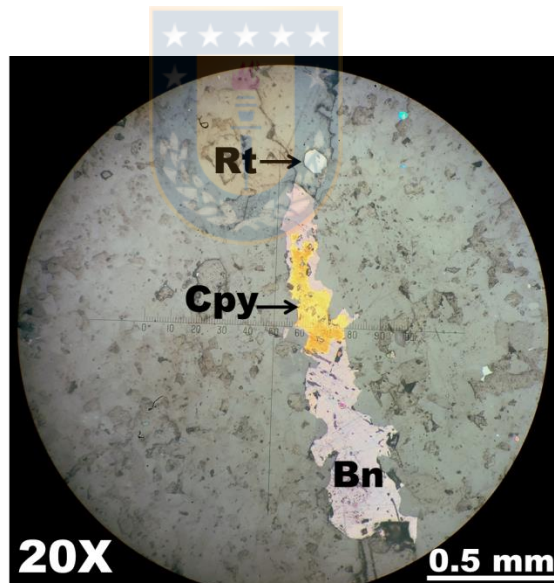
La muestra E1 presenta textura hipidiomórfica granular de grano fino y localmente (restringido a vetillas) grano grueso. La roca está afectada principalmente por una alteración potásica, dada por la asociación feldespato potásico y biotita secundaria (Fotomicrografía 4.1.). Otros minerales predominantes corresponden a cuarzo y plagioclasa, el primero se dispone en su mayoría formando puntos triples con textura de relleno de vetillas (Fotomicrografía 4.2.), junto a feldespato potásico y anhidrita en menor medida, mientras que la plagioclasa se encuentra diseminada en la roca. Respecto a la mineralización metálica de la roca, posee sulfuros como bornita y calcopirita, los cuales se encuentran rellenando vetillas y la bornita reemplazando a calcopirita (Fotomicrografía 4.3.). Otro mineral metálico presente es el rutilo, distribuido de manera diseminada en la roca, en asociación a biotita principalmente, y también en vetillas (Fotomicrografía 4.3.).



Fotomicrografía 4.1. Biotita (Bt) secundaria de alteración potásica, en Nicols Paralelos 10X, luz transmitida.



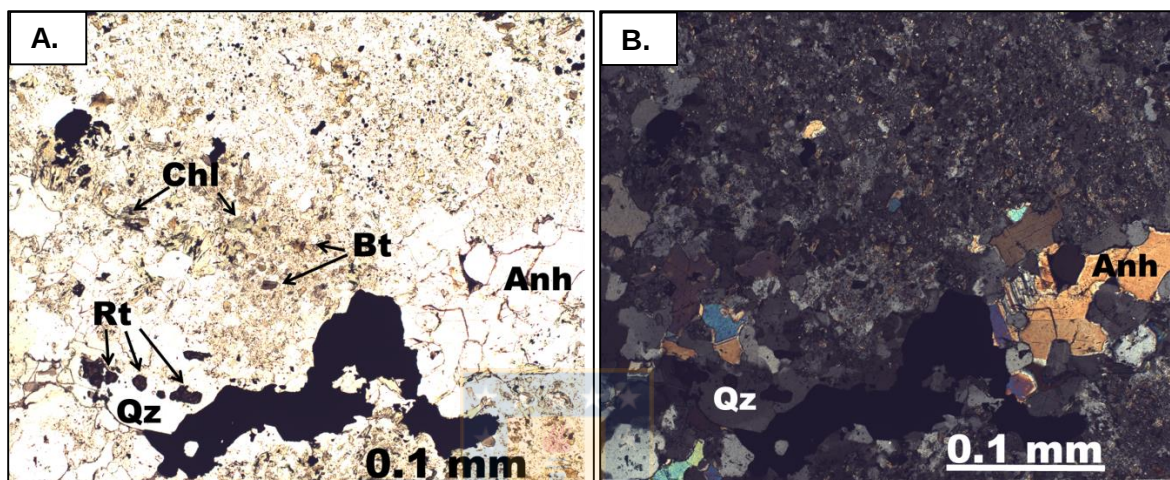
Fotomicrografía 4.2. Vetilla rellena de cuarzo (Qz), feldespato potásico (Fsp K) y anhidrita. Nícoles Cruzados 10X, luz transmitida.



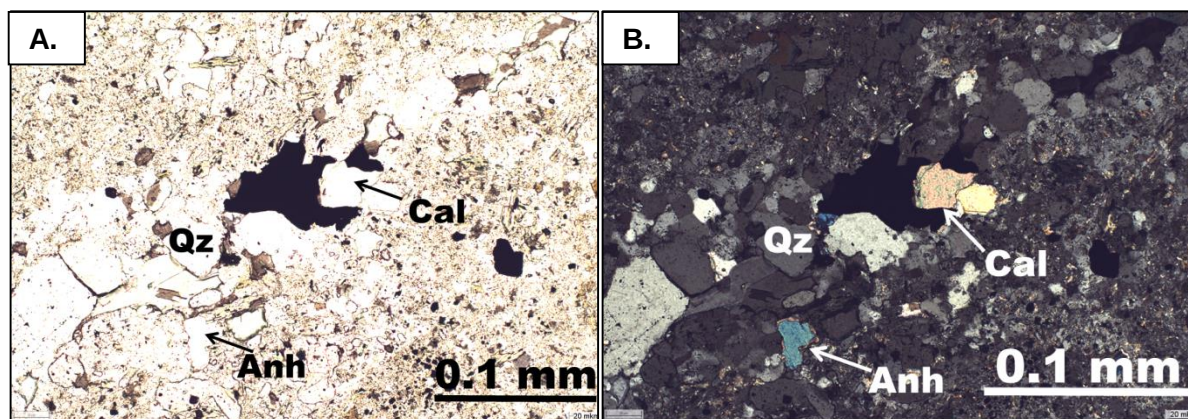
Fotomicrografía 4.3. Vetilla rellena de bornita (Bn) reemplazando a calcopirita (Cpy) y rutilo (Rt). Nícoles Paralelos 20X, luz reflejada.

F1 tiene una textura hipidiomórfica granular de grano fino, y en vetillas, de grano grueso. La alteración predominante es de tipo potásica debido al contenido de biotitas secundarias

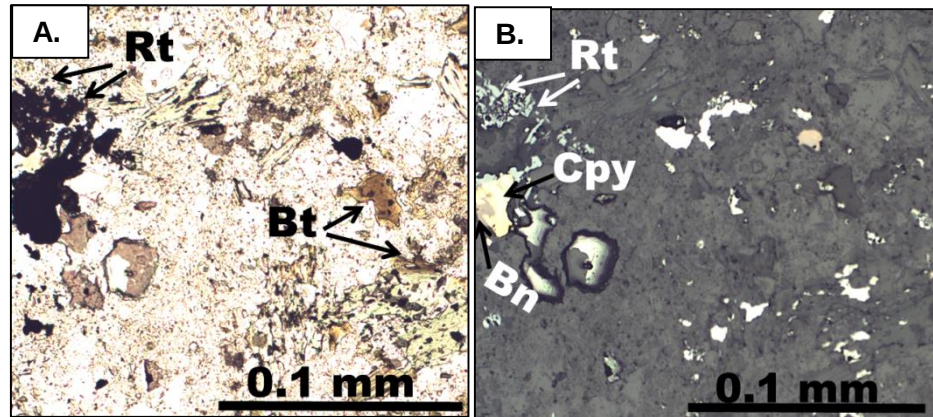
(Fotomicrografía 4.4.) y feldespato potásico. La roca está cortada por vetillas (Fotomicrografía 4.4. y 4.5.) rellenas de cuarzo secundario y subordinadamente anhidrita y sulfuros de cobre. Otros minerales de alteración presentes corresponden a cloritas (Fotomicrografía 4.4.) y sericita alterando a plagioclasas. La mineralogía metálica que presenta es en su mayoría rutilo, seguido de calcopirita y bornita (Fotomicrografía 4.6.). El rutilo está diseminado en la roca, mientras que, los sulfuros de cobre se encuentran asociados en textura de reemplazo (bornita reemplazando a calcopirita) casi siempre relleno de vetillas (Fotomicrografía 4.7.) y en ocasiones, diseminados en la roca.



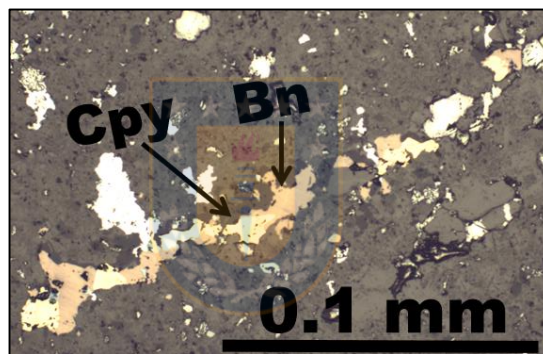
Fotomicrografía 4.4. Mineralogía de alteración: Biotita secundaria (Bt) de alteración potásica, clorita (Chl), rutilo (Rt), cuarzo secundario (Qz) y anhidrita (Anh). A. Fotomicrografía en Nicols Paralelos 10X. B. Fotomicrografía en Nicols Cruzados 10X, luz transmitida.



Fotomicrografía 4.5. Vetilla rellena principalmente de cuarzo (Qz) y anhidrita (Anh), se identifica calcita (Cal) de manera subordinada. A. Fotomicrografía en Nicols Paralelos 10X. B. Fotomicrografía en Nicols Cruzados 10X, luz transmitida.



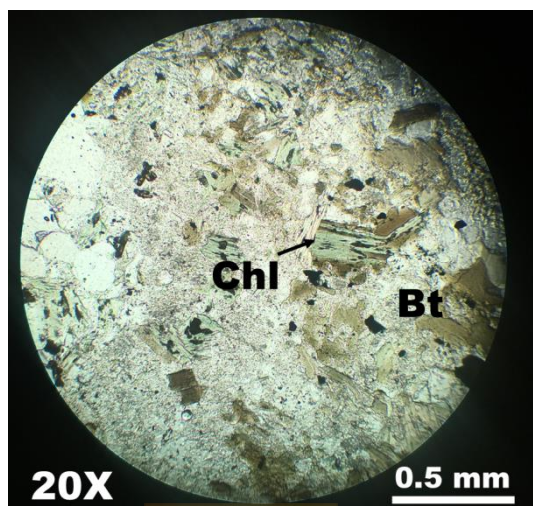
Fotomicrografía 4.6. Mineralogía metálica de la muestra que corresponde a rutilo (Rt) diseminado y bornita (Bn) reemplazando a calcopirita (Cpy). También se observa biotita secundaria (Bt) debido a la alteración potásica. A. Fotomicrografía en Nícoles Paralelos 10X, luz transmitida. B. Fotomicrografía en Nícoles Cruzados 10X, luz reflejada.



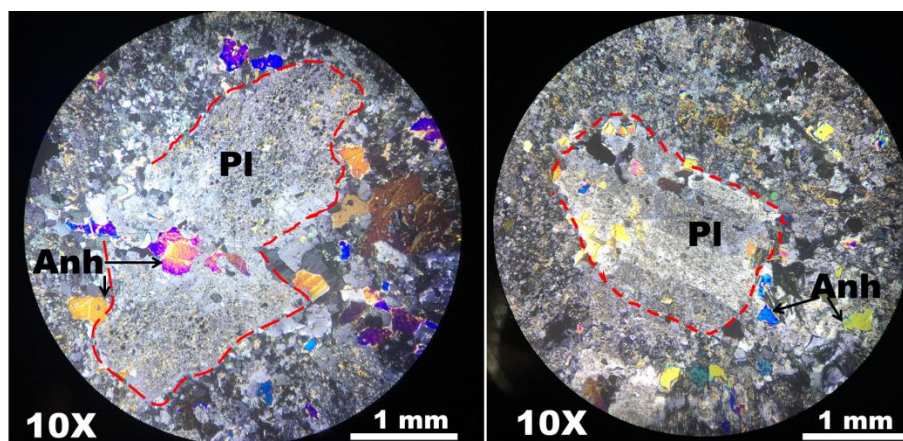
Fotomicrografía 4.7. Vetilla rellena de bornita (Bn) reemplazando a calcopirita (Cpy). Nícoles Paralelos 10X, luz reflejada.

La muestra F2A posee una textura porfídica debido a que los granos que la componen son inequigranulares, con algunos fenocristales de tamaño considerablemente mayor que el resto, los cuales son plagioclasas altamente alteradas a sericita. La roca está afectada por dos alteraciones hidrotermales, en primer lugar, una alteración potásica formada por la asociación de biotita secundaria (Fotomicrografía 4.8.) y feldespato potásico y alteración propilítica dada por albita y clorita (Fotomicrografía 4.8.). La biotita está alterada a biotita secundaria, las plagioclasas se encuentran moderadamente alteradas a sericita (Fotomicrografía 4.9.) y el feldespato potásico moderadamente a arcillas. El cuarzo y la anhidrita están relleno vetillas. En cuanto a la

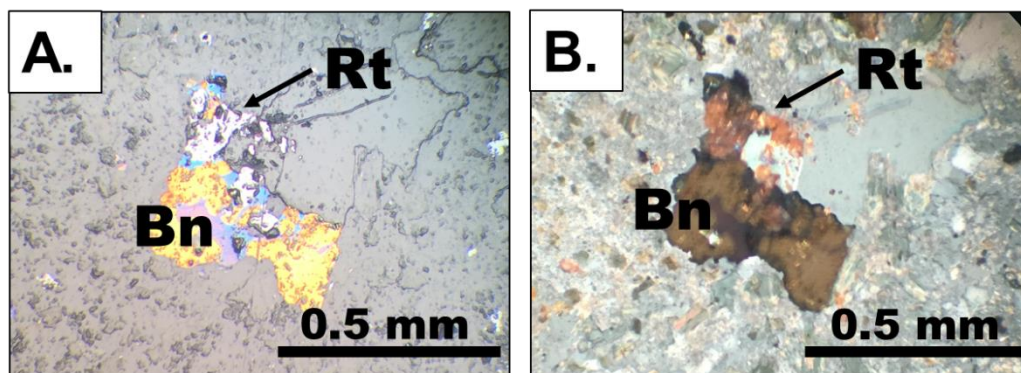
mineralogía metálica, predomina rutilo, en menor cantidad bornita, calcopirita y óxidos de hierro, no identificados con exactitud. Los sulfuros y el rutilo se encuentran en sucesión pasiva (Fotomicrografía 4.10.), mientras que los óxidos de hierro están diseminados en la roca sin relación aparente con la depositación de los otros metálicos presentes.



Fotomicrografía 4.8. Biotitas secundarias (Bt) formadas por alteración potásica y clorita (Chl) por alteración propilitica. Nícoles Paralelos 20X, luz transmitida.

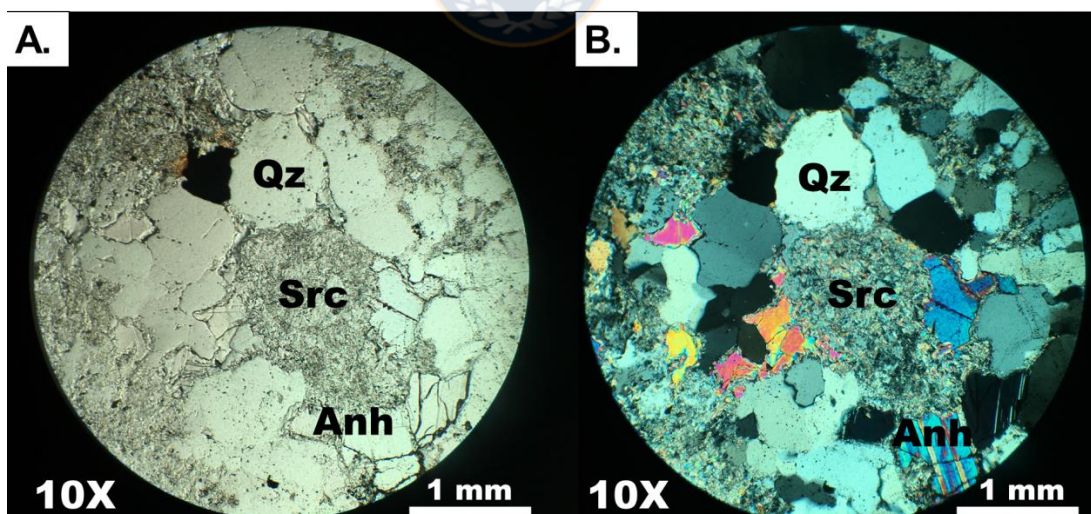


Fotomicrografía 4.9. Fenocristales de plagioclasa (Pl) alterados a sericita y presencia de anhidrita (Anh). Nícoles Cruzados 10X luz transmitida.

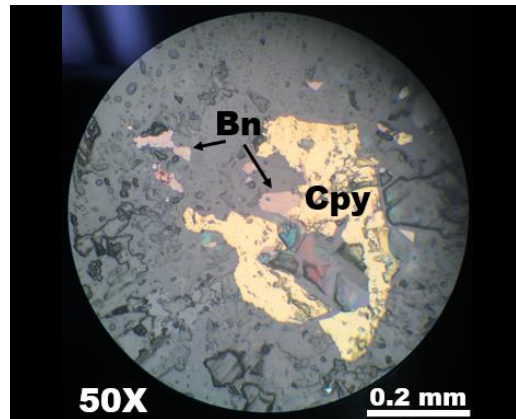


Fotomicrografía 4.10. Rutilo (Rt) en sucesión pasiva con bornita (Bn). A. Fotomicrografía en Nícoles Paralelos 20X, luz reflejada. B. Fotomicrografía en Nícoles Cruzados 20X, luz reflejada.

El corte F2B se encuentra intensamente afectado por una alteración fílica pervasiva (Fotomicrografía 4.11.), que oblitera la textura original de la roca. Esta alteración está constituida por la asociación mineralógica de sericita y cuarzo. La sericita proviene probablemente de la alteración de plagioclasas preexistentes y el cuarzo se presenta con textura de puntos triples y rellenando vetillas junto a anhidrita. Los minerales metálicos se distribuyen diseminados en la roca principalmente y en ocasiones en vetillas, predominando calcopirita relacionada en texturas de reemplazo con bornita (Fotomicrografía 4.12.). También hay presencia de rutilo diseminado en la roca.

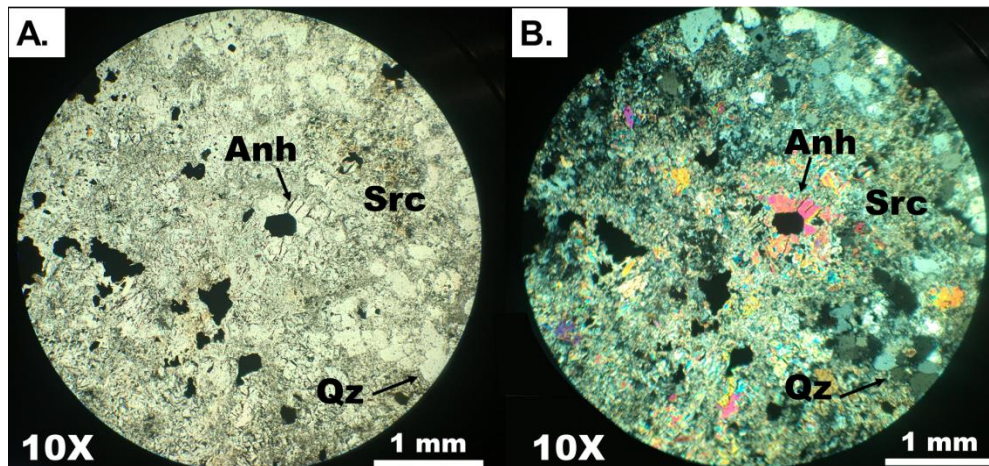


Fotomicrografía 4.11. Alteración fílica pervasiva con cuarzo (Qz) y sericita (Src), se observa anhidrita (Anh) en paragénesis con cuarzo. A. Fotomicrografía en Nícoles Paralelos 10X. B. Fotomicrografía en Nícoles Cruzados 10X, luz transmitida.

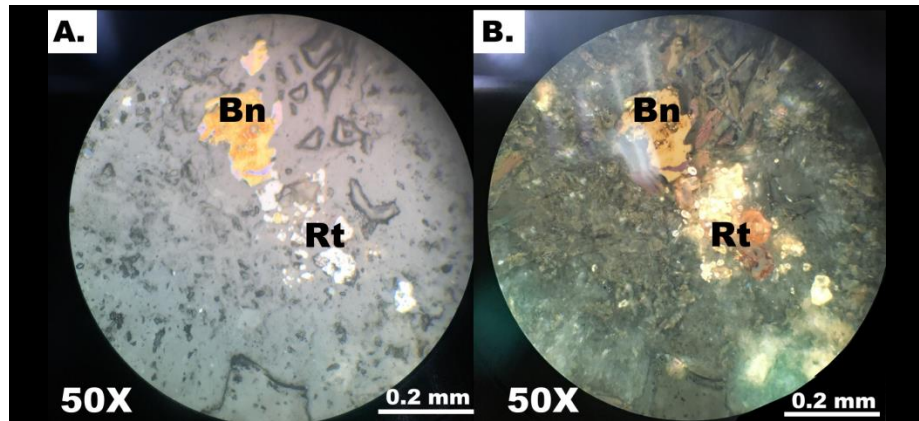


Fotomicrografía 4.12. Bornita (Bn) reemplazando a calcopirita (Cpy). Nícoles paralelos 50X, luz reflejada.

En F2C la litología y textura original se encuentra obliterada por la alteración filica pervasiva que afecta a la roca, manifestada por el conjunto mineralógico de cuarzo y sericita (Fotomicrografía 4.13.). También hay presencia de anhidrita y cuarzo rellenando vetillas. Este corte corresponde a la misma roca que F2B, por lo cual, su mineralogía, alteración y estructuras que afectan a estas litologías, son las mismas. Los metálicos presentes corresponden a calcopirita, rutilo y bornita. El rutilo se encuentra en sucesión pasiva con calcopirita y en sucesión pasiva con bornita (Fotomicrografía 4.14.), los tres metálicos nombrados están diseminados en la roca y en vetillas.

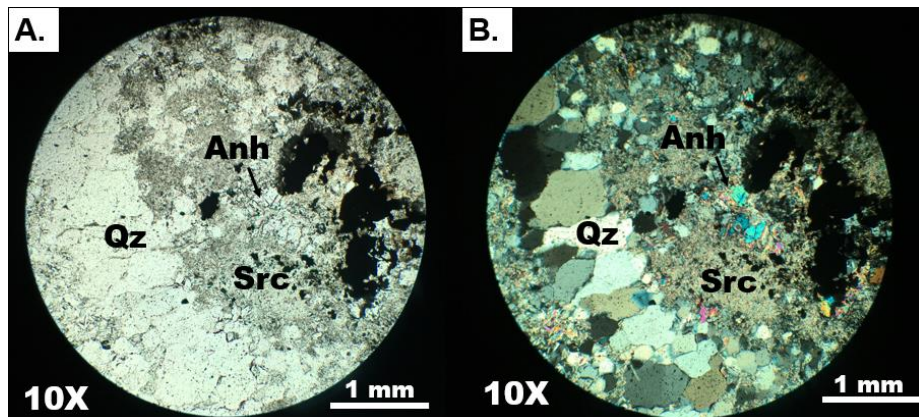


Fotomicrografía 4.13. Alteración filica pervasiva con cuarzo (Qz) y sericita (Src). Otro mineral abundante de la roca es anhidrita (Anh). A. Fotomicrografía en Nícoles Paralelos 10X. B. Fotomicrografía en Nícoles Cruzados 10X, luz transmitida.

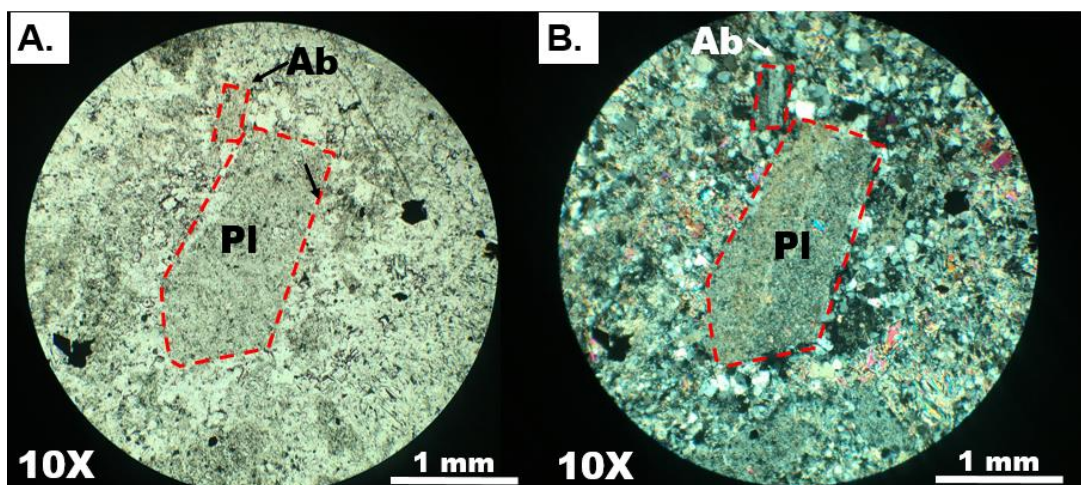


Fotomicrografía 4.14. Bornita (Bn) en sucesión pasiva con rutilo (Rt). A. Fotomicrografía en Nícoles Paralelos 50X, luz reflejada. B. Fotomicrografía en Nícoles Cruzados 50X, luz reflejada.

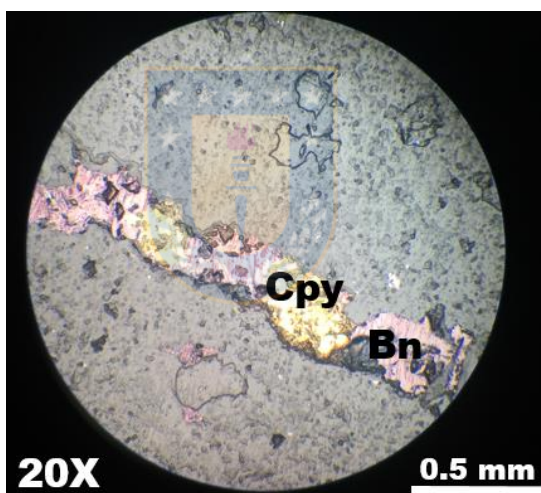
La última muestra analizada corresponde al corte F3. La litología tiene textura porfídica, levemente distinguible ya que algunos fenocristales de plagioclasas son de mayor tamaño en comparación al resto. Está afectada por una alteración filica (Fotomicrografía 4.15.), dada por la paragénesis de cuarzo y sericita. Este último mineral se encuentra alterando a plagioclasas (Fotomicrografía 4.16.). Otro mineral de alteración presente es la albita con macla simple característica (Fotomicrografía 4.16.). En cuanto a las vetillas, algunas son estériles rellenas por anhidrita y principalmente cuarzo con puntos triples; y otras rellenas completamente por mena (Fotomicrografía 4.17.). En la mineralogía metálica prepondera calcopirita, seguida por bornita y en menor medida rutilo. En el caso de los sulfuros casi siempre se encuentran relleno vetillas (Fotomicrografía 4.17.) con bornita reemplazando a calcopirita, y el rutilo diseminado en la roca.



Fotomicrografía 4.15. Alteración filica con cuarzo (Qz) en vetillas y sericita (Src). Anhidrita (Anh) en paragénesis con cuarzo y sericita. A. Fotomicrografía en Nícoles Paralelos 10X. B. Fotomicrografía en Nícoles Cruzados 10X, luz transmitida.



Fotomicrografía 4.16. Plagioclasa (Pl) alterada a sericita, albita (Ab) de macla simple. A. Fotomicrografía en Nícoles Paralelos 10X. B. Fotomicrografía en Nícoles Cruzados 10X, luz transmitida.



Fotomicrografía 4.17. Vetilla rellena de bornita (Bn) reemplazando a calcopirita (Cpy). Nícoles Paralelos 20X, luz reflejada.

4.2. QEMSCAN Y SEM

4.2.1. RESULTADOS CUANTITATIVOS

Como se mencionó en el capítulo 3, para las 6 muestras E1, F1, F2A, F2B, F2C y F3 se hizo el análisis Qemscan, del cual se obtuvo una imagen general para cada uno de estos cortes (ANEXO

II, Análisis Qemscan y SEM) que entrega la ubicación de cada grano, con colores representativos de cada mineral y los porcentajes en peso de cada mineral o conjunto mineralógico que conforma el total de la muestra (Tabla 4.1.).

Tabla 4.1. Resultados cuantitativos de minerales constituyentes de las muestras.

Mineral	Porcentaje en peso para cada corte					
	E1	F1	F2A	F2B	F2C	F3
Titanita	0.002	0.025	0.04	0.00	0.00	0.00
Calcopirita	0.110	0.593	0.53	4.10	3.54	3.3
Sulfato de Cu	0.000	0.000	0.01	0.00	0.00	0.01
Bornita	1.432	0.500	0.98	0.15	0.28	1.59
Molibdenita	0.018	0.000	0.00	0.01	0.01	0.01
Calcosina/digenita/covelina	0.063	0.027	0.08	0.03	0.04	0.1
Óxidos de Cu	0.052	0.025	0.03	0.02	0.03	0.08
Cuarzo	19.147	12.183	10.06	32.83	34.7	22.65
Feldespatos potásico	8.527	7.889	7.08	15.34	14.44	9.28
Plagioclasas	27.805	30.154	27.66	0.02	0.02	0.08
Albita	8.611	21.665	24.33	2.12	2.49	19.63
Epidota	2.409	1.538	1.51	0.09	0.09	0.16
Piroxeno – Anfíbola	0.275	0.355	0.27	0.01	0.01	0.01
Clorita	2.5005	4.479	4.62	0.34	0.36	0.4
Muscovita	4.192	5.145	5.10	31.88	28.41	30.1
Biotita	14.822	4.798	5.05	0.6	0.65	0.95
Silicatos accesorios	0.415	0.384	0.57	0.12	0.14	0.62
Turmalina	0.000	0.000	0.00	0.12	0.13	0.09
Arcillas	0.118	0.080	0.06	0.05	0.06	0.09
Anhidrita	5.936	4.856	3.74	4.70	4.57	5.22
Alunita – jarosita	0.025	0.023	0.02	0.09	0.1	0.11
Carbonatos (Ca – Fe – Mg)	1.409	2.300	0.50	0.00	0.00	0.01
Óxidos e hidróxidos de Fe	0.015	1.256	1.91	0.00	0.00	0.00
Rutilo	0.419	0.858	1.12	0.43	0.46	0.65
Otros	1.690	0.867	4.72	6.94	9.46	4.84

De los resultados se extrae que sólo E1, F1 y F2A contienen titanita, todas con porcentajes bajos de 0.002, 0.025 y 0.04 respectivamente, sin embargo, la muestra E1 tiene un contenido del orden de 10^{-3} , por lo cual, son elegidas las muestras F1 y F2A para análisis con mayor detalle. Continuando con el rutilo, todos los cortes tienen contenidos $> 0.4\%$, pero F1 y F2A (cortes con mayor porcentaje de titanita) poseen el doble que el resto de las muestras, alcanzando $\sim 1\%$.

En cuanto a los otros minerales, existe una diferencia notoria respecto al contenido de calcopirita, para F2B, F2C y F3 (muestras sin titanita), estos contienen porcentajes $> 3\%$ de calcopirita, mientras que E1, F1 y F2A tienen menos de un 1%. El cuarzo es otro mineral que muestra tendencias, a medida que disminuye el contenido de titanita el cuarzo se ve incrementado, esto se

refleja en F1 y F2A con contenidos inferiores a un 13%, en tanto que E1 contiene un 19% y F2B, F2C y F3 entre un 22 – 34%. En el caso de las plagioclasas en conjunto con albita, F1 y F2A superan el 50% en estos minerales, mientras que el resto de los cortes contienen menos de un 36%, enfatizando con un muy bajo porcentaje inferior a 3% las muestras F2B y F2C. Los cortes que contienen titanita poseen clorita entre un 2.5 a > 4%, y los que no contienen titanita (F2B, F2C y F3) cuentan con un porcentaje inferior al 1%. La biotita tiene un comportamiento similar al anterior, con < 1% para las muestras sin titanita, ~5% para F1 y F2A, sin embargo, E1 tiene un contenido excepcional de biotita en relación al resto de los cortes superando el 14%, esto debido a la dominante biotitización producto de la alteración potásica intensa que sufre la roca. Continuando con las micas, la muscovita en las muestras con titanita está en un rango de ~ 4 – 5%, en cambio, en F2B, F2C y F3 este valor aumenta en casi 6 veces, alcanzando un 30% de contenido. Los carbonatos (Ca – Fe – Mg) en E1, F1 y F2A están en un rango de 0.5 a 2.3%, mientras que F2B, F2C y F3 no contienen dichos minerales. Los cortes con titanita poseen bajo porcentaje de óxidos e hidróxidos de Fe, con valores de 0.1 – 2% y los cortes sin titanita no presentan estos minerales.

4.2.2. PARAGÉNESIS ASOCIADA A TITANITA

De los cortes que poseen titanita, E1 corresponde al que tiene menor porcentaje de este mineral (0.002%) con cristales de titanita de tamaño ~ 5 μm , hábito anhedral y se encuentran en zonas de discontinuidades de calcita, en paragénesis también con rutilo y biotita (Figura 4.1.).

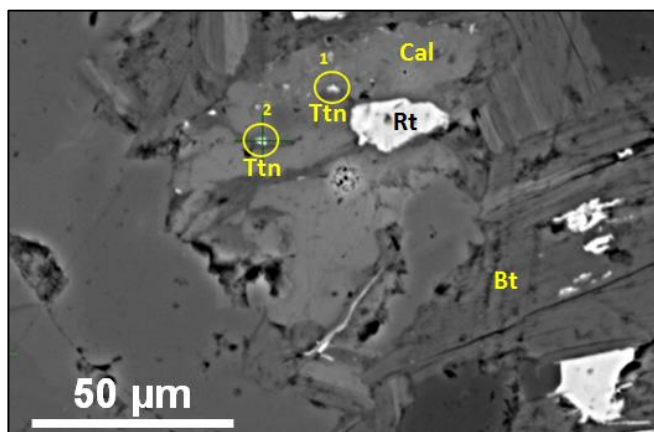


Figura 4.1. Titanita (Ttn) en paragénesis con calcita (Cal), rutilo (Rt) y biotita (Bt). 1 y 2 son granos de titanita.

En el caso de F1, las titanitas son de mayor tamaño que en E1. En A. de la Figura 4.2. se observan granos de 10 a 20 μm con hábito anhedral, en clivajes de biotitas y con mineralogía adyacente de

rutilo y anhidrita principalmente. Otro ejemplo de este corte, corresponde a B. de la Figura 4.2. donde se ve un incremento en el tamaño de 20 a ~100 μm , en este caso los cristales de titanita también son anhedral con rutilo en textura de reemplazo, sucesión pasiva con calcopirita y rodeando a este conjunto hay presencia de calcita, biotita y plagioclasas.

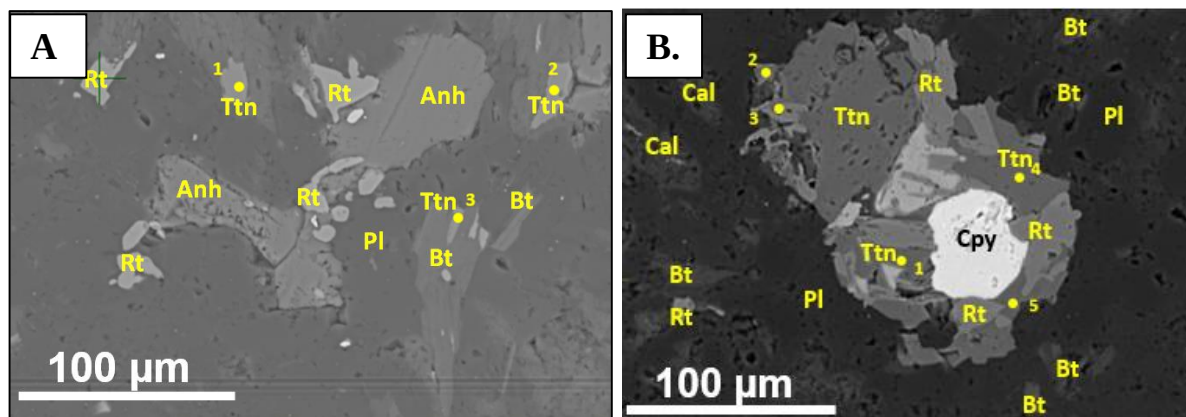


Figura 4.2. A. Titanita (Ttn) en clivajes de biotitas (Bt) y en conjunto con rutilo (Rt), anhidrita (Anh) y plagioclasas (Pl). B. Rutilo reemplazando a titanita ambos en sucesión pasiva con calcopirita (Cpy) y rodeando a la mineralogía metálica, presencia de biotita, plagioclasas y calcita (Cal). 1, 2, 3, 4 y 5 son granos de titanita.

El corte F2A, es el que contiene mayor cantidad de titanita (0.04%), sin embargo, los tamaños son en su mayoría del orden de 15 a 30 μm y alcanzando en ocasiones los 70 μm . Estas dimensiones son debido a que los granos de titanita se emplazan en planos de clivajes de cloritas, adquiriendo formas alargadas y anhedralas. Además de encontrarse en paragénesis con clorita, otros minerales que la acompañan corresponden a rutilo, anhidrita, plagioclasas, feldespato potásico y en menor medida calcita y biotita (Figura 4.3.), muchas veces también en sucesión pasiva con los sulfuros de cobre (Figura 4.3.) como bornita y calcopirita. La paragénesis descrita anteriormente es la que se da con mayor frecuencia, sin embargo, de manera subordinada existe otra asociación mineralógica constituida por titanita (en discontinuidades de clorita), rutilo, calcita, cuarzo, plagioclasas y anhidrita (Figura 4.4.).

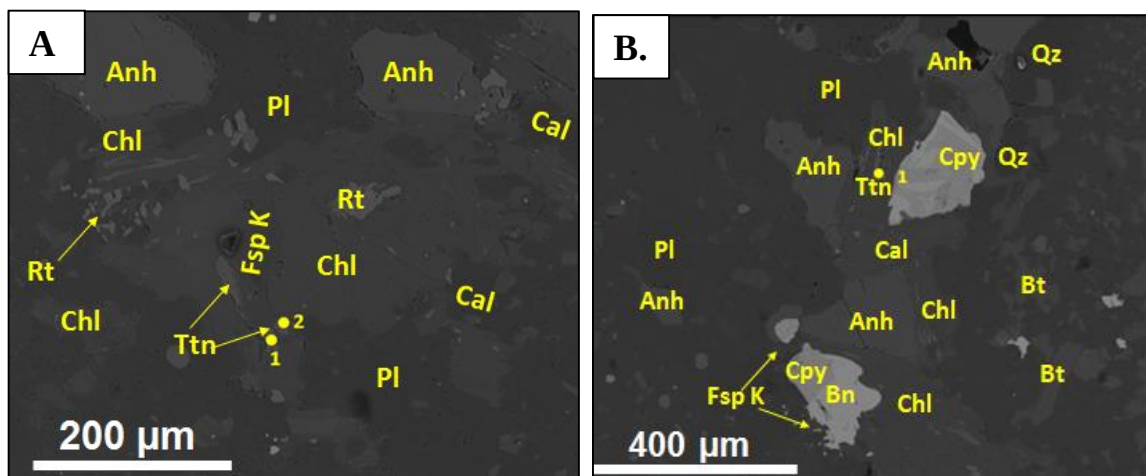


Figura 4.3. A. Paragénesis más común con titanita (Ttn) en planos de clivaje de cloritas (Chl), acompañada de feldespato potásico (Fsp K), rutilo (Rt), plagioclasa (Pl) y distalmente anhidrita (Anh) y calcita (Cal). B. Titanita formada entre cloritas, aledaña a calcopirita (Cpy), bornita (Bn) y otros minerales característicos en paragénesis como: anhidrita, plagioclasa, feldespato potásico, biotita (Bt), calcita y cuarzo (Qz). 1 y 2 son granos de titanita.

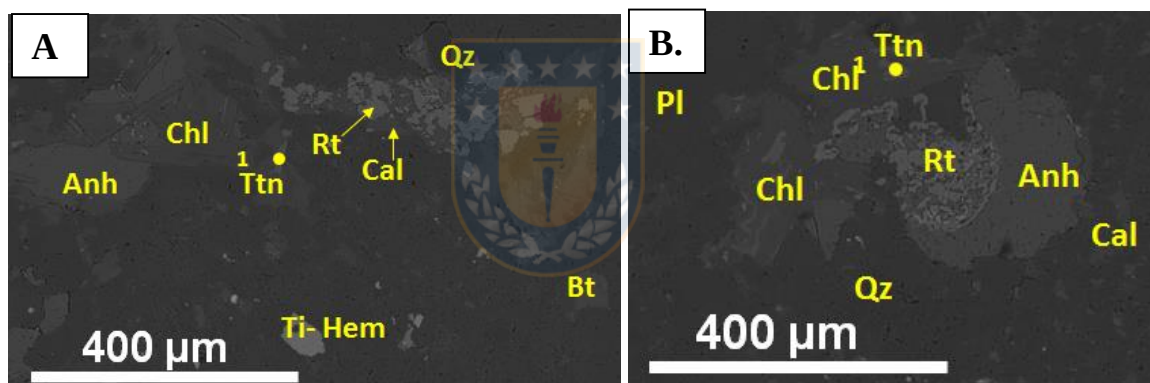


Figura 4.4. A. Titanita (Ttn) formada en discontinuidades de clorita (Chl), con mineralogía adyacente de rutilo (Rt), calcita (Cal), cuarzo (Qz), anhidrita (Anh) y distalmente biotita (Bt) y titano-hematita (Ti – Hem). B. Titanita en planos de clivaje de clorita junto a rutilo y rodeándoles anhidrita, cuarzo, calcita y plagioclasa (Pl). 1 es grano de titanita.

4.3. MICROSONDA ELECTRÓNICA

Una vez determinados los granos de titanitas y su ubicación, se realiza el análisis mediante microsonda electrónica para las muestras F1 (Tabla 4.2.) y F2A (Tabla 4.3.) con la finalidad de obtener las proporciones atómicas de los elementos mayores que constituyen las titanitas y generación de imágenes (Anexo III, Imágenes BSE) de electrones retrodispersados (BSE).

Tabla 4.2. Composición titanitas del corte F1 con microsonda electrónica.

Proporciones atómicas (a.p.f.u.). Calculada en base a $\sum \text{oxígenos} = 5$								
Mediciones F1	Si	Ti	Al	Fe	Ce	Ca	F	O
1	1.025	0.867	0.115	0.015	0.000	0.995	0.051	4.949
2	1.013	0.814	0.178	0.018	0.000	1.007	0.091	4.909
3	1.027	0.812	0.164	0.024	0.000	0.995	0.091	4.909
4	1.023	0.759	0.235	0.021	0.000	0.997	0.110	4.890
5	1.016	0.887	0.109	0.010	0.000	0.994	0.045	4.955
6	1.008	0.870	0.141	0.009	0.000	0.987	0.065	4.935
7	1.014	0.901	0.086	0.008	0.000	1.013	0.033	4.968
8	1.005	0.877	0.125	0.017	0.001	0.994	0.057	4.943
9	1.035	0.854	0.130	0.010	0.000	0.983	0.058	4.942

Tabla 4.3. Composición titanitas del corte F2A con microsonda electrónica.

Proporciones atómicas (a.p.f.u.). Calculada en base a $\sum \text{oxígenos} = 5$								
Mediciones F2A	Si	Ti	Al	Fe	Ce	Ca	F	O
1	1.021	0.899	0.067	0.024	0.001	1.003	0.041	4.959
2	1.022	0.864	0.105	0.029	0.001	0.995	0.066	4.934
3	1.021	0.849	0.133	0.020	0.000	0.999	0.065	4.935
4	1.024	0.875	0.100	0.017	0.000	1.001	0.047	4.953
5	1.015	0.891	0.101	0.020	0.000	0.984	0.042	4.958
6	1.028	0.826	0.145	0.023	0.000	1.000	0.083	4.917
7	1.017	0.859	0.121	0.022	0.000	1.001	0.064	4.936
8	1.008	0.871	0.118	0.031	0.000	0.989	0.059	4.941
9	1.023	0.791	0.187	0.021	0.000	1.010	0.103	4.897
10	1.017	0.853	0.120	0.023	0.000	1.013	0.065	4.935
11	1.024	0.850	0.120	0.026	0.001	0.998	0.069	4.931
12	1.021	0.869	0.109	0.021	0.001	1.002	0.044	4.956
13	1.027	0.845	0.117	0.028	0.001	1.004	0.063	4.937
14	0.982	0.868	0.132	0.025	0.000	1.026	0.075	4.925
15	1.024	0.807	0.173	0.023	0.000	0.998	0.095	4.905
16	1.006	0.876	0.119	0.025	0.000	0.989	0.058	4.942
17	1.021	0.713	0.272	0.030	0.000	1.005	0.147	4.853
18	1.012	0.904	0.079	0.019	0.001	0.999	0.041	4.959
19	1.029	0.819	0.162	0.025	0.000	0.988	0.074	4.926
20	1.015	0.895	0.099	0.019	0.000	0.988	0.032	4.968
21	1.026	0.847	0.127	0.026	0.000	0.991	0.070	4.930
22	1.009	0.935	0.060	0.018	0.000	0.984	0.018	4.982
23	1.007	0.923	0.055	0.021	0.001	1.008	0.033	4.967
24	1.007	0.893	0.103	0.018	0.000	0.994	0.048	4.952
25	1.001	0.869	0.138	0.023	0.000	0.988	0.065	4.935

Estos resultados (Tabla 4.2. y Tabla 4.3.) indican que las titanitas contienen Fe y Al, para lo cual

es calculada la razón (Fe/Al) entre ambos elementos y estos valores (Tabla 4.4.) entregan información acerca del origen de las titanitas.

Tabla 4.4. Relación Fe/Al para las muestras F1 y F2A.

Mediciones	Fe/Al	
	F1	F2A
1	0.202	0.556
2	0.159	0.437
3	0.232	0.240
4	0.137	0.269
5	0.141	0.307
6	0.104	0.249
7	0.144	0.287
8	0.210	0.404
9	0.120	0.177
10	-	0.306
11	-	0.332
12	-	0.307
13	-	0.375
14	-	0.296
15	-	0.210
16	-	0.334
17	-	0.171
18	-	0.386
19	-	0.244
20	-	0.305
21	-	0.315
22	-	0.473
23	-	0.602
24	-	0.275
25	-	0.258

El contenido de Al en ambas muestras es mayor que el Fe, por lo cual, las relaciones Fe/Al en ambos casos es < 1 .

Con las imágenes BSE (Anexo III, Imágenes BSE) y complementado con el análisis Qemscan, se puede observar la forma de los cristales de titanitas, los tamaños y paragénesis asociadas. Para F1, los cristales tienen formas anhedrales, con tamaños que fluctúan entre 50 y $< 100 \mu\text{m}$ (Figura 4.5.). Las titanitas de la muestra F2A, presentan formas anhedrales y en su mayoría alargadas (Figura 4.6.) debido a que se ubican a lo largo de los planos de clivaje de las cloritas. Las dimensiones de los cristales son más bien pequeñas, predominando tamaños de 15 a $30 \mu\text{m}$ y alcanzando los $70 \mu\text{m}$.

Las titanitas de F1 usualmente tienen tamaños mayores que las de F2A, con bordes irregulares y formas anhedrales, mientras que en F2A también predomina el hábito anhedral, pero con los bordes muy difusos y los cristales presentan irregularidades en su superficie.

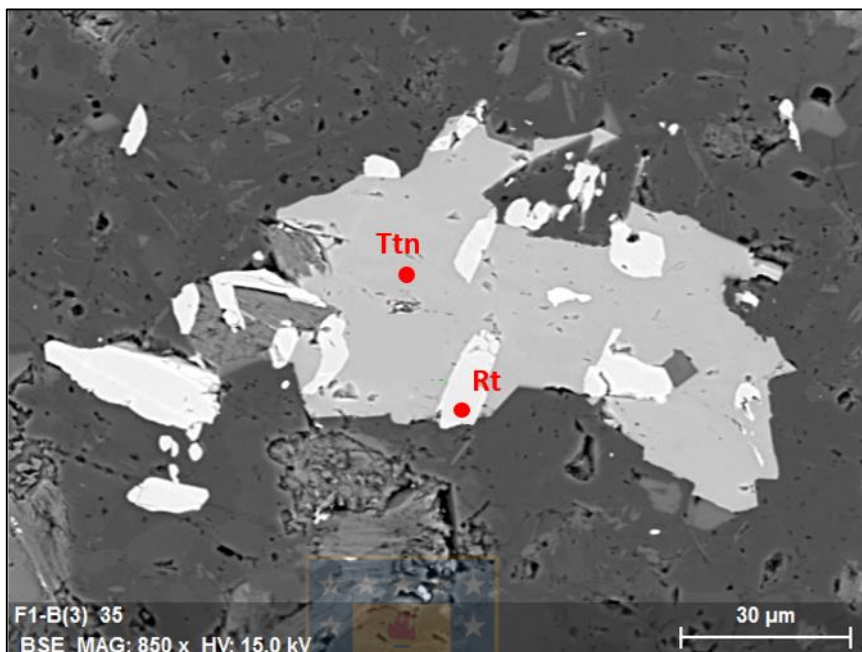


Figura 4.5. Imagen BSE de la muestra F1, titanita (Ttn) y rutilo (Rt).

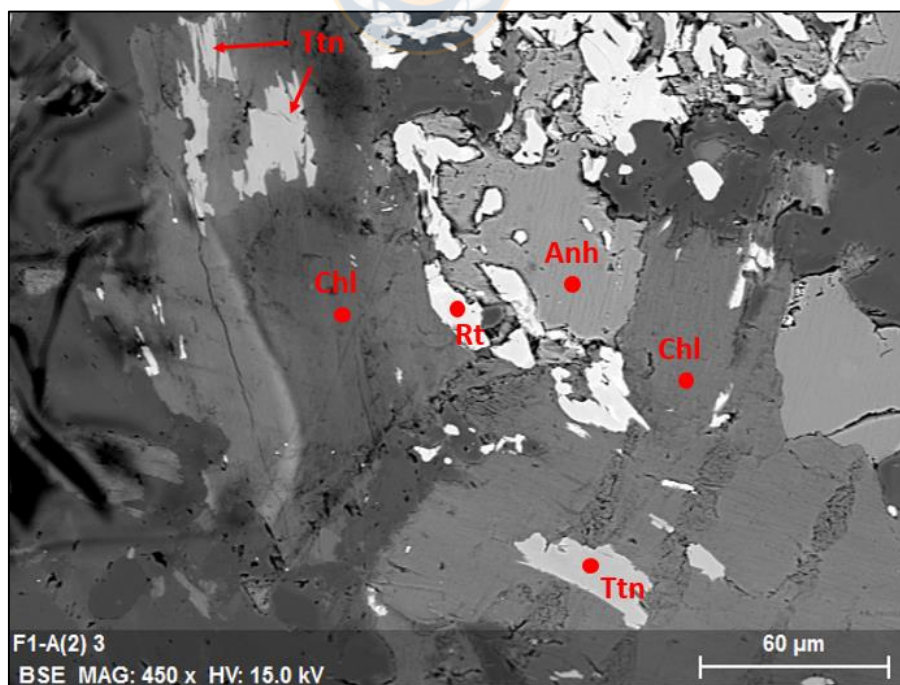


Figura 4.6. Imagen BSE de la muestra F2A, titanita (Ttn) alargada en espacios de clorita (Chl), acompañada de rutilo (Rt) y anhidrita (Anh).

4.4. LA – ICP – MS

Se realizaron 21 mediciones en titanitas del corte F2A (Anexo IV, Mediciones LA – ICP – MS) de los elementos de alto potencial iónico (HFSE: Nb, Ta, Zr, Hf, Th, U y las tierras raras REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Ba (elemento litófilo de alto radio iónico) e Y. Con dichos resultados se efectuó la normalización al condrito utilizando McDonough y Sun (1995) (Anexo IV, Mediciones LA – ICP – MS) para generar los diagramas de REE de las mediciones 1,2,5,7 – 21 (Figura 4.7.) y otro diagrama REE con las mediciones 3, 4 y 6 (Figura 4.8.), se separaron estas tres del resto ya que presentan un patrón diferente y principalmente sin anomalía positiva de Eu.

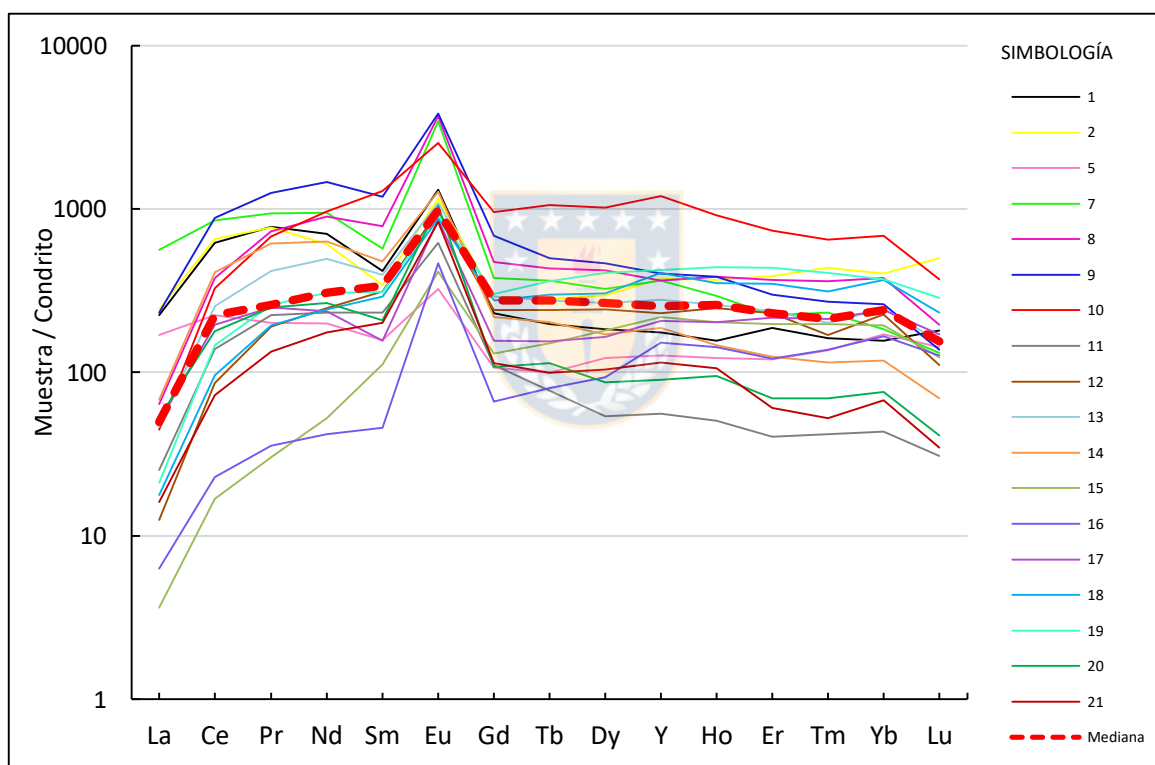


Figura 4.7. Diagrama de REE normalizado al condrito, para las mediciones 1,2,5,7 – 21.

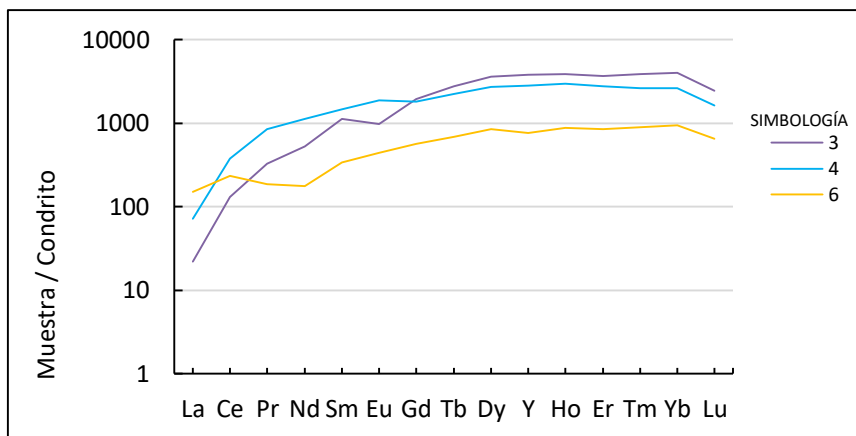


Figura 4.8. Diagrama de REE normalizado al condrito, para las mediciones 3,4 y 6.

Con los datos obtenidos se calcularon las tierras raras totales (ΣREE) de cada medición, también su contenido de tierras raras livianas (ΣLREE) y pesadas (ΣHREE) y la razón entre ambas ($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$); las anomalías de Ce (Ce/Ce^*) se obtuvieron a partir de $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2\text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N)$ y las anomalías de Eu (Eu/Eu^*) con $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$, donde N representa la normalización al condrito C1 (McDonough y Sun, 1995), y la razón entre ambas anomalías ($\text{Ce}/\text{Ce}^*/\text{Eu}/\text{Eu}^*$); otras proporciones calculadas fueron las de Lu/Hf, Th/U y Zr/Hf. Todos estos valores están tabulados en la Tabla 4.5.

De acuerdo con los valores de la Tabla 4.5. y sumado a los diagramas de REE (Figura 4.7.y 4.8.), se puede desprender que en cuanto al contenido de REE, la mayoría de las mediciones presenta valores entre 400 y 4000 ppm (bajo contenido), exceptuando las mediciones 3 y 4 con 9543 y 7804 ppm respectivamente. Las mediciones 1, 2, 5, 7, 8, 9, 11, 14, 19, 20 y 21 tienen enriquecimiento de LREE respecto a las HREE, mientras que 3, 4, 6, 10, 12, 13, 15, 16, 17 y 18 tienen mayor contenido de HREE, en el caso de 3 y 4 son las mediciones con mayor enriquecimiento de HREE respecto a las LREE. Todas las mediciones de la Figura 4.7. presentan anomalía positiva de Eu y ausencia de anomalía de Ce y en la Figura 4.8. las mediciones 4 y 6 no tienen anomalía de Eu y 3 una muy leve anomalía negativa de Eu, respecto al Ce ninguna medición presenta anomalía de aquel elemento. La relación Th/U de los 21 análisis van desde valores 0.05 a 2.58, de los cuales 13 valores son inferiores a 1. El contenido de Zr medido es muy bajo, oscilando en un rango de 10.5 a 317 ppm en las muestras que se logró medir; en 11 de las 21 muestras no fue posible obtener este dato debido a que se encontraba bajo los límites de detección (<LD).

Tabla 4.5. Cálculos en base al contenido de elementos traza de las mediciones en titanitas del corte F2A.

Mediciones	ΣREE	ΣLREE	ΣHREE	$\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$	Eu/Eu*	Ce/Ce*	Ce/Ce*/Eu/Eu*	Lu/Hf	Th/U	Zr (ppm)	Zr/Hf
1	1410.1	1008.9	401.3	2.51	4.04	1.24	0.31	-	2.58	67	-
2	1818.8	980.1	838.7	1.17	3.64	1.29	0.35	0.82	0.56	<LD	-
3	9543.3	967.3	8576.0	0.11	0.64	0.75	1.17	-	1.55	<LD	-
4	7804.9	1527.9	6277.0	0.24	1.15	0.82	0.71	7.55	1.05	<LD	-
5	643.5	349.5	294.0	1.19	2.45	1.21	0.49	1.67	1.39	59	28.1
6	2279.1	464.1	1815.0	0.26	0.98	1.39	1.42	7.27	0.89	51	23.2
7	2278.7	1525.0	753.7	2.02	7.21	1.13	0.16	-	0.57	32	-
8	1986.5	1142.2	844.3	1.35	5.91	0.95	0.16	-	0.16	<LD	-
9	2792.3	1909.0	883.3	2.16	4.10	1.19	0.29	4.60	0.52	<LD	-
10	3717.7	1236.6	2481.1	0.50	2.27	0.90	0.40	1.94	0.43	317	67.4
11	431.3	309.2	122.1	2.53	3.63	1.11	0.31	-	1.09	<LD	-
12	858.4	336.0	522.4	0.64	3.51	0.85	0.24	3.04	0.36	48	53.3
13	1222.6	609.3	613.3	0.99	3.17	1.10	0.35	4.00	0.35	<LD	-
14	1196.4	801.7	394.7	2.03	3.66	1.21	0.33	0.67	0.36	101	39.8
15	577.3	103.6	473.7	0.22	3.41	0.99	0.29	-	1.96	21	-
16	408.5	84.1	324.4	0.26	8.26	1.10	0.13	-	2.16	<LD	-
17	829.6	365.5	464.1	0.79	5.51	1.31	0.24	4.14	0.26	42	41.2
18	1209.6	339.2	870.4	0.39	3.07	0.91	0.30	-	0.18	<LD	-
19	701.0	417.0	284.0	1.47	3.02	1.05	0.35	-	-	<LD	-
20	576.4	377.7	198.7	1.90	6.59	1.19	0.18	-	0.52	<LD	-
21	478.3	240.4	237.9	1.01	5.29	0.97	0.18	-	0.05	11	-

<LD: Bajo el límite de detección.

4.5. TERMODINÁMICA DE INTERACCIÓN ENTRE RUTILO Y TITANITA

4.5.1. MARCO TEÓRICO. TRABAJOS ANTERIORES SOBRE LA ESTABILIDAD DE LA TITANITA

La titanita puede encontrarse en rocas de tipo ígneas, volcánicas, metamórficas, venas hidrotermales de baja temperatura (Deer y otros, 1997), rocas sedimentarias en formas detríticas menores y autigénicas (Aldahan y Morad, 1988), debido a que este mineral es estable en diversos ambientes geológicos. Las investigaciones respecto a la estabilidad de la titanita, son desarrolladas en relación con los dominios metamórficos (Schulling y Vink, 1967; Hunt y Kerrick, 1977) y los ambientes diagenéticos (Aldahan y Morad, 1988).

Para entender la metodología y datos con los que se trabaja en este informe, a continuación, se realiza una revisión de algunas investigaciones que son trascendentales en la comprensión de los factores de presión, temperatura, $f\text{CO}_2$, pH, entre otros; que tienen relevancia en el campo de estabilidad de la titanita y la asociación rutilo + cuarzo + calcita.

En 1967, Schulling y Vink determinan relaciones de estabilidad de minerales de titanio, correspondientes a titanita, perovskita, rutilo y anatasa. Para esto, realizan la determinación experimental entre 340 y 450°C, de la curva de equilibrio de la reacción:



A partir de bombas cargadas con una mezcla estequiométrica de calcita, cuarzo y anatasa, se mide la temperatura, presión y tiempo de la reacción. Con lo anterior, deducen la presión de equilibrio por extrapolación de las curvas presión-tiempo hasta el tiempo infinito. En el equilibrio, la presencia de las cuatro fases sólidas, a temperatura invariable, fijaría la fugacidad del CO_2 .

La curva de equilibrio se calcula mediante la fórmula $\Delta G_T^r = -RT \ln k_T$, donde G es la energía de Gibbs a la temperatura dada, R corresponde a la constante de los gases ideales, k es la constante de equilibrio y T es la temperatura. La constante de equilibrio es igual a la fugacidad del CO_2 y corresponde a:

$$\log f_{CO_2} = \frac{-\Delta G_T^r}{RT \cdot 2.303}$$

Como las energías libres de formación estándar para la titanita y calcita son dadas (a partir de los óxidos), ΔG_{298}^r es calculado y resulta ser + 4560 cal (Schulling y Vink, 1967). Se calculan las fugacidades de equilibrio a diferentes temperaturas para la curva de equilibrio de la titanita y para la curva de equilibrio de wollastonita, mediante la fórmula $\Delta G_T^r = -RT \ln k_T$, y además son obtenidos estos datos de manera experimental. Para la curva de la titanita, las fugacidades de CO_2 calculadas se vuelven mucho más altas que los valores determinados experimentalmente. En general, los datos calculados son más altos que los valores experimentales.

Por otro lado, ejecutan mediciones de la solubilidad de anatasa y rutilo bajo su propia presión de vapor y temperatura de 200 y 300°C, con el fin de determinar la energía libre de la reacción anatasa → rutilo, ya que ambas fases sólidas son polimorfos. Los resultados obtenidos indican que la energía libre es -0.25 ± 0.2 kcal, esto quiere decir que la curva de equilibrio para la reacción calcita + cuarzo + rutilo, cambiará a presiones de CO_2 ligeramente más bajas o temperaturas ligeramente más altas, en relación con la curva de equilibrio determinada experimentalmente con anatasa en lugar de rutilo. Este cambio equivale a menos de 30 bares (de 180 a 150 bares) a una temperatura de 700°K.

El trabajo experimental sobre la titanita, muestra que la curva de equilibrio de la titanita permite una delimitación de las presiones máximas de CO_2 que ocurren al menos para los grados más bajos de metamorfismo (epizona y mesozona)².

La cercana igualdad de energías libres de formación de los polimorfos de TiO_2 (anatasa y rutilo), muestran que la anatasa es común en ambientes de baja temperatura en lugar de rutilo, por otro lado, las altas presiones favorecen a la formación de rutilo Figura 4.9.

Los polimorfos rutilo y anatasa tienen características bastante similares, sin embargo, se pueden diferenciar por algunas particularidades. La anatasa tiene color gris azulado (Nicoles paralelos), con reflejos internos amarillo claro a café (Fotomicrografía 4.18.) y raramente azul (Pracejus,

² Epizona: zona de bajo grado de metamorfismo (300°C), Mesozona: zona de medio grado de metamorfismo (300 – 500°C).

2008), como criterio de determinación comparado con rutilo, la anatasa es uniaxial (-), tiene una reflectancia ligeramente menor, reflejos internos más claros y sin macla, como regla, la anatasa es la forma de TiO_2 de baja temperatura y el rutilo la forma de alta temperatura (Picot y Johan, 1982). El rutilo es de color gris con tinte azulado y con reflejos internos intensos de tono café – amarillo (Pracejus, 2008) observables en la Fotomicrografía 4.19. y es uniaxial (+). Mendoza – Anaya y otros (2004) indican que el rutilo es la fase estable de dióxido de titanio, mientras que la anatasa es metaestable, es decir, al aumentar la temperatura la anatasa cambia a rutilo irreversiblemente ya que ocurre un reordenamiento de los átomos.

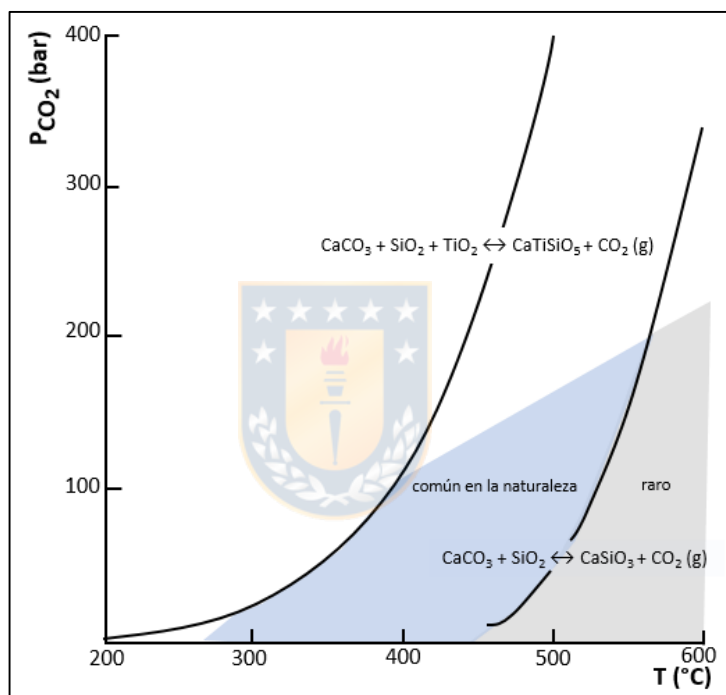
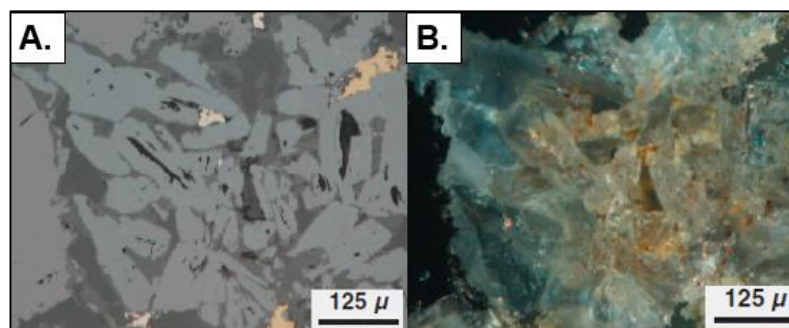
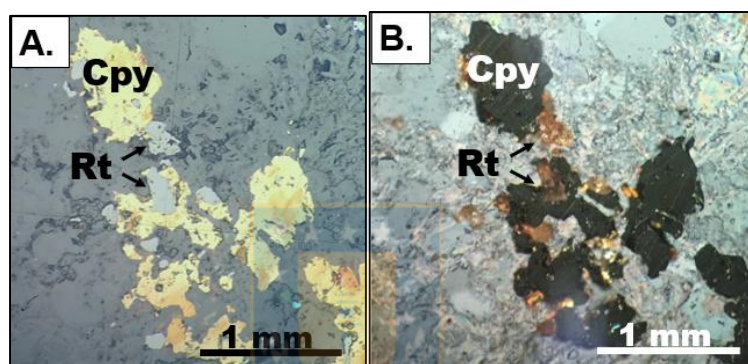


Figura 4.9. Figura modificada de Schulling y Vink (1967), curva experimental de equilibrio de la titanita y curva experimental de equilibrio de la wollastonita (Harker y Tuttle, 1956 en Schulling y Vink, 1967) y el rango de presiones de CO_2 inferidos en la naturaleza, durante el metamorfismo epi y mesozonal.

El dióxido de titanio presente en las rocas estudiadas corresponde a rutilo, debido a las propiedades ópticas identificadas.



Fotomicrografía 4.18. A. Anatasa gris con tintes azulosos en Nícoles Paralelos (Pracejus, 2008).
B. Anatasa con reflejos internos claros amarillos a cafés en Nícoles Cruzados (Pracejus, 2008).



Fotomicrografía 4.19. A. Corte F1: Rutilo (Rt) gris en sucesión pasiva con calcopirita (Py) en Nícoles Paralelos.
B. Corte F1: Rutilo (Rt) con fuertes reflejos internos cafés en Nícoles Cruzados.

Posteriormente, Hunt y Kerrick (1977) indican que el campo de estabilidad resultante de la titanita, es mayor que el sugerido por Schulling y Vink (1967). Los datos de energía libre indican una discrepancia de ΔG en comparación a los datos experimentales de Hunt y Kerrick (1977). En este último trabajo, las asociaciones minerales para delimitar las condiciones P - T - X_{CO_2} son: muscovita-titanita, diópsido-rutilo-cuarzo, epidota-rutilo-cuarzo y prehnita-rutilo. Realizan experimentos hidrotermales en la misma reacción (1) de Schulling y Vink (1967), pero utilizando el polimorfo rutilo en lugar de anatasa. Para cualquier asociación con titanita, la reacción mencionada, coloca un límite superior en las condiciones metamórficas si se ha especificado la presión y temperatura. Estos límites se estimaron en trabajos anteriores para las facies metamórficas esquistos verdes, esquistos azules y anfibolita, pero la ubicación precisa de la reacción en el espacio P - T - X_{CO_2} es

esencial para estas determinaciones.

Las técnicas experimentales realizadas en Hunt y Kerrick (1977), consisten en corridas de análisis a 2, 3.45 y 5 kbar con $X_{\text{CO}_2} = 0.5$ (el resto del fluido corresponde a H_2O). Las corridas para 2 y 3.5 kbar, se ejecutan con una esfera de cuarzo y una mezcla de polvo de rutilo, calcita y titanita dentro de una cápsula, con una duración de 7 días. Para 5 kbar, es utilizada una mezcla homogeneizada de rutilo, calcita, titanita y cuarzo a volúmenes iguales dentro de cápsulas y su duración fue de 18 días. Para cada ejecución la temperatura y presión son monitoreadas con precisiones de $\pm 5^\circ\text{C}$ y $\pm 1.5\%$ respectivamente. Las temperaturas de equilibrio determinadas son $500 \pm 5^\circ\text{C}$ a 2 kbar y $X_{\text{CO}_2} = 0.5$, $535 \pm 10^\circ\text{C}$ a 3.45 kbar y $X_{\text{CO}_2} = 0.5$ y para las corridas de 5 kbar a temperaturas $< 580^\circ\text{C}$ con $X_{\text{CO}_2} = 0.5$ y $< 635^\circ\text{C}$ con $X_{\text{CO}_2} = 0.97$. Con los datos experimentales de la reacción (1) determinan la curva mediante extrapolación de datos (Figura 4.10.) comparándola con la curva delimitada en Schulling y Vink (1967) con límites de temperatura menores a 500°C y presiones menores a 500 bar.

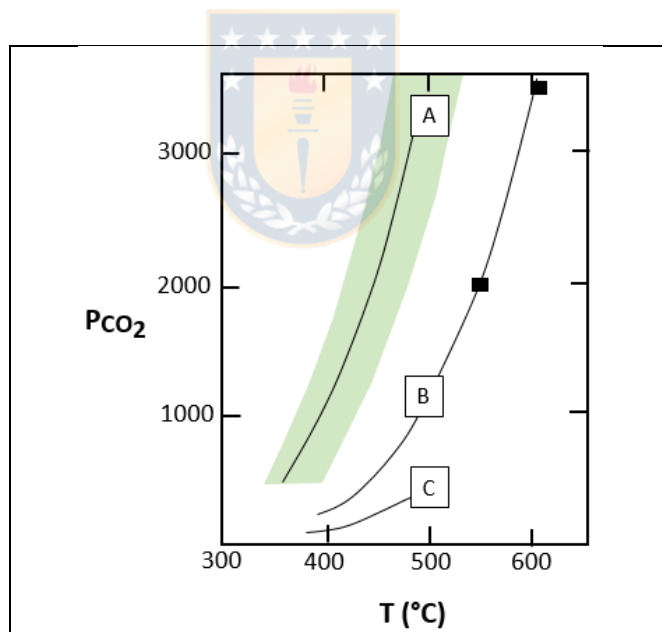


Figura 4.10. Figura modificada de Hunt y Kerrick (1977): Comparación de datos sobre la ubicación P_{CO_2} – T de la reacción (1). Curva A calculada con THCHCALC (Slaughter y otros (1976) y el área sombreada son las incertezas). Curva B determinada en Hunt y Kerrick (1977). Curva C calculada por Schulling y Vink (1967).

Para examinar distintas paragénesis de asociaciones con rutilo y/o titanita, la reacción rutilo + calcita + cuarzo = titanita es combinada con otros equilibrios determinados experimentalmente en secciones de T - X_{CO_2} isobáricas. Para esto, construyen una topología esquemática de las reacciones que contienen titanita y rutilo o que generan equilibrios adicionales que involucran estas fases (Figura 4.11.). Este tipo de diagrama T - X_{CO_2} delinea los campos de estabilidad de los conjuntos minerales que varían de grado metamórfico bajo a alto.

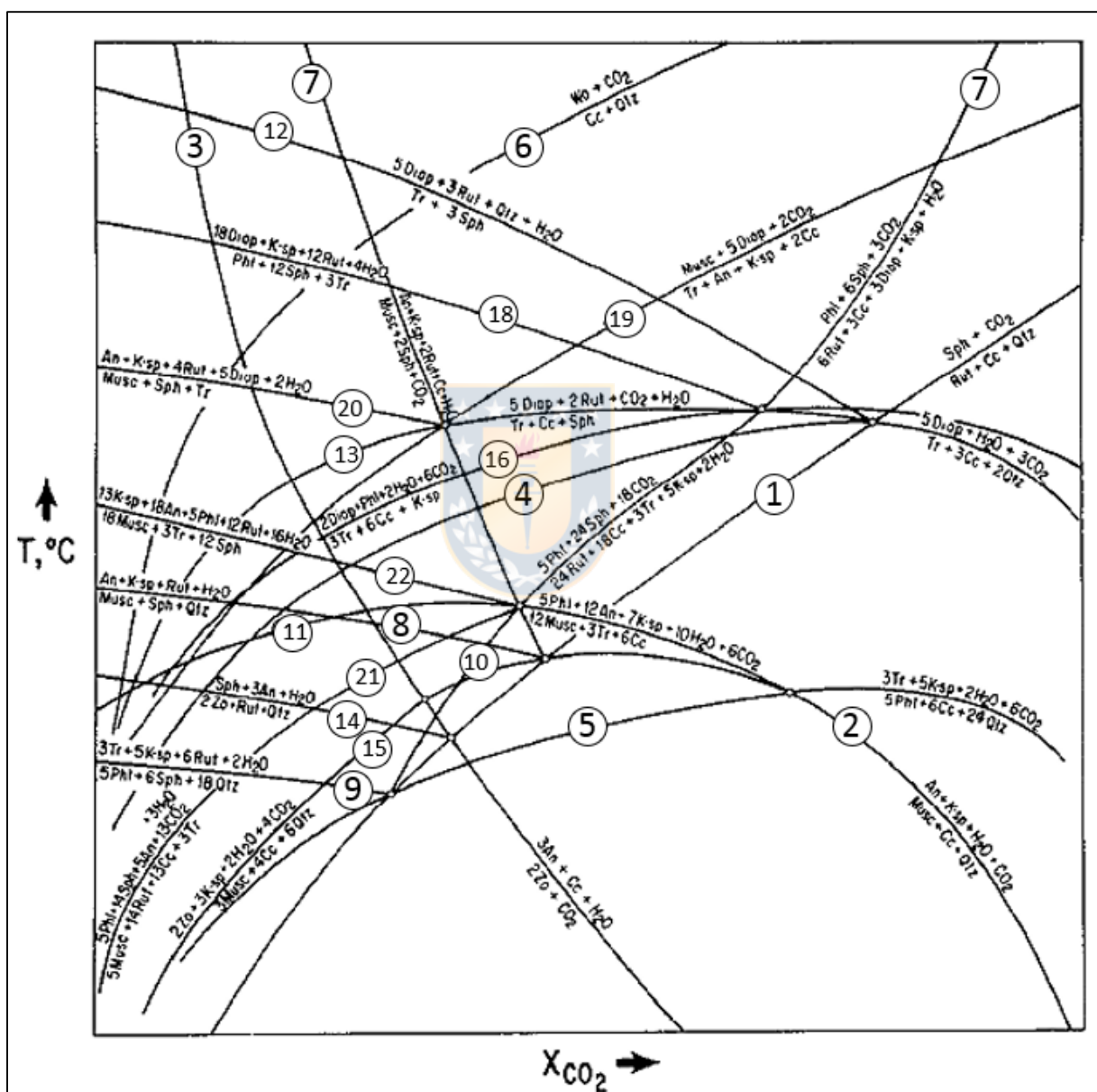


Figura 4.11. Extraída de Hunk y Kerrick (1977): Diagrama esquemático T - X_{CO_2} ilustrando el equilibrio para las asociaciones de titanita. Abreviaciones: An: anortita, Cc: calcita, Diop: Diópsido, K-sp: feldespato potásico, Musc: muscovita, Phl: flogopita, Qtz: cuarzo, Rut: rutilo, Sph: titanita, Tr: tremolita, Zo: zoisita, Wo: wollastonita.

Facies prehnita-pumpellita: Para ilustrar los equilibrios prehnita-titanita-rutilo es elaborado un diagrama $T-XCO_2$ con la reacción $5 \text{ prehnita} = 2 \text{ zoisita} + 2 \text{ grosularia} + 3 \text{ cuarzo} + 4 \text{ H}_2\text{O}$, del cual se obtiene que la reacción $\text{zoisita} + \text{cuarzo} + \text{titanita} = \text{rutilo} + \text{prehnita}$, es un indicador potencial de grado dentro de esta facies, las asociaciones epidota-cuarzo-rutilo y prehnita-titanita-cuarzo se reportan con frecuencia.

Facies esquistos verdes: conjunto epidota-cuarzo-rutilo está limitado por la reacción (14) (Figura 4.11.) y es común en la zona de clorita.

Facies anfibolita: las reacciones que pueden ser útiles para la interpretación de cambios mineralógicos en esta facies, involucran los límites superiores de la estabilidad de muscovita-titanita-cuarzo y flogopita-titanita-cuarzo, reacción (8) y (9) (Figura 4.11.) respectivamente.

Otras facies de altas temperaturas: en granulitas es común el conjunto diópsido-rutilo-cuarzo (reacción (12), Figura 4.11.). El conjunto clinopiroxeno-rutilo limitado por la reacción (13) (Figura 4.11.) ocurre en kimberlitas y eclogitas.

Facies esquistos azules: la asociación epidota-rutilo-cuarzo (baja temperatura, reacción (14), Figura 4.11.), se da en la “zona de epidota” de las facies esquistos azules. Lawsonita-titanita, es característica de la zona de baja temperatura de las facies esquistos azules. La aparición de rutilo-calcita-cuarzo en la “zona de epidota” sugiere una mayor XCO_2 en las rocas de esta zona en comparación a la “zona de lawsonita-titanita” de temperatura más baja.

Respecto a los ambientes diagenéticos, Aldahan y Morad (1988) construyen diagramas de equilibrio que muestran la estabilidad de la titanita y la asociación rutilo-cuarzo-calcita, a partir de reacciones que probablemente ocurren en este tipo de ambientes, en un rango de 25-300°C y 1-2000 bar. La titanita autigénica se forma en rocas afectadas por una temperatura mayor a 100°C. En condiciones metamórficas la estabilidad de la titanita se expresa en términos de fases sólidas y CO_2 , mediante la reacción (2) (reacción (1) de Schulling y Vink (1967) con titanita en los reactantes y rutilo en los productos).



En ambientes naturales el rango de pH común está entre 5-9 (Drever, 1982 en Aldahan y Morad,

1988) y los iones dominantes de Ca, Si y carbonatos son Ca^{2+} , H_4SiO_4 y HCO_3^- , respectivamente. Aldahan y Morad (1988), toman en consideración el trabajo de Schulling y Vink (1967), dado a que ellos determinan la inversión de la reacción (1) de titanita a los reactivos iniciales a temperaturas $>300^\circ\text{C}$ y presiones de CO_2 entre 124 y 355 bar. Por otra parte, Hunt y Kerrick (1977) descartan el efecto de fases acuosas en las curvas de estabilidad y sugieren que la reacción anhidra podría dar alguna discrepancia en el cálculo. Debido a lo anterior Aldahan y Morad (1988), para representar la estabilidad de la titanita en ambientes diagenéticos, sugieren la siguiente reacción equivalente a la reacción (1):



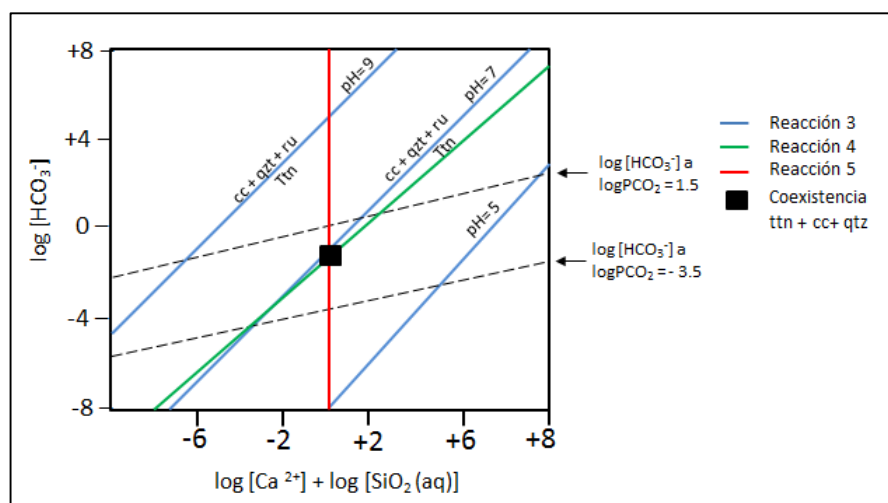


Figura 4.12. Modificada de Aldahan y Morad (1988): Relación de las actividades de los iones en la reacción (3), (4) y (5) a 25°C y 1 atm. Cc: calcita, qtz: cuarzo, ru: rutilo, ttn: titanita.

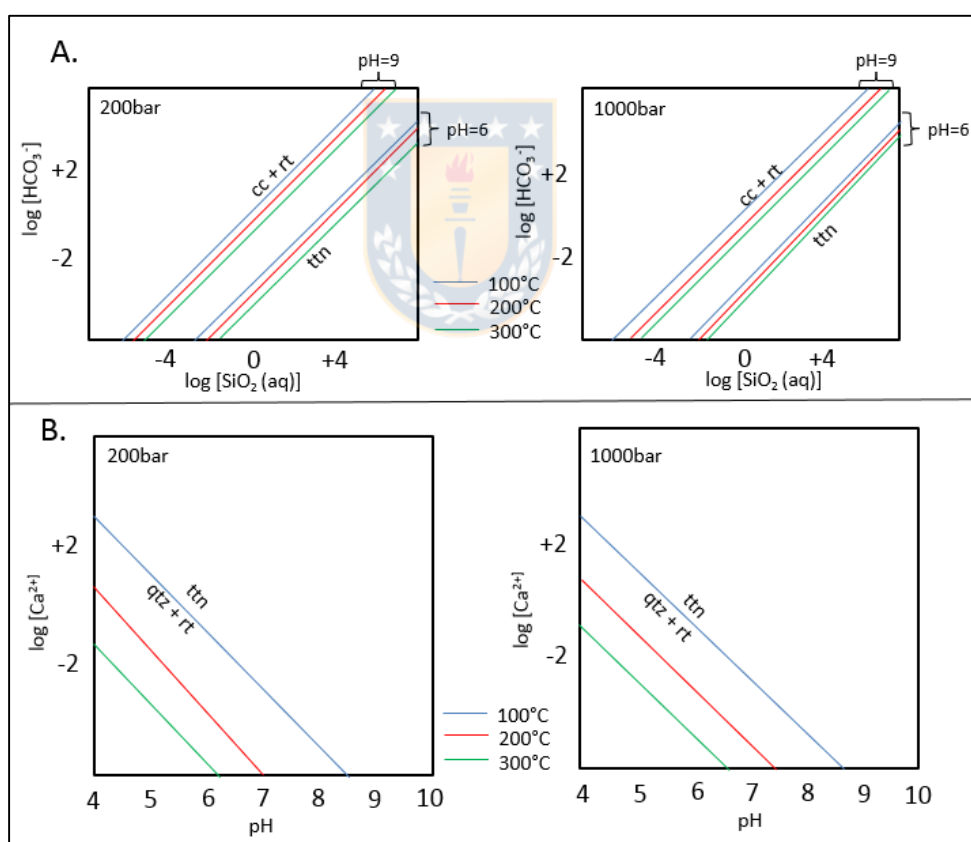


Figura 4.13. Modificada de Aldahan y Morad (1988): A. Relación de las actividades de los iones en la reacción (4) a 200 y 1000 bar y temperaturas de 100-300°C. B. Relación de las actividades de los iones en la reacción (5) a 200 y 1000 bar y temperaturas de 100-300°C. Cc: calcita, qtz: cuarzo, ru: rutilo, ttn: titanita.

De acuerdo con las Figuras 4.12. y 4.13., la estabilidad de la titanita está determinada por pH, $\log[\text{HCO}_3^-]$, $\log[\text{Ca}^{2+}]$ y $\log [\text{SiO}_{2(\text{aq})}]$.

4.5.2. REACCIONES Y DATOS UTILIZADOS

Para identificar el posible campo de estabilidad de la titanita y la asociación rutilo-cuarzo-calcita, dentro del contexto hidrotermal de los fluidos que afectan las rocas del yacimiento El Teniente, se elaboran diagramas a partir de reacciones que consideran componentes acuosos, ya que son fundamentales en los procesos hidrotermales.

Los cálculos de constantes termodinámicas empleadas son entregados por el software CRONO (Novoselov y Souza, 2013) y calculados para un rango de temperatura de 200 a 600°C y presiones de 200, 400 y 600 bares (Anexo V, Termodinámica). Estos valores representan las condiciones hidrotermales, consistentes con estudios previos en El Teniente y otros yacimientos tipo pórfido y/o afectados por fluidos hidrotermales. Rabbia y otros (2009), establecen que el rutilo hidrotermal del yacimiento El Teniente, se forma bajo condiciones hidrotermales a temperaturas entre 400 y 700°C. Además, Klemm y otros (2007) realizan mediciones microtermométricas de inclusiones fluidas de El Teniente, que arrojan temperaturas entre 200 y ~550°C. En cuanto a las presiones, los rutilos asociados con depósitos tipo pórfido cuprífero, se forman a presiones de unos pocos cientos de MPa (Rabbia y Hernández, 2012), Klemm y otros (2007) establecen una presión de 300 bar asociada a la etapa de alteración magmática tardía y de 200 bar para la hidrotermal principal, ambas etapas correspondientes a la etapa de Mineralización Principal (Vry y otros, 2010), también, Skewes y Holmgren (1993) determinan presiones de inclusiones fluidas primarias del yacimiento Los Bronces, las cuales varían entre 50 y 640 bar.

En base al trabajo de Aldahan y Morad (1988), las reacciones utilizadas son la (6) modificada de la reacción (2); y la (3).



Sus respectivas constantes de equilibrio (K):

$$K_6 = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SiO}_{2(\text{aq})}]}{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_{2(\text{g})}]}$$

$$K_3 = \frac{[Ca^{2+}][SiO_{2(aq)}]}{[H^+]^3[HCO_3^-]}$$

Las actividades de sílice acuosa se calculan mediante la reacción:



Y los datos termodinámicos son entregados también por el software CRONO (Anexo V, Termodinámica). La constante de equilibrio de la reacción (7) es:

$$K_7 = \frac{1}{[SiO_{2(aq)}]}$$

En la reacción (6), para obtener las presiones parciales de CO₂ se elige un intervalo de pH de 3 a 8, y se calcula para 200 bar en un rango de temperatura de 200 a 350°C, asimismo, para 400 bar a temperaturas de 200 a 450°C y para 600 bar de 200 a 600°C (Anexo V, Termodinámica). El rango de pH elegido se debe a que altos valores de pH son favorables para la formación de la titanita (Aldahan y Morad, 1988) y de acuerdo con la mineralogía de las muestras estudiadas, las alteraciones predominantes son la alteración potásica y filica, donde los fluidos de la alteración potásica son neutros a alcalinos y en la filica de 5 a 6 (Lowell y Guilbert, 1970; Corbett y Leach, 1998). Las temperaturas máximas empleadas, es decir, 350°C para 200 bar, 450° para 400 bar y 600°C para 600 bar, son las temperaturas límite que se utilizan debido a que a partir de esos valores se llega al punto crítico del agua, por lo cual, ocurre un cambio en la energía de Gibbs dado a una variación en la constante dieléctrica del agua y su densidad en dicho punto. Otro procedimiento aplicado, es seleccionar valores de presión parcial de CO₂ (log[CO_{2(g)}]) de -6 a 4 bar, y a partir de ellos calcular el pH del fluido, para cada temperatura y presión dada (Anexo V, Termodinámica). Todo lo anterior, se efectúa con log[Ca²⁺] de -3 y -2, ya que los valores esperados de [Ca²⁺] son del orden de 0.001 a 0.01 M. Esto, proviene del desglose de la constante de equilibrio de la reacción (6), es decir, K₆ que al despejar la actividad de CO₂ queda como la siguiente expresión:

$$\log K_6 = \log[Ca^{2+}] + \log[SiO_{2(aq)}] - 2\log[H^+] - \log[CO_{2(g)}] \quad (8)$$

$$\log[CO_{2(g)}] = \log[Ca^{2+}] + \log[SiO_{2(aq)}] + 2pH - \log K_6 \quad (9)$$

El proceso explicado anteriormente, también se aplica para la reacción (3), con los mismos valores de log[Ca²⁺], pH, temperatura y presión, pero eligiendo un rango de log[HCO₃⁻] de -8 a 2 M (Anexo V, Termodinámica), valores designados en base al trabajo de Aldahan y Morad (1988). Al despejar

la constante de equilibrio de la reacción (3) (K_3), queda como:

$$\log K_3 = \log[\text{Ca}^{2+}] + \log[\text{SiO}_{2(\text{aq})}] - 3\log[\text{H}^+] - \log[\text{HCO}_3^-] \quad (10)$$

$$\log[\text{HCO}_3^-] = \log[\text{Ca}^{2+}] + \log[\text{SiO}_{2(\text{aq})}] + 3\text{pH} - \log K_3 \quad (11)$$

Con los datos y cálculos para la reacción (6), se construyen los diagramas de $\log[\text{CO}_{2(\text{g})}]$ v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y pH v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$), para 200, 400 y 600 bares. Con la reacción (3), los diagramas elaborados son $\log[\text{HCO}_3^-]$ v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$) y pH v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$), a 200, 400 y 600 bar. Estos diagramas son generados para evaluar el posible campo de estabilidad de la titanita y la asociación rutilo-cuarzo-calcita formados en un ambiente hidrotermal.

4.5.3. DIAGRAMAS REACCIONES (3) Y (6)

Comenzando con la reacción (6), la Figura 4.14. corresponde al diagrama $\log[\text{CO}_{2(\text{g})}]$ v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$) a 200 bar de presión, muestra que el campo de estabilidad de la titanita se expande con el aumento del pH y lo mismo ocurre con el aumento de la actividad de calcio, es decir, es más estable a $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$ ($[\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$) que a $\log[\text{Ca}^{2+}] = -3$ ($[\text{Ca}^{2+}] = 0.001 \text{ M}$). Para evaluar la fugacidad del CO_2 , se toma de ejemplo el punto (250, 0.15) cruz amarilla en la figura, es decir, a 250°C y $\log[\text{CO}_{2(\text{g})}] = 0.15$, a $\text{pH} = 4$ y $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$, es posible observar que al aumentar el valor de $\log[\text{CO}_{2(\text{g})}]$ (flecha rosada) y mantener constante los otros factores, se hace más estable la asociación cuarzo – rutilo – calcita, por lo tanto, a mayor $f\text{CO}_2$ habrá presencia de rutilo en lugar de titanita, siendo esta última estable en condiciones de menor $f\text{CO}_2$. Por otro lado, si se mantiene constante el pH, $\log[\text{Ca}^{2+}]$ y $\log[\text{CO}_{2(\text{g})}]$, al alterar los valores de temperatura, se genera titanita al aumentar la temperatura (flecha verde) y rutilo al disminuirla.

La Figura 4.15., representa la reacción (6) a 200 bar de presión en un diagrama de pH v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$). De este diagrama se puede desprender que al igual que en la Figura 4.14., el campo de estabilidad de la titanita se ve favorecido con una actividad de calcio mayor correspondiente a 0.01 M ($\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$), en relación a la actividad de calcio de 0.001 M. Para estimar el comportamiento de los minerales en cuestión, se toma el punto (250, 4.92) (cruz amarilla) a $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$ y $\log[\text{CO}_{2(\text{g})}] = 2$, manteniendo constante este último valor, si se aumenta el pH (flecha rosada) se formará titanita y si se disminuye se entra en el campo de estabilidad de la asociación rutilo – cuarzo – calcita. Teniendo en cuenta lo anterior, el diagrama revela que para pH

alcalinos ($\text{pH} > 7$) se requieren de presiones parciales de CO_2 muy altas de $\log[\text{CO}_{2(\text{g})}] = 4$, lo cual sería un valor muy elevado para este sistema, considerando que la presión del fluido es de 200 bar, sin embargo, la titanita en comparación al rutilo, siempre requerirá de pH mayores para generarse. Ahora, en el mismo punto (250, 4.92) manteniendo constante el pH, $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$ y $\log[\text{CO}_{2(\text{g})}] = 2$, pero variando la temperatura, si ésta disminuye se genera rutilo – cuarzo – calcita, y si se aumenta se forma titanita (flecha verde). Respecto a la fugacidad del CO_2 , al comparar las líneas constantes del diagrama, es posible observar que el campo de estabilidad del rutilo se ve favorecido a mayor f_{CO_2} y por ende, la titanita es estable en condiciones de menor fugacidad de CO_2 .

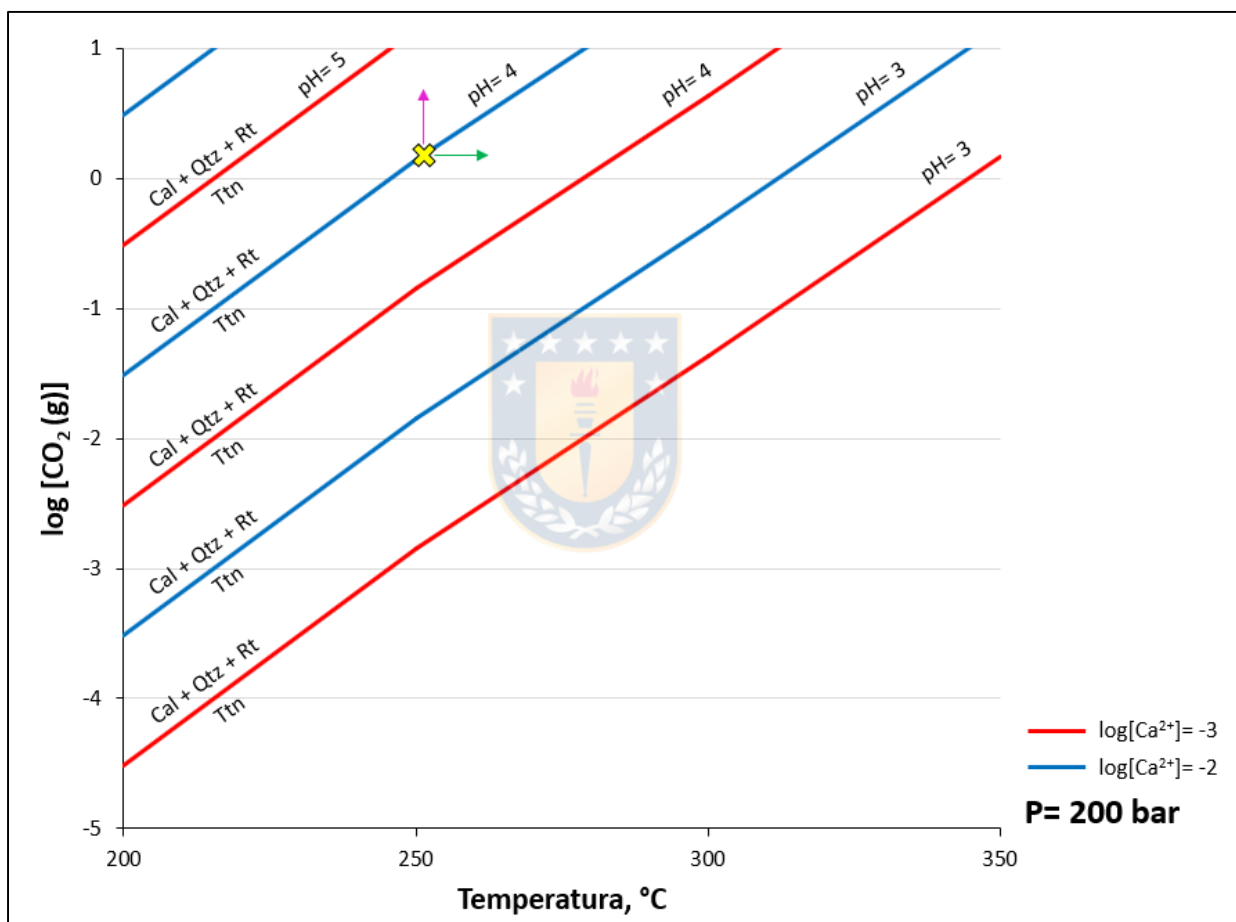


Figura 4.14. Diagrama $\text{CO}_{2(\text{g})}$ versus Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para la reacción (6) a 200 bar de presión.

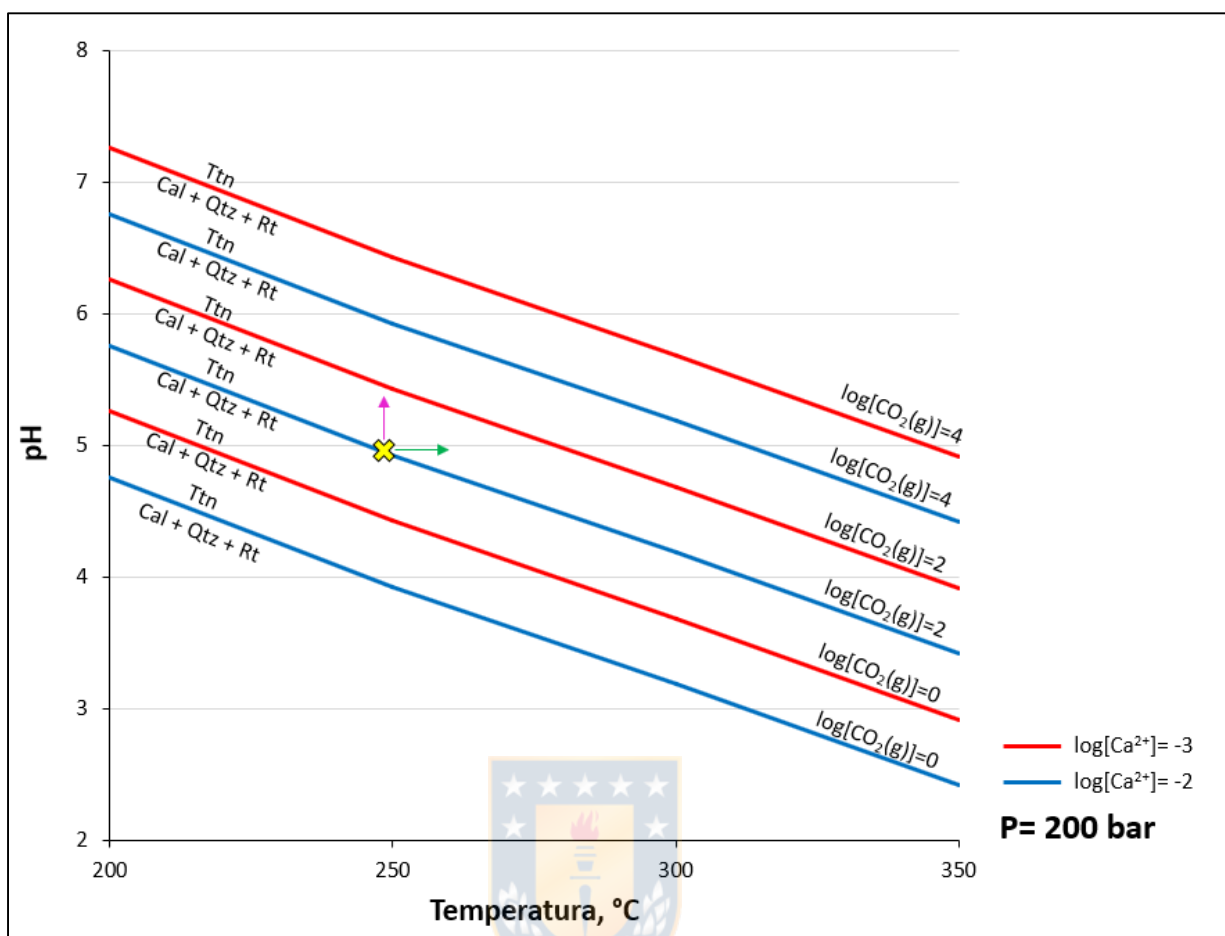


Figura 4.15. Diagrama pH versus Temperatura (°C) para la reacción (6) a 200 bar de presión.

Continuando con la reacción (6), pero esta vez aumentando la presión a 400 bar, es analizada la Figura 4.16. que corresponde al diagrama $\log[\text{CO}_2(\text{g})]$ v/s temperatura (°C). Esta figura muestra cambios muy leves respecto a la Figura 4.14., por lo cual es posible que el aumento de presión no sea mayormente influyente en la estabilidad de la titanita generada a partir de fluidos hidrotermales, esto sería concordante de acuerdo con lo establecido por Aldahan y Morad (1988) para titanitas diagenéticas. De la Figura 4.16., se observa que la titanita se hace más estable a pH más altos, y su campo de estabilidad también se ve favorecido con un aumento de la actividad de Ca^{2+} , en este caso, a $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$. Para analizar la fugacidad del CO_2 , se toma de ejemplo el punto (250, 0.14) cruz amarilla en la figura, es decir, a 250°C y $\log[\text{CO}_2(\text{g})] = 0.14$, a pH= 4 y $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$, es posible observar que al aumentar el valor de $\log[\text{CO}_2(\text{g})]$ (flecha rosada) y mantener constante los otros factores, se hace más estable la asociación cuarzo – rutilo – calcita, por lo tanto, a mayor $f\text{CO}_2$ habrá presencia de rutilo en lugar de titanita, siendo esta última estable en condiciones de menor $f\text{CO}_2$. Por otro lado, si se mantiene constante el pH, $\log[\text{Ca}^{2+}]$ y $\log[\text{CO}_2(\text{g})]$, al alterar los valores

de temperatura, se genera titanita al aumentar la temperatura (flecha verde) y rutilo al disminuirla. Este diagrama también muestra que, a temperaturas sobre 400°C, se requieren presiones parciales de CO_2 mayores a 1 para $\text{pH}=3$ y para pH más alcalinos, se necesitarían presiones parciales de CO_2 mucho mayores que los 400 bar (presión del sistema para este diagrama). Estos valores de $\log[\text{CO}_{2(g)}]$ serían incluso mayores a 10 para pH de 6 a 8 (Anexo V, Termodinámica), lo cual no sería representativo.

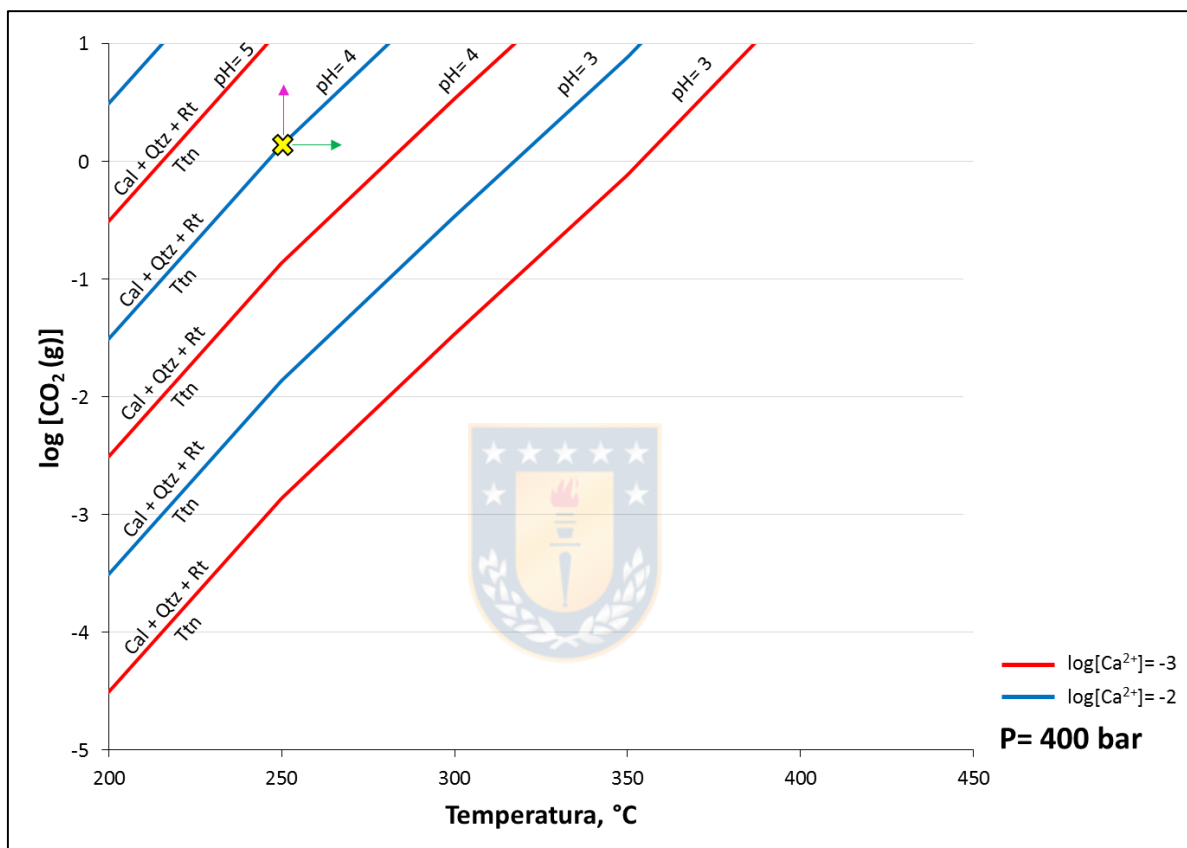


Figura 4.16. Diagrama $\text{CO}_{2(g)}$ versus Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para la reacción (6) a 400 bar de presión.

Otro diagrama representativo de la reacción (6) a 400 bar de presión, es la Figura 4.17. de tipo pH v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$). En él se muestra la misma tendencia de la Figura 4.15. pero exhibiendo un cambio en la pendiente a los 400°C debido a los cálculos termodinámicos. Lo anterior no tiene mayor incidencia, ya que el comportamiento de las fases sólidas no se ve afectada. En la Figura 4.17. el campo de estabilidad de la titanita aumenta con la actividad de calcio máxima, es decir, 0.01 ($\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$). Al situarse en la curva de $\log[\text{CO}_{2(g)}] = 2$ a $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$, y utilizando el punto (300, 4.23) (cruz amarilla) como ejemplo, se deduce que si se mantienen constantes la actividad de calcio, presión parcial del CO_2 y temperatura, al aumentar el pH (flecha rosada) se forma titanita y al disminuirlo se genera rutilo. Manteniendo constantes todas las variables, pero modificando la

temperatura, es visible que al aumentarla (flecha verde) es favorecida la formación de titanita y al disminuirla se entra al campo de estabilidad de la asociación rutilo – cuarzo – calcita. Al igual que en la Figura 4.15., para que se genere titanita a pH alcalinos (> 7) es necesario que las presiones parciales del CO_2 sean muy elevadas para que este mineral sea estable. El análisis de las curvas de presión parcial de CO_2 , indica que el rutilo es estable a mayores fugacidades de CO_2 y, por lo tanto, la titanita se genera a condiciones de menor $f\text{CO}_2$.

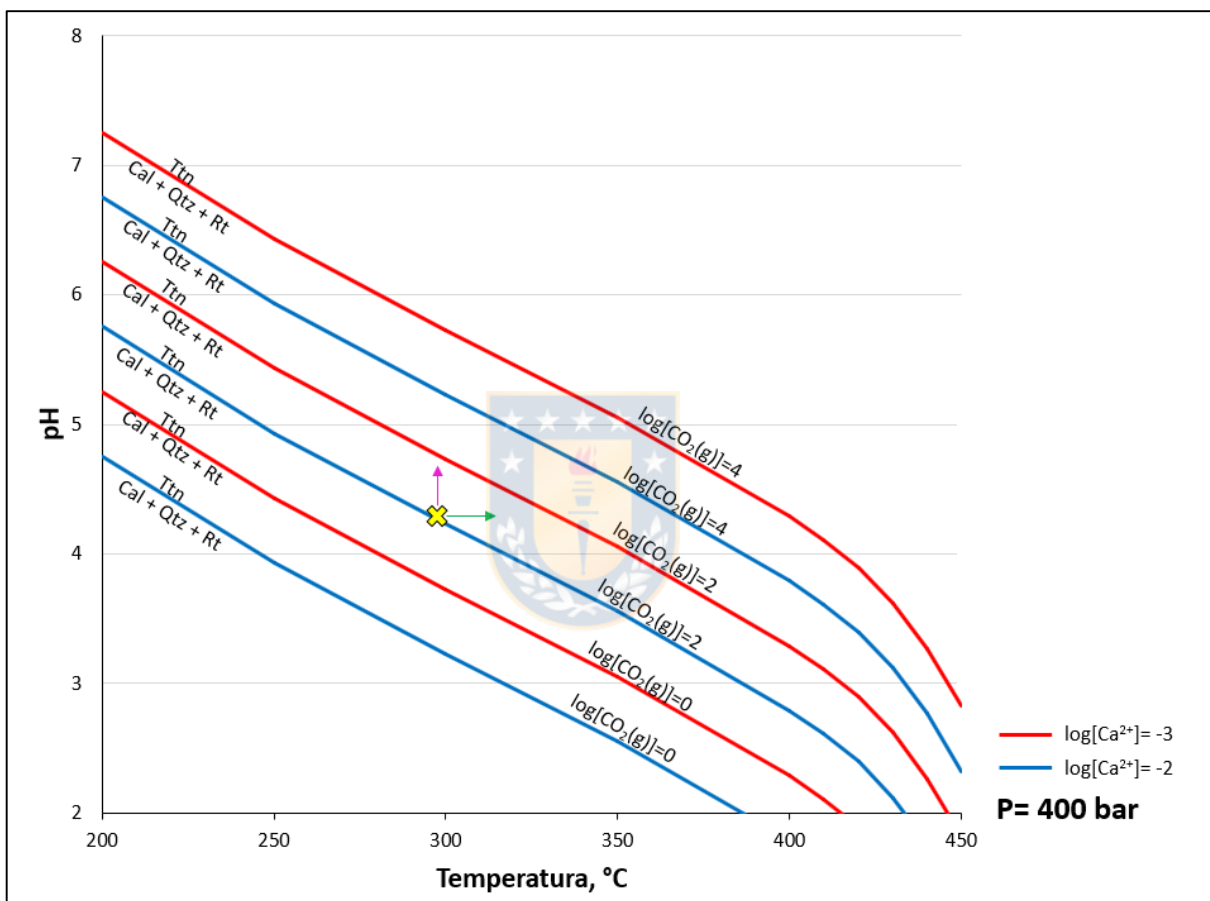


Figura 4.17. Diagrama pH versus Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para la reacción (6) a 400 bar de presión.

Para finalizar con la reacción (6), se construyen diagramas a una presión de 600 bar. La Figura 4.18. es el diagrama de $\log[\text{CO}_{2(\text{g})}]$ v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$), en el cual se puede observar que el campo de estabilidad de la titanita aumenta a medida que se incrementa el pH y la actividad de calcio, es decir, la titanita más estable a una actividad de calcio de $[\text{Ca}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$. Es tomado un punto del diagrama como ejemplo, en este caso se selecciona el punto (300, -0.50) (cruz amarilla), el cual indica una temperatura de 300°C , $\log[\text{CO}_{2(\text{g})}] = -0.50$, $\text{pH} = 4$ y $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$. Si en este punto se incrementa el valor de $\log[\text{CO}_{2(\text{g})}]$ (flecha rosada) y los demás factores se mantienen invariantes,

se entra en la zona de estabilidad la asociación rutilo – cuarzo – calcita, lo que quiere decir que a mayor $f\text{CO}_2$ se genera rutilo y a menor $f\text{CO}_2$, se va a desarrollar titanita. En lo que respecta a la temperatura, si este factor se aumenta (flecha verde) y el pH, actividad de calcio y fugacidad de CO_2 se mantienen constantes, se favorece la formación de titanita. Además, este diagrama muestra que a temperaturas sobre 450°C aproximadamente, se requieren de presiones parciales de CO_2 muy elevadas para la formación de titanita, las cuales exceden la presión del sistema de 600 bar (Anexo V, Termodinámica).

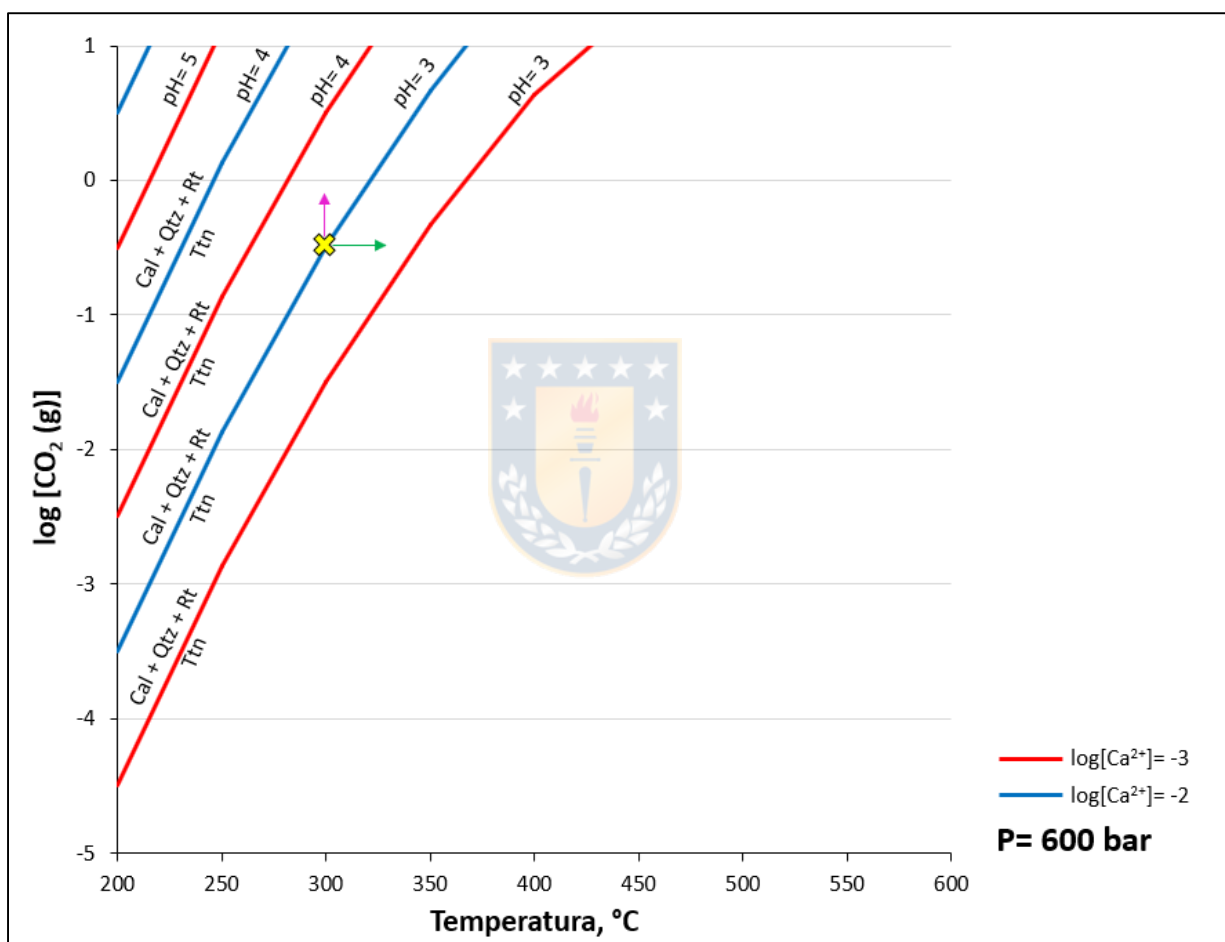


Figura 4.18. Diagrama $\text{CO}_{2(\text{g})}$ versus Temperatura ($^\circ\text{C}$) para la reacción (6) a 600 bar de presión.

Por último, la Figura 4.19. corresponde al diagrama pH v/s temperatura ($^\circ\text{C}$) a 600 bar para la reacción (6). De manera similar a la Figura 4.17. este diagrama exhibe variaciones de pendiente y un quiebre a los 500°C , generado por su cercanía al punto crítico del agua. En este diagrama se ve favorecido el campo de estabilidad de la titanita con el aumento de la actividad de calcio máxima correspondiente a 0.01 M, al igual que en el resto de todos los diagramas de la reacción (6). Se

toma el punto (350, 3.67) (cruz amarilla) situado en la curva de $\log[\text{CO}_{2(g)}] = 2$ y de actividad de calcio de 0.01 M, al mantener sin variar estos últimos dos factores y la temperatura, al incrementar el pH (flecha rosada) se genera titanita y al disminuirlo se forma rutilo. Al mantener constantes todas las variables y al aumentar la temperatura (flecha verde), se puede ver que con esto se forma titanita y al disminuirla pierde su estabilidad, pasando al campo de la asociación rutilo – cuarzo – calcita. Al igual que en las Figuras 4.15. y 4.17., para que se forme titanita a pH alcalinos (>7) las presiones parciales de CO_2 deben ser muy elevadas. Observando las curvas de presión parcial de CO_2 , éstas indican que la titanita se genera en condiciones de menor $f\text{CO}_2$, mientras que el rutilo es estable a mayores fugacidades de CO_2 .

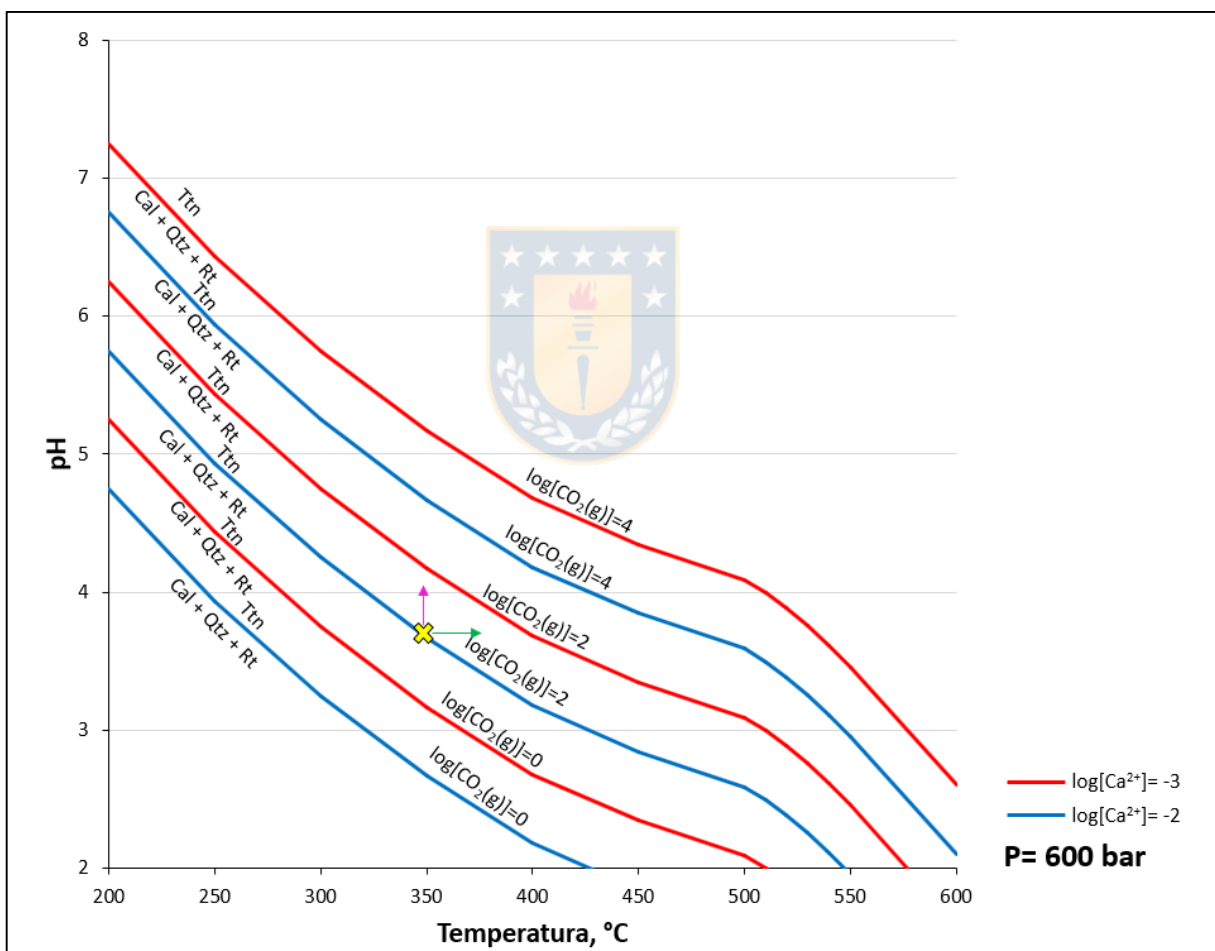


Figura 4.19. Diagrama pH versus Temperatura (°C) para la reacción (6) a 600 bar de presión.

Siguiendo con la reacción (3), la Figura 4.20. representa dicha reacción a una presión de 200 bar y corresponde a un diagrama de $\log[\text{HCO}_3^-]$ v/s temperatura (°C). Esta figura es similar a los diagramas de $\log[\text{CO}_{2(g)}]$ v/s temperatura (°C) de la reacción (6), pero las líneas de este diagrama

tienen una menor inclinación. Observando la variación del pH, es notorio que el campo de estabilidad de la titanita aumenta con un pH más alcalino y a su vez, se ve favorecido con una actividad de calcio de 0.01. Situándose en el punto (250, -1.53) (cruz amarilla) como ejemplo, a pH= 8, $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$, 250°C y $\log[\text{HCO}_3^-] = -1.53$, si se aumenta la actividad del HCO_3^- (flecha rosada) manteniendo constantes las demás variables, se forma la asociación rutilo – cuarzo – calcita, por lo cual, la titanita aumenta a medida que disminuye la actividad del HCO_3^- . En el mismo punto, pero ahora cambiando la temperatura, si esta variable aumenta (flecha verde) se favorece la formación de titanita.

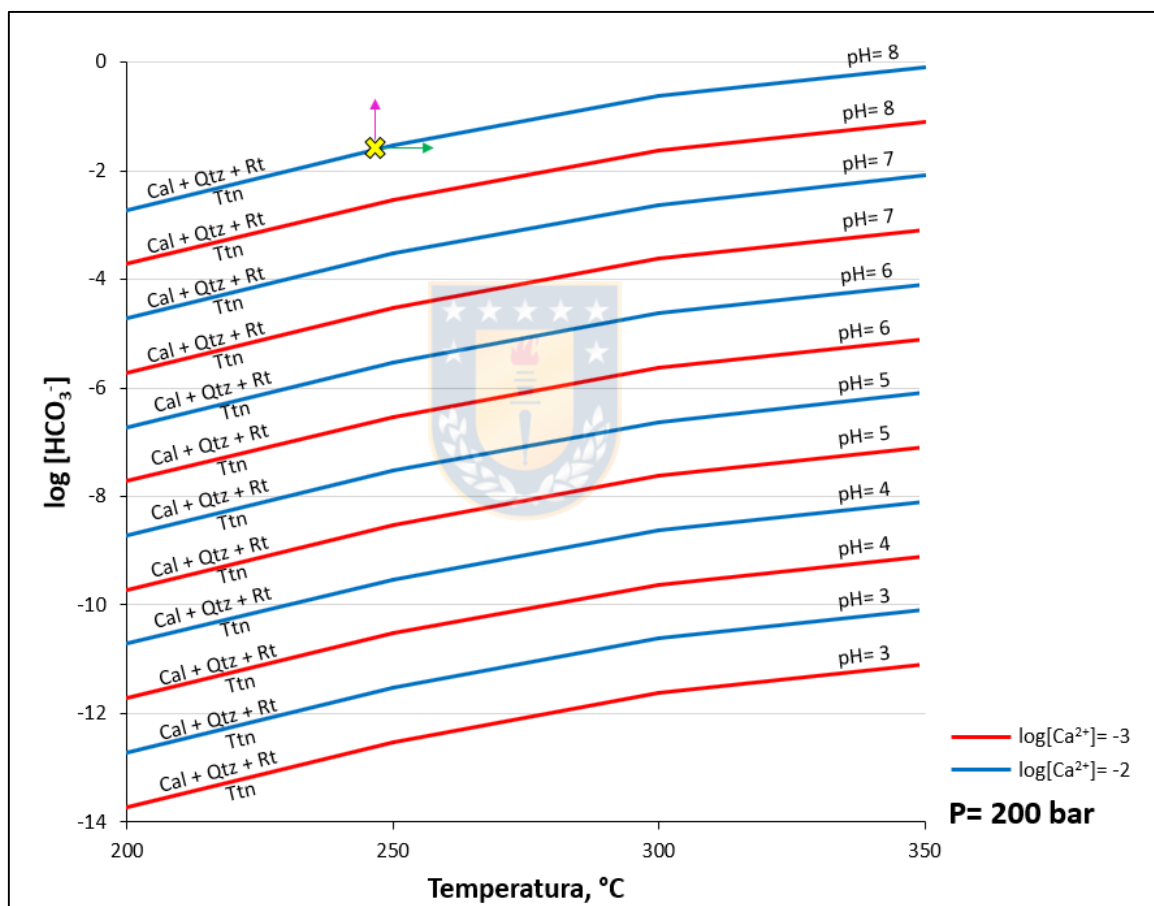


Figura 4.20. Diagrama $\log[\text{HCO}_3^-]$ versus Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para la reacción (3) a 200 bar de presión.

La Figura 4.21. es un diagrama de pH v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$) a 200 bar de presión para la reacción (3). Al comparar las líneas de $\log[\text{HCO}_3^-]$, se desprende que el campo de estabilidad de la titanita se expande con la disminución de la actividad de HCO_3^- y, por otro lado, este campo también aumenta con una actividad de calcio mayor, siendo más favorable para la titanita el valor de

$\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$. Para evaluar la variación de pH y temperatura, se elige el punto (250, 4.76) (cruz amarilla), a $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$, $\log[\text{HCO}_3^-] = -8$, 250°C y $\text{pH} = 4.76$, de este punto se concluye que al aumentar el pH (flecha rosada) se entra al campo de estabilidad de la titanita y por ende, se forma dicho mineral, y a valores de pH menores se forma la asociación rutilo – cuarzo – calcita. Respecto a la temperatura, si los demás factores quedan inalterables y se aumenta la temperatura (flecha verde), se genera titanita y en el caso contrario, se desarrolla rutilo.

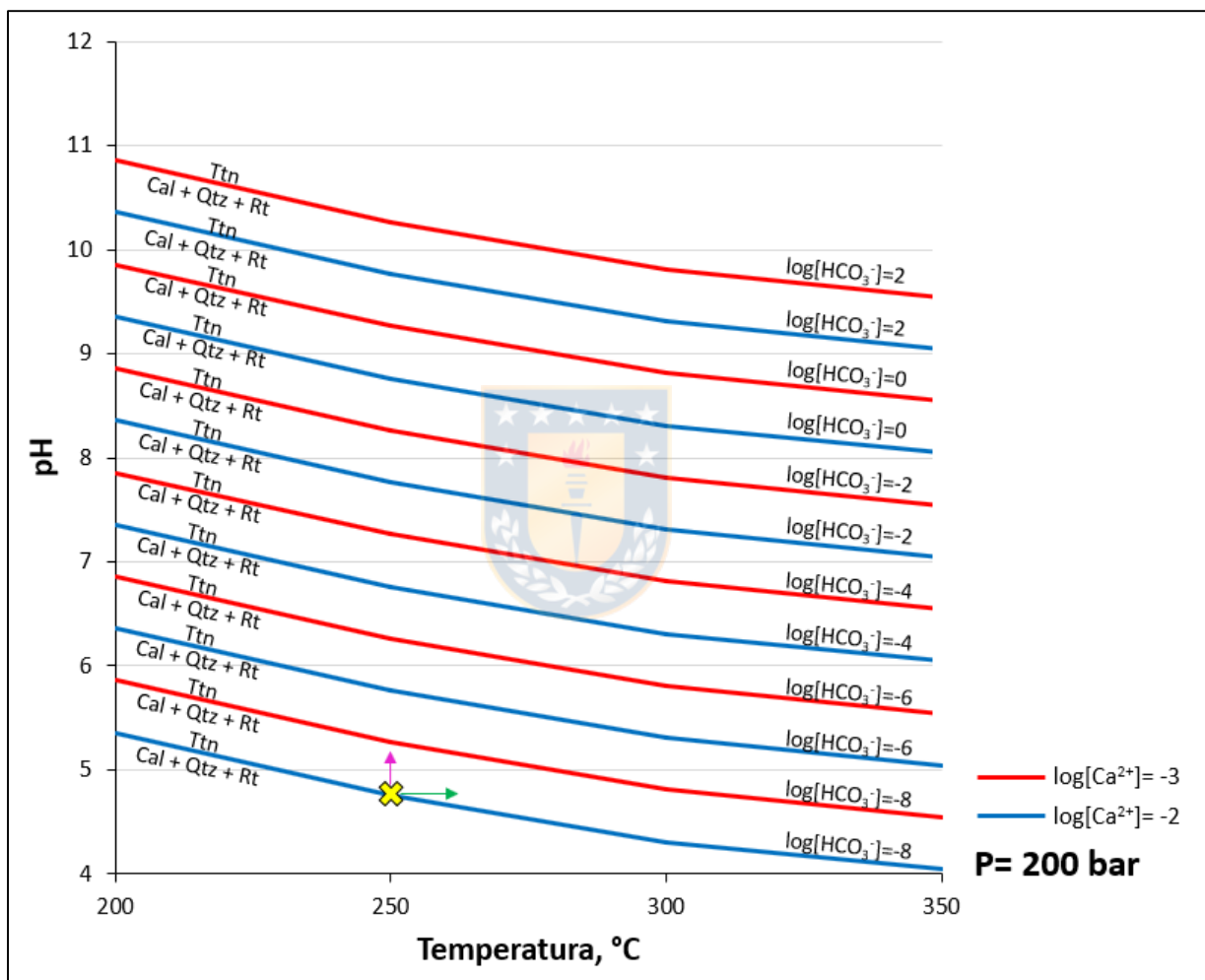


Figura 4.21. Diagrama pH versus Temperatura ($^\circ\text{C}$) para la reacción (3) a 200 bar de presión.

Ahora, la presión para la reacción (3) se aumenta a 400 bar y se representa en la Figura 4.22. correspondiente al diagrama de $\log[\text{HCO}_3^-]$ v/s temperatura ($^\circ\text{C}$). Este diagrama muestra un cambio de pendiente desde los 350°C y se vuelve más abrupto a los 400°C , debido a que se aproxima a la zona crítica del agua cambiando sus propiedades. La estabilidad de la titanita aumenta con el incremento de la actividad de calcio y un pH más alcalino. A pesar adicionar 200 bar de presión al

sistema, ese aumento no tiene mayor relevancia en los cálculos ni en los diagramas, esto es verificable en el Anexo V, Termodinámica, donde se pueden contrastar las tablas para la reacción (2) a 200 bar y 400 bar. Lo anterior coincide con las conclusiones de Aldahan y Morad (1988), que demuestran la poca incidencia de presión en la estabilidad de la titanita en ambientes diagenéticos. Tomando como muestra el punto (300, -0.62) (cruz amarilla) a $\text{pH}=8$, $\log[\text{Ca}^{2+}]=-2$, 300°C y $\log[\text{HCO}_3^-]=-0.62$, manteniendo constante el pH, actividad de calcio y temperatura, pero modificando las actividades de HCO_3^- , se ve que al aumentar (flecha rosada) estos valores se va a formar rutilo y al disminuirlos titanita. En el mismo punto, y ahora variando la temperatura se cumple el mismo patrón visto con anterioridad en todos los diagramas, favoreciéndose el desarrollo de la titanita con un incremento en la temperatura (flecha verde). Desde los 400°C , el comportamiento respecto a la actividad de HCO_3^- no se ve afectado, sin embargo, para la temperatura el efecto es contrario ya que si se aumenta la temperatura se verá favorecida la formación la asociación rutilo – cuarzo – calcita, esto es debido al cambio de pendiente abrupto que ocurre a dicha temperatura.

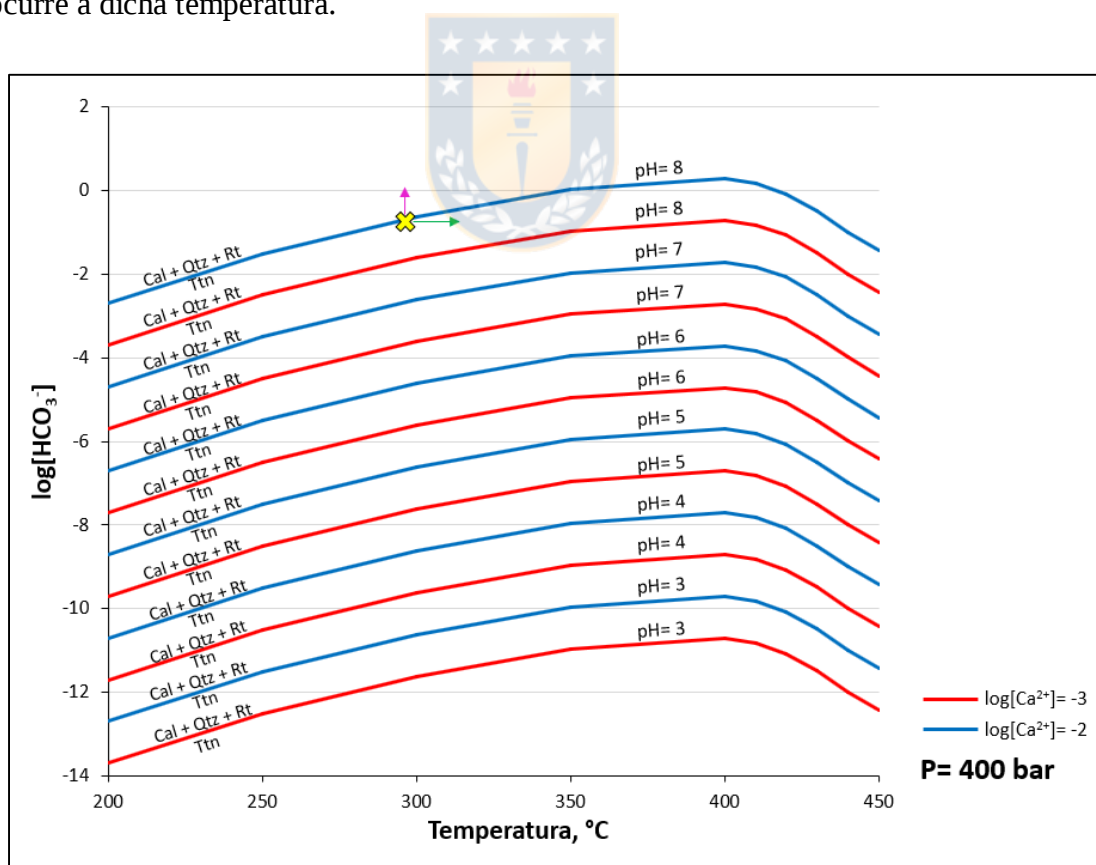


Figura 4.22. Diagrama $\log[\text{HCO}_3^-]$ versus Temperatura ($^\circ\text{C}$) para la reacción (3) a 400 bar de presión.

Otro diagrama para la reacción (3) a 400 bar, es la Figura 4.23. de pH v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$), el cual presenta un quiebre en las pendientes de las curvas a los 350 y 400 $^{\circ}\text{C}$ como en la Figura 4.22. Este punto de cambio en las pendientes a los 400 $^{\circ}\text{C}$, también se da a los 400 bar para la reacción (6) en la Figura 4.17. debido al cambio en la constante dieléctrica del agua a esas condiciones de T-P. La Figura 4.23. indica que la titanita amplía su campo de estabilidad con la disminución de la actividad de HCO_3^- y a su vez, aumenta con una mayor actividad de calcio de 0.01 M en comparación a 0.001 M, tal como se ha visto en los diagramas anteriores. Para representar el comportamiento de la titanita, se toma el punto (300, 4.31) (cruz amarilla), a $\log[\text{HCO}_3^-] = -8$, $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$, 300 $^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH} = 4.31$, si se aumenta el valor del pH manteniendo los demás factores invariables, se va a formar titanita, y al acercarse a pH más ácidos prevalece la formación de la asociación rutilo – cuarzo – calcita. Para este mismo punto, si sólo se cambia la temperatura se puede ver que al aumentarla va a formarse titanita y en el caso contrario, se forma rutilo. A partir de los 400 $^{\circ}\text{C}$ debido al cambio de pendiente, la titanita se ve favorecida con una disminución de la temperatura.

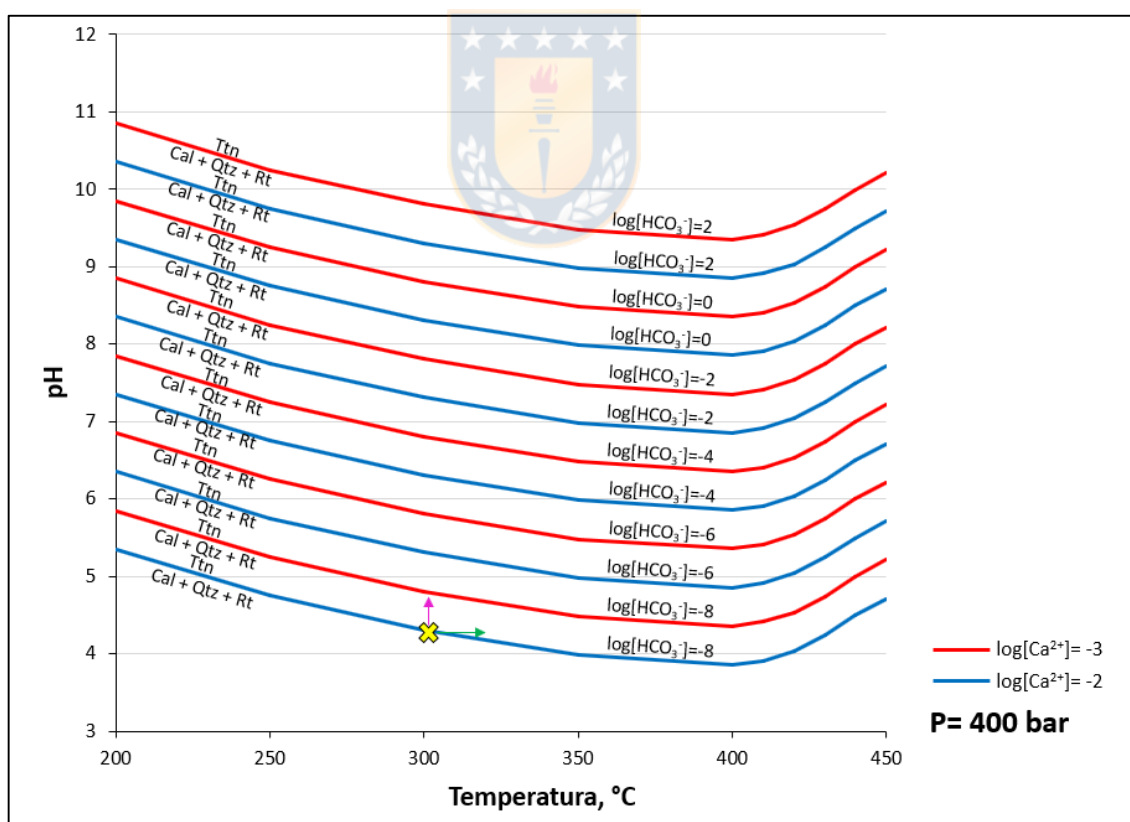


Figura 4.23. Diagrama pH versus Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para la reacción (3) a 400 bar de presión.

Terminando con la reacción (3), se confeccionan dos diagramas a 600 bar de presión, el primero de ellos corresponde a la Figura 4.24. siendo un diagrama de $\log[\text{HCO}_3^-]$ v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$). En

esta figura, también ocurren cambios notorios en las pendientes, entre los 400 y 600°C. La titanita aumenta su campo de estabilidad a medida que se van incrementando los valores de pH, por lo tanto, es más estable a pH alcalinos, caso contrario a lo que ocurre con la asociación rutilo – cuarzo – calcita, el cual aumenta su estabilidad a pH más bajos. Si se observan las actividades de calcio, indican que la formación de titanita es facilitada con un $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$ en comparación a una actividad de calcio menor de $\log[\text{Ca}^{2+}] = -3$. La titanita aumenta con una disminución en la actividad de HCO_3^- , y el aumento de esta variable favorece la estabilidad de la asociación rutilo – cuarzo – calcita, lo anterior es verificable tomando algún punto del diagrama, como por ejemplo el punto (300, -0.58) (cruz amarilla) a $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$ y $\text{pH} = 8$, manteniendo constantes todas las variables y cambiando el $\log[\text{HCO}_3^-]$ (flecha rosada). Bajo el mismo ejemplo, si se cambian los valores de temperatura, se demuestra que la titanita aumenta cuando se incrementa la temperatura (flecha verde). Debido al cambio de pendiente, desde los 400°C el efecto de la temperatura se vuelve contrario, desfavoreciéndose la formación de titanita con el aumento de temperatura.

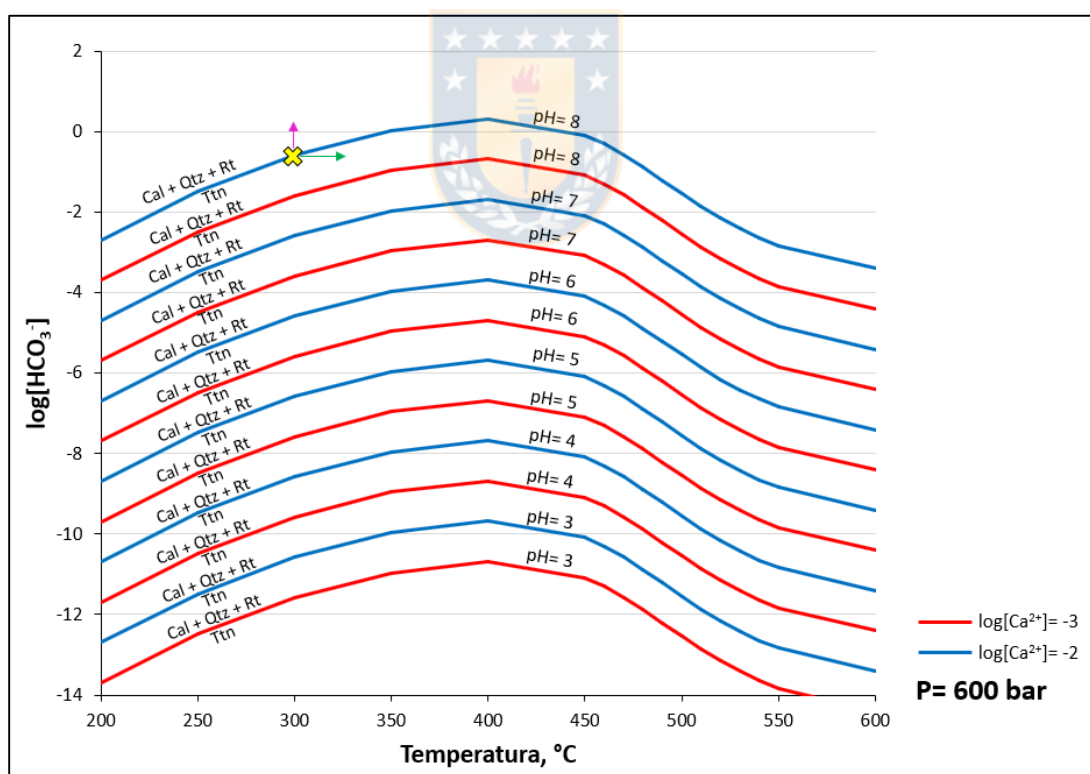


Figura 4.24. Diagrama $\log[\text{HCO}_3^-]$ versus Temperatura (°C) para la reacción (3) a 600 bar de presión.

El último diagrama de la reacción (3) a 600 bar corresponde a la Figura 4.25. de pH v/s temperatura (°C). Esta gráfica también muestra cambios importantes en las pendientes de las curvas, entre los

400 y 600°C. Al comparar las curvas de manera independiente, éstas indican que el campo de estabilidad de la titanita se amplifica al disminuir la actividad de HCO_3^- y que también se incrementa con el aumento de la actividad de calcio, siendo $\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$ el valor más conveniente para la formación de titanita. Eligiendo como ejemplo el punto (300, 4.29) (cruz amarilla) a una actividad de calcio de 0.01 M ($\log[\text{Ca}^{2+}] = -2$), $\log[\text{HCO}_3^-] = -8$, 300°C y pH= 4.29, es visible que si se aumenta el valor del pH (flecha rosada) se forma titanita y al disminuirlo, se genera la asociación rutilo – cuarzo – calcita. En el mismo punto de ejemplo, pero ahora alterando los valores de temperatura, la titanita prevalece con un aumento de la temperatura (flecha verde), mientras que, al bajar este factor, se favorece la formación de rutilo. Sin embargo, desde los 400°C la tendencia es contraria a lo explicado anteriormente. Este último diagrama coincide con las gráficas anteriores para la reacción (3), ya que todos indican que la titanita bajo los 400°C aumenta con la disminución del ion HCO_3^- , aumento de pH, aumento de temperatura y aumento de actividad de calcio, además tiene gran relevancia en su estabilidad la actividad de calcio y poca influencia la presión aplicada.

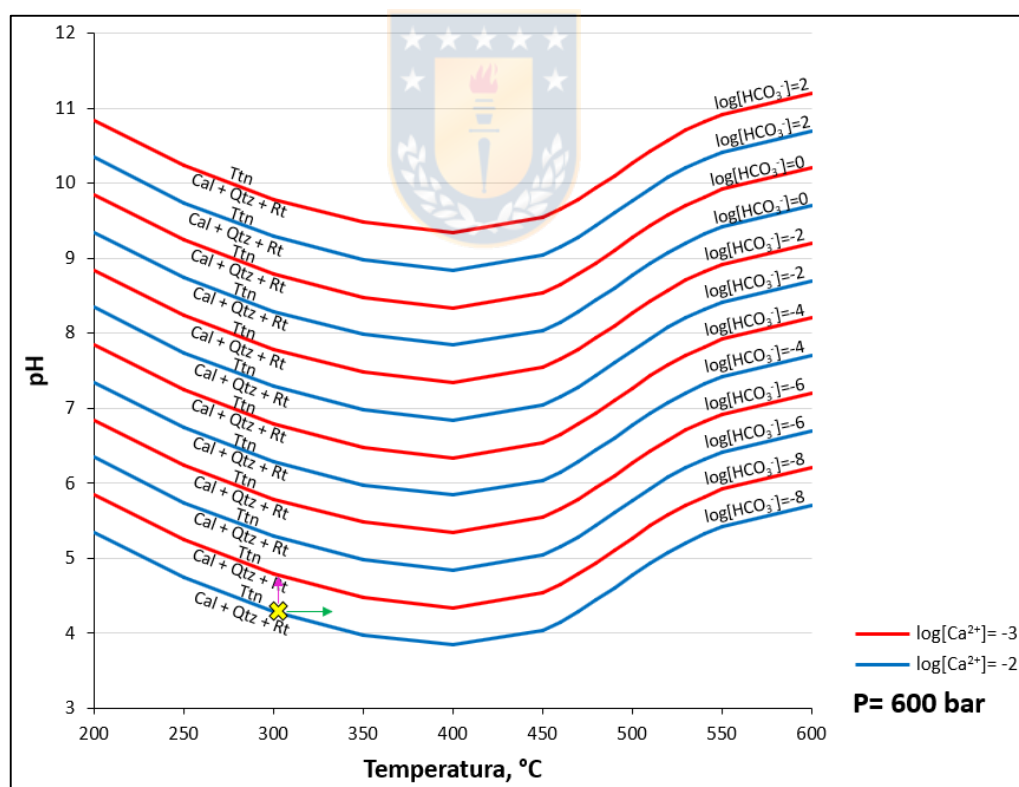


Figura 4.25. Diagrama pH versus Temperatura (°C) para la reacción (3) a 600 bar de presión.

4.5.4. TRANSICIÓN RUTILO-TITANITA

Se realiza un modelamiento geoquímico simulando un sistema cerrado de fluido hidrotermal de origen magmático, que decrece su temperatura desde los 600°C hasta los 200°C, con una presión constante de 600 bar. El volumen inicial del fluido (M , mol kg H_2O^{-1}) es calculado a partir de concentraciones de Na, Mg, K, Ca y Fe en ppm, que se obtuvieron de Klemm y otros (2007) y se recalculan a M , junto con el contenido estimado en base a la saturación de minerales (calcita, albita y rutilo) a 600°C y 600 bar de presión (Anexo V, Termodinámica). Los resultados de este modelamiento numérico son simplificados y dependen mucho de las condiciones iniciales aplicadas para este cálculo, el cual utiliza un volumen de fluido que no considera los minerales de la roca caja con la cual interactúa y, por ende, no contempla las reacciones del fluido con dicha roca. En resumen, este modelamiento tiene como objetivo explicar la transición rutilo-titanita y el cambio redox que esto conlleva.

La Figura 4.26. de $\log \Sigma CO_{2,aq}$ y $CH_{4,aq}$ (M) v/s temperatura (°C), se construye desde la composición del fluido inicial (M , mol kg H_2O^{-1}) obtenido a partir de las concentraciones de los elementos químicos (C, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe y Ti), fuerza iónica (I), pH y pO_2 (Anexo V, Termodinámica).

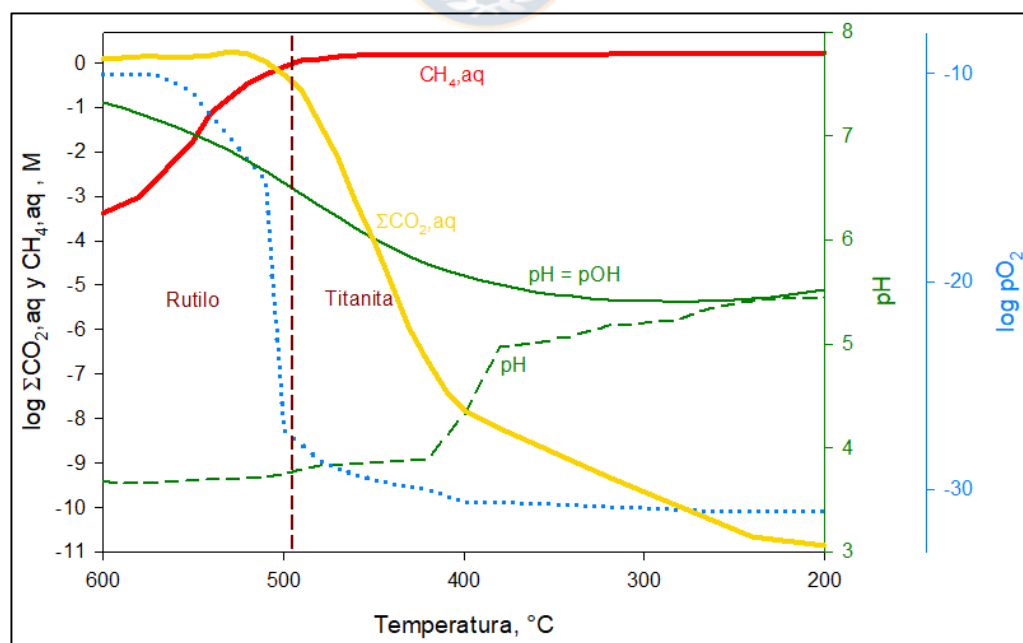


Figura 4.26. Diagrama de $\log \Sigma CO_{2,aq}$ y $CH_{4,aq}$ (M) v/s temperatura (°C), que indica la transición rutilo-titanita a los 495°C. Línea punteada azul indica $\log pO_2$ v/s temperatura (°C).

El rutilo es estable hasta que la temperatura disminuye a 495°C, temperatura a la cual se observa la transición a titanita. En la zona de rutilo, el CH₄, aq a 600°C es de $\sim 4 \times 10^{-4}$ M, su concentración se incrementa con la disminución de la temperatura (hasta 200°C). Lo contrario ocurre con el CO₂, aq, ya que a los 600°C (zona rutilo) tiene una concentración de 1 M que comienza a bajar drásticamente con la precipitación de titanita (disminución de temperatura), llegando a 1×10^{-8} M a los 400°C y continúa descendiendo hasta 1×10^{-11} M a los 200°C. Similar comportamiento al CO₂, aq tiene la pO₂, ya que con presencia de rutilo (600°C) la pO₂ es de 9.4×10^{-11} , luego desciende a 7.7×10^{-28} a los 500°C y llega a 9×10^{-32} a los 200°C (zona de titanita). Esto indica que al formarse titanita, ocurre una disminución en la *f*O₂. Respecto al pH, comienza con 3,7 a los 600°C (zona rutilo) y aumenta hasta casi 4 a los 420°C (zona titanita), al continuar disminuyendo la temperatura el pH sigue aumentando, llegando a 5 a los 380°C y a $\sim 5,5$ a los 200°C.

La Figura 4.27. de Volumen de mineral (cm³ kg H₂O⁻¹) v/s temperatura (°C), muestra que la anhidrita (alta temperatura) tiene un volumen precipitado de 0.38 cm³ kg H₂O⁻¹ a los 600°C donde se observa un peak de este mineral, que con el decrecimiento de la temperatura comienza a disminuir su tasa de precipitación llegando a 0.001 cm³ kg H₂O⁻¹ a los 538°C. Cuando la anhidrita está con baja tasa de precipitación, la calcita comienza a aumentar llegando a un peak de 0.04 cm³ kg H₂O⁻¹ a los 575°C, luego disminuye a 0.01 cm³ kg H₂O⁻¹ a los 550°C, momento en el cual vuelve a aumentar la anhidrita hasta alcanzar un volumen de precipitación de 0.006 cm³ kg H₂O⁻¹. Respecto a los minerales de titanio, el rutilo precipita a los 600°C con una tasa de precipitación de 5.64×10^{-4} cm³ kg H₂O⁻¹ y a partir de los 515°C comienza a bajar drásticamente llegando a 1×10^{-6} cm³ kg H₂O⁻¹ a los 500°C, a los 515°C la titanita aumenta su volumen de precipitación alcanzado un máximo de 4×10^{-4} cm³ kg H₂O⁻¹ a los 440°C, junto a este mineral, se ve un aumento de pirita que a los 500°C tiene un peak de 2.4 cm³ kg H₂O⁻¹. Además, también se observa titanita en las etapas iniciales a altas temperaturas, con 5.4×10^{-5} cm³ kg H₂O⁻¹ a los 590°C y luego con temperaturas más bajas de 380°C alcanza un volumen de precipitación de 1.9×10^{-5} cm³ kg H₂O⁻¹.

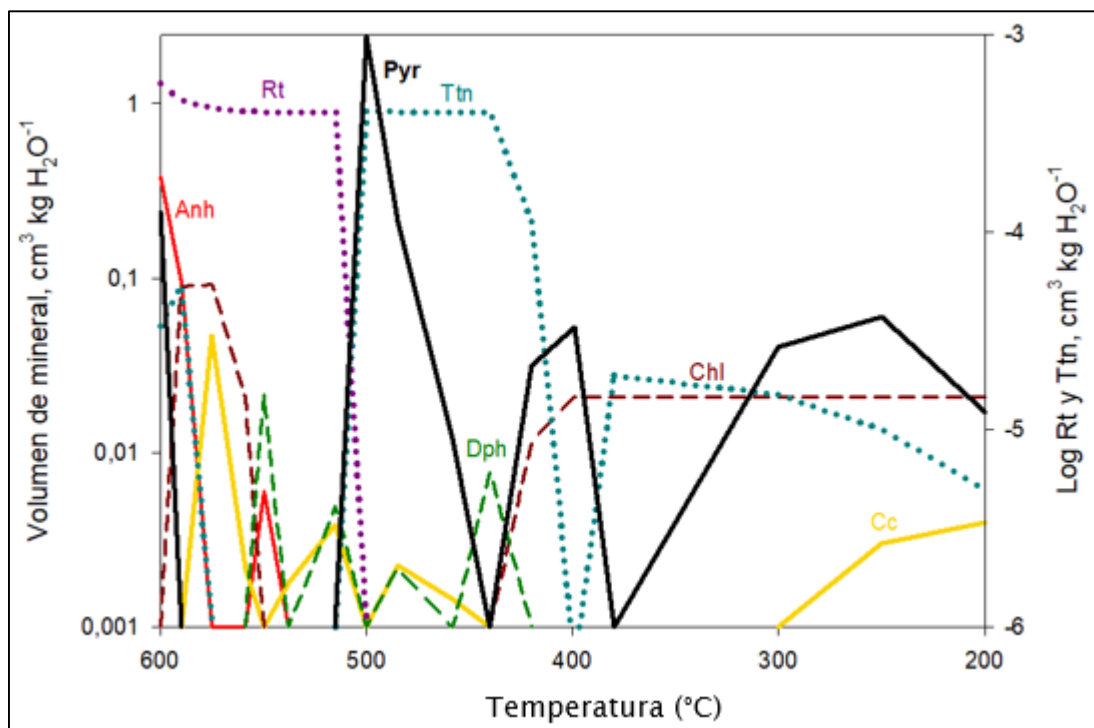


Figura 4.27. Diagrama Volumen de mineral ($\text{cm}^3 \text{ kg H}_2\text{O}^{-1}$) v/s temperatura ($^{\circ}\text{C}$), de minerales secundarios anhidrita (Anh), rutilo (Rt), titanita (Ttn), pirita (Pyr), calcita (Cc), clorita (Chl) y dafnita (Dph).

5. DISCUSIÓN

5.1. QUÍMICA Y CARACTERÍSTICAS DE LAS TITANITAS

Con las mediciones de elementos mayores realizada en microsonda electrónica, es calculada la relación Fe/Al (Tabla 4.4.), que muestran valores únicamente < 1 , de acuerdo con Celis (2015) estos valores no son consistentes con titanitas de origen magmático ya que el rango asignado es de $1 - 1.5$ (Figura 5.1.), correspondiendo entonces a titanitas secundarias o alteradas por fluidos hidrotermales (Celis, 2015). Esta baja relación Fe/Al refleja un aumento de Al^{3+} sustituyendo el sitio del Ti, donde probablemente el exceso de Al^{3+} se remueva de la plagioclasa adyacente (Morad y otros, 2009) durante una alteración sódico – cálcica de alta temperatura ($400 - 600^{\circ}C$) a una profundidad de $1 - 2$ km. En este caso, la relación Fe/Al calculada arroja valores bajos (mediana (a.p.f.u.) de Al: 0.12 y Fe: 0.021) debido a que el Fe^{3+} es bajo, y esto puede explicarse dado que el Fe disponible al momento de la formación de titanita, estaba en condiciones reducidas (Fe^{2+}).

	Titanita magmática	Titanita de alteración hidrotermal o secundaria	Resultados	
Hábito	Euhedral de grano grueso ($> 500 \mu m$)	Anhedral a subhedral de grano fino ($< 40 \mu m$)	Anhedral de grano fino ($15 - 100 \mu m$)	
Fe/Al	Intermedio: $1 - 1.5$	Bajo: < 1 Alto: > 1.5	Bajo: $0.1 - 0.6$	
ΣREE	$5000 - 7000$ ppm	< 5000 ppm	Mediciones 1, 2, 5 - 21 (hidrotermales) $408.5 - 3717.7$ ppm	Mediciones 3, 4 y 6 (magmáticas) $2279.1 - 9543$ ppm
Zr	$200 - 2000$ ppm	$20 - 2000$ ppm	$11 - 317$ ppm	3 y 4: $< LD$ 6: 51 ppm
Th/U	> 1	$0.1 - 10$	$0.05 - 2.58$	$0.89 - 1.55$

Figura 5.1. Comparación de titanita de origen magmático, alteración hidrotermal o secundaria y los resultados obtenidos. El hábito, valores Fe/Al y ΣREE son recopilados de Celis, 2015; Zr y Th/U se extraen de Novoselov y otros, 2020.

Continuando con los elementos traza, la titanita puede desempeñar un papel importante en la distribución de las tierras raras en rocas de distinto origen, ya que las REE reemplazan al Ca mediante sustitución acoplada: $Ca^{2+} + Ti^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+}(REE, Y)^{3+} + Ti^{4+}(Al, Fe)^{3+}$ (Green y Pearson,

1986; Enami, Suzuki y otros, 1993; en Celis, 2015). El Eu y el Ce pueden cambiar su estado de oxidación de Eu^{3+} a Eu^{2+} , y Ce^{3+} a Ce^{4+} , dando anomalías positivas o negativas en diagramas normalizados al condrito (Ismail y otros, 2014). De las 21 mediciones realizadas, 18 de ellas presentan una fuerte anomalía positiva de Eu (Figura 4.7.), mientras que sólo una tiene anomalía negativa (medición 3 en Figura 4.8.) y dos de ellas sin anomalías (mediciones 4 y 6 en Figura 4.8.). Esta tendencia, descartaría que dichos granos sean de origen magmático, ya que las titanitas magmáticas exhiben una fuerte anomalía negativa de Eu que se debe a la incorporación preferencial del Eu^{2+} durante la cristalización temprana de plagioclasas (Pan y Fleet, 1993). Las anomalías positivas de Eu resultan de la incorporación de Eu^{2+} junto con Ca^{2+} en titanitas alteradas debido a la reducción de Eu^{3+} a Eu^{2+} (Horie y otros, 2008), además el Eu^{2+} es fuertemente fraccionado por las plagioclasas y su posterior disolución favorecería la disponibilidad de Eu^{2+} para su incorporación al sitio de Ca^{2+} de las titanitas. Esta disolución de plagioclasas al consumir H^+ del fluido, genera un incremento en el pH.

Las fluctuaciones de la anomalía de Eu tienden a correlacionarse con variaciones de $f\text{O}_2$ potenciadas por metasomatismo (Lottermoser, 1992 en Micko, 2010), donde una anomalía positiva de Eu refleja una disminución de la $f\text{O}_2$ debido a que fluidos hidrotermales oxidantes interactúan con una roca huésped amortiguadora (Micko, 2010). La relación $\text{Eu}/\text{Eu}^* \leq 1$ indica condiciones altas de $f\text{O}_2$ y $\text{Eu}/\text{Eu}^* \geq 1$ condiciones de $f\text{O}_2$ bajas (Horie y otros, 2008), estos valores en las mediciones efectuadas son la mayoría > 1 , exceptuando los análisis 3 y 4 con valores < 1 , por lo tanto, esto indicaría condiciones de $f\text{O}_2$ bajas para las titanitas estudiadas.

De acuerdo con el contenido total de tierras raras de las 21 mediciones, en general son valores bajos ($\Sigma\text{REE} < 5000$ ppm), excepto el análisis 3 con un valor de 9543.3 ppm y 4 con 7804.9 ppm (Tabla 4.5.). En el caso del análisis 3 en el diagrama de elementos de tierras raras normalizado al condrito (Figura 4.8.), muestra una leve anomalía negativa de Eu que, en conjunto con su alto contenido de tierras raras, puede indicar que corresponde a una titanita de origen magmático, ya que según Celis (2015) las titanitas de origen magmático tienen alto contenido de tierras raras (5000 – 7000 ppm), mientras que las titanitas secundarias o alteradas contienen empobrecimiento en dichos elementos (< 5000 ppm). Adicionalmente, Novoselov y otros (2020) mediante comparación de titanitas de distintos orígenes, otorgan un rango de tierras raras total de 400 - 10000 ppm para titanitas de origen hidrotermal y de 3000 - 30000 ppm para titanitas magmáticas, en este caso, 18 de los 21

análisis tienen $\sum \text{REE} < 3000$ ppm (Tabla 4.5.), quedando fuera del rango de origen magmático y dentro de la clasificación hidrotermal. La relación Th/U de los 21 análisis van desde valores 0.05 a 2.58, de los cuales 13 valores son < 1 (Tabla 4.5.) y quedan excluidas de ser de origen magmático, ya que en dicho caso la relación Th/U debe ser > 1 (Novoselov y otros, 2020); respecto a los valores > 1 , no se descarta que sean hidrotermales dado que para Th/U tiene un rango de 0.1 a 10 y ningún valor excede estos límites. Respecto al contenido de Zr (ppm), oscila en un rango de 10.5 a 317 ppm, de los cuales sólo los análisis 10 y 14 superan las 100 ppm; en 11 de las 21 mediciones no fue posible obtener este dato debido a que se encontraba bajo los límites de detección ($< \text{LD}$). Los rangos de Zr para titanitas hidrotermales van de 20 a 2000 ppm y para las magmáticas de 200 a 2000 ppm (Novoselov y otros, 2020). En base al estudio de termobarómetro para titanitas de Hayden y otros (2008), se puede concluir que las titanitas hidrotermales (mediciones 1, 2, 5 – 21, muestra F2A de Reservas Norte) tienen temperaturas de formación menores a 600°C y con presiones menores a 2 kbar. Xie y otros (2010) indican que bajos contenidos de Zr en titanitas otorgan una temperatura máxima de 400°C y cuyas características son principalmente situarse en grietas de clivajes en cloritas y ser rica en Al_2O_3 , producto de la alteración de biotitas durante una etapa hidrotermal.

Con algunas de las relaciones de los elementos traza (Tabla 4.5.), se construyen diagramas donde se compara el comportamiento de estos elementos en diferentes tipos de titanitas con las mediciones de este trabajo (Figura 5.2.), con datos tomados de Novoselov y otros (2020), donde las composiciones químicas de titanitas ígneas las obtuvieron de Aleinikoff y otros (2002), Broska y otros (2007), Che y otros (2013), Xie y otros (2010), Xu y otros (2014); titanitas magmáticas e hidrotermales en pórfidos de Cu en Cao y otros (2015), en pórfido de Cu-Au de Celis (2015), pórfido de Au-Cu de Fu y otros (2016), pórfido de Cu de Xu y otros (2014); hidrotermales de Aleinikoff y otros (2002), Cao y otros (2015), Carswell y otros (1996), Celis (2015), Che y otros (2013), Gao y otros (2012); y las titanitas de la muestra F2A, son las composiciones químicas de este estudio.

En A. Zr vs U de la Figura 5.2. se aprecia que las muestras El Teniente se alejan de las titanitas de origen ígneo y se sitúan en un sector de dominio hidrotermal y en menor medida de pórfidos de Cu. En B. Th vs U y C. Lu/Hf vs Th/U de la Figura 5.2. ocurre algo similar a lo anterior, donde las muestras de este estudio tienen un comportamiento acorde con titanitas de origen hidrotermal.

Finalmente, el diagrama D. de LREE/HREE vs Th/U en la Figura 5.2., indica un comportamiento menos marcado que los diagramas A., B. y C. de la misma figura, sin embargo, sigue siendo concordante con los resultados obtenidos, ya que la mayoría de las mediciones coinciden con titanitas de origen hidrotermal y en menor proporción con muestras de origen magmático.

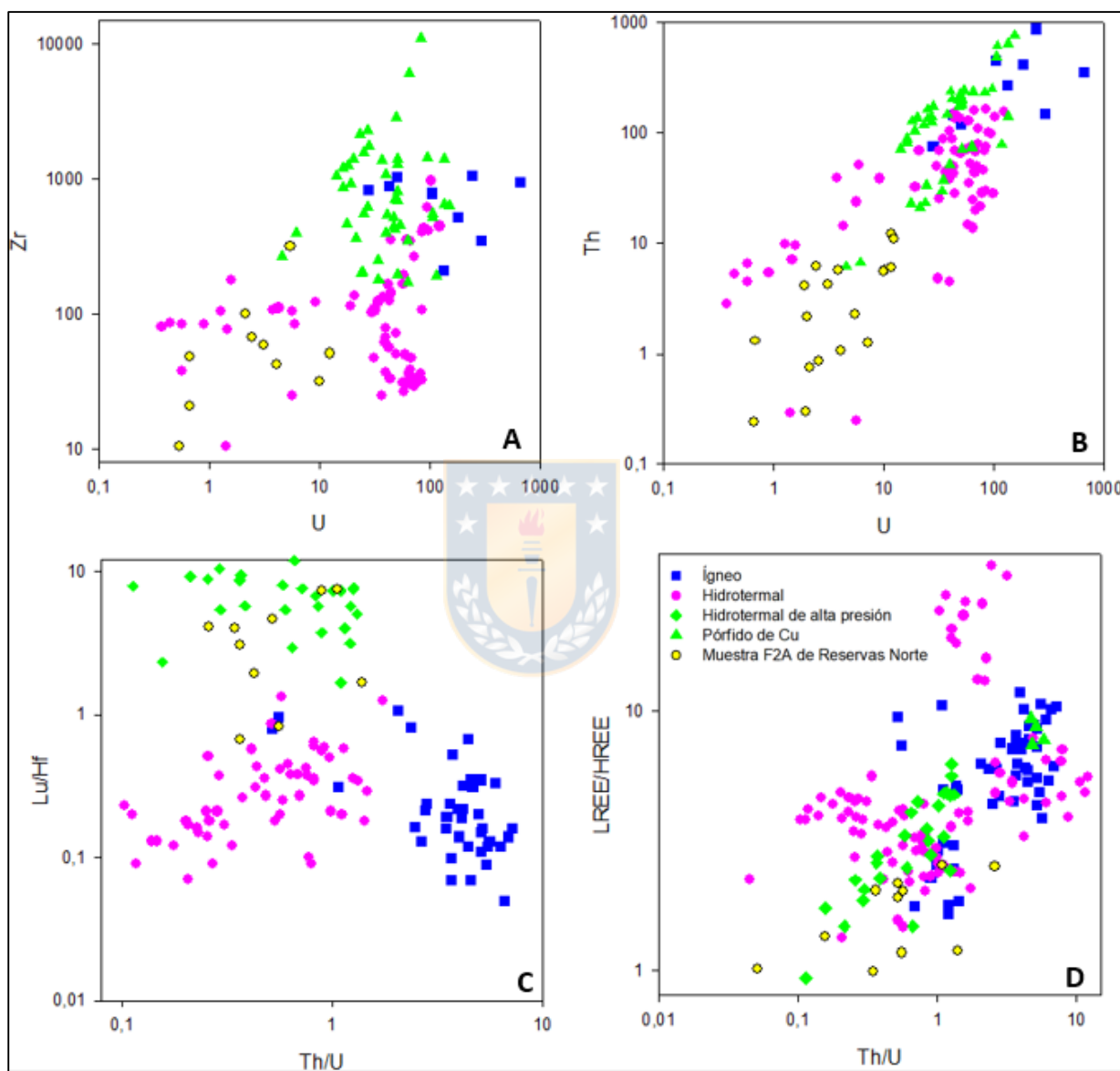


Figura 5.2. Diagramas: A. Zr vs U, B. Th vs U, C. Lu/Hf vs Th/U y D. LREE/HREE vs Th/U. Todas las concentraciones y relaciones en ppm.

Respecto a las características de los diferentes tipos de titanitas, Celis (2015) realiza un sumario de las ocurrencias, colores y tamaños para titanitas de distinto origen. Las titanitas magmáticas ocurren como accesorios de rocas en contacto planar con feldespato potásico magmático, plagioclasa y cuarzo, con hábito euhedral grueso (sobre 500 μm), zonación concéntrica e incoloro;

las titanitas secundarias, hidrotermales y alteradas poseen características muy similares entre si, con ocurrencias a lo largo de planos de clivaje de biotita cloritizada y muscovita, cristales anhedrales a subhedrales (bordes mayormente disueltos) y ocasionalmente lenticulares, de tamaño fino ($< 40 \mu\text{m}$), con microporosidades junto a reemplazamiento de rutilo y colores que van desde amarillo a café oscuro. De acuerdo con aquellas características, las muestras F1 y F2A coinciden con las titanitas de origen hidrotermal descritas en Celis (2015), principalmente por la ocurrencia en planos de clivaje de biotitas cloritizadas y reemplazo de rutilo, los tamaños y formas anhedrales como se aprecia en las Figuras 4.5. y 4.6. y en el resto de las imágenes del Anexo III, Imágenes BSE.

5.2. TERMODINÁMICA

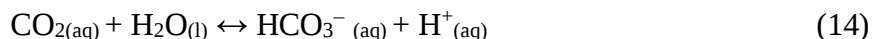
En el capítulo 4, se dieron detalles acerca de las reacciones de equilibrio utilizadas para comprender la estabilidad del rutilo y la titanita. La relación entre el $\text{CO}_{2(g)}$ y el HCO_3^- , radica en que el $\text{CO}_{2(g)}$ al incorporarse a una fase acuosa, genera ácido carbónico mediante la siguiente reacción de equilibrio:



Una vez formado, el ácido carbónico se disocia parcialmente para dar bicarbonato y protones:



Por lo tanto, el CO_2 disuelto, hidroliza al agua dando protones al medio, según el proceso:



En lo que respecta a la solubilidad del CO_2 en agua cerca de la región crítica, esto se puede explicar mediante la ley de Henry, que dice que la cantidad de gas disuelto en un líquido es proporcional a su presión parcial sobre el líquido. El factor de proporcionalidad se llama constante de la ley de Henry (k_H). La volatilidad de Henry de CO_2 (bar) es definida mediante la relación de mezcla de fase acuosa:

$$k_H = \frac{p\text{CO}_2}{x_{\text{CO}_2,aq}} \quad (15)$$

La concentración en la forma de molaridad vinculada con la relación de mezcla molar ($x_{\text{CO}_2,aq}$):

$$C_{\text{O}_2,aq} = x_{\text{CO}_2,aq} \frac{1000 \cdot \rho_w}{M_w} \quad (16)$$

Donde ρ_w es la densidad del agua pura (g cm^{-3}), y $M_w = 18.01528 \text{ g mol}^{-1}$.

La constante de Henry en forma logarítmica (Akinfiyev y Diamond, 2003) es igual a:

$$\ln k_H = \ln(\varphi_{CO_2}^\infty P) \quad (17)$$

Donde $\varphi_{CO_2}^\infty$ es el coeficiente de fugacidad del gas en disolución CO_2 y P es la presión total en el sistema (bar).

$$\ln \varphi_{CO_2}^\infty = \frac{2}{V_w^\circ} B_{12} - \ln \frac{RT}{PV_w^\circ} \quad (18)$$

Donde B_{12} es un coeficiente virial cruzado que caracteriza la interacción entre las moléculas diferentes del soluto ($CO_{2,aq}$) y el solvente (agua), V_w° es el volumen molar del agua pura ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), R es la constante de gas igual a $83.1441 \text{ cm}^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Es necesario mencionar que el volumen molar de agua pura está relacionado con la densidad del agua pura:

$$\rho_w = \frac{M_w}{V_w^\circ} \quad (19)$$

La presión parcial de CO_2 está relacionada con la molaridad de CO_2 disuelto por la expresión:

$$pCO_2 = CO_{2,aq} \cdot \frac{M_w \cdot k_H}{1000 \cdot \rho_w} \quad (20)$$

El $CO_{2,aq}$ disuelto se puede encontrar a partir de HCO_3^- usando la reacción:



$$\log a[CO_{2,aq}] = \log a[HCO_3^-] - \log a[H_2O] - pH - \log K_r \quad (22)$$

Donde $\log a[H_2O] \approx 0$ y $a[CO_{2,aq}] \approx CO_{2,aq}$. Por lo tanto:

$$pCO_2 = 10^{\log a[HCO_3^-] - pH - \log K_r} \cdot \frac{M_w \cdot k_H}{1000 \cdot \rho_w} \quad (23)$$

o

$$pCO_2 = \frac{a[HCO_3^-]a[H^+]}{K_r} \cdot \frac{M_w \cdot k_H}{1000 \cdot \rho_w} \quad (24)$$

De acuerdo con el análisis termodinámico, las titanitas hidrotermales se generan con pH ácidos, en

este caso, de 3 - 5, donde predomina $CO_{2,aq}$ (Figura 5.3.). Entonces, la concentración de HCO_3^- debe ser mucho menor que todo el contenido de CO_2 disuelto.

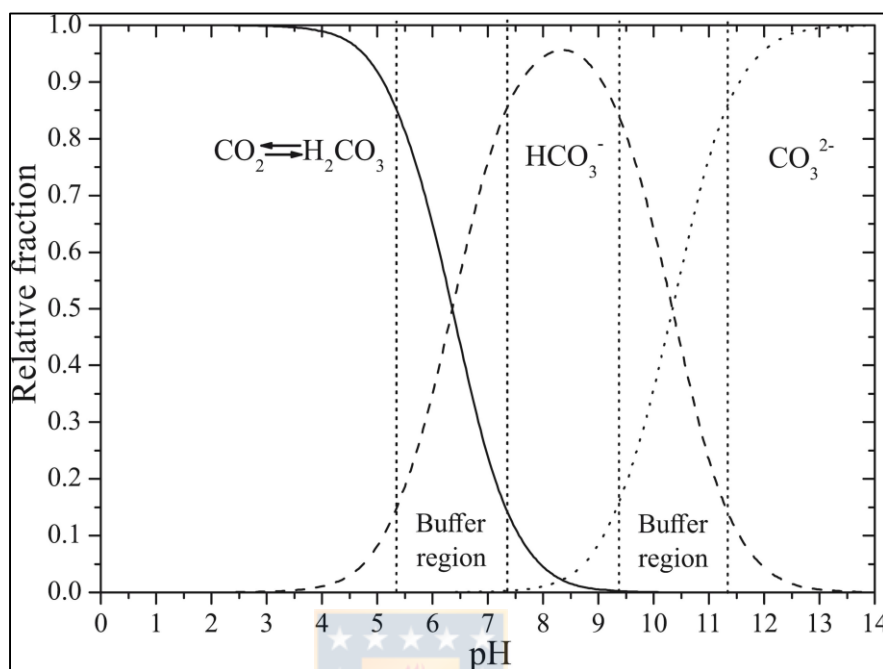


Figura 5.3. Especiación CO_2 disuelto a 25°C y 1 bar (Anderson, 2005).

HCO_3^- es una especie cargada, esto significa que la actividad $a[HCO_3^-]$ (que está en la ecuación de reacción (21)) es un sujeto de fuerte disminución por el coeficiente de actividad ($\gamma_{HCO_3^-}$):

$$a[HCO_3^-] = \gamma_{HCO_3^-} \cdot HCO_3^- \quad (25)$$

Según los cálculos en el software CRONO (Novoselov y Souza Filho, 2013), puede ser igual a 0.1 en las condiciones esperadas, pero también puede ser mucho menos dependiendo de la fuerza iónica del fluido (0.01- 0.001 no es algo imposible). Para resumir, los valores bajos de HCO_3^- junto con valores máximos de pCO_2 no provoca ninguna contradicción en el intervalo de valores de pH relativamente bajos.

Se puede calcular la pCO_2 a partir de la actividad $a[HCO_3^-]$, para esto es necesario saber la k_H del CO_2 a la T y P dada. Según Akinfiyev y Diamond (2003), k_H del CO_2 puede variar entre 400 y 13000 bar (Figura 5.4.). La densidad del agua varía entre 0,2 y 0,6 g cm⁻³ a 400-600 °C y 200-600 bar (Sue y otros, 2002).

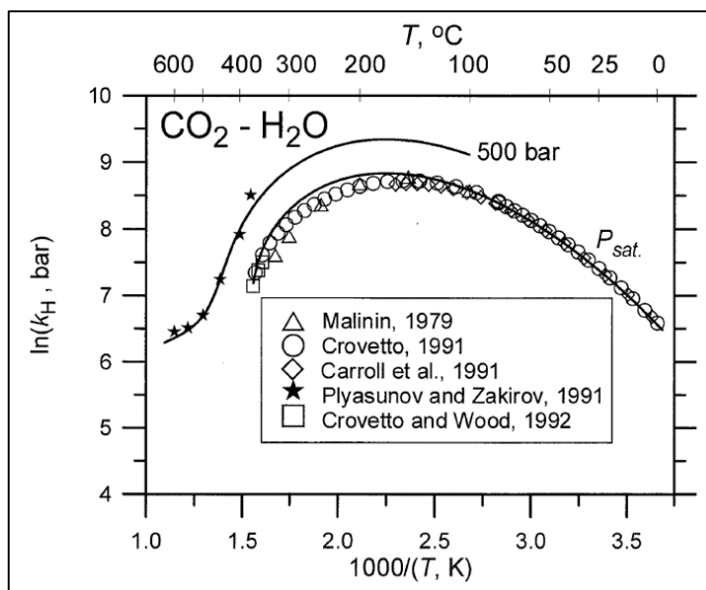


Figura 5.4. Constante de Henry para la disolución de CO₂ en agua (Akinfiev y Diamond, 2003).

Debido a esta relación entre el dióxido de carbono y bicarbonato, a pesar de tener características termodinámicas diferentes (al ser sustancias distintas), los resultados entregados por los diagramas (Figuras 4.14. – 4.25.), generados a partir de las reacciones (3) y (6) entregan resultados análogos acerca de la estabilidad de la titanita.

Al correlacionar la energía de Gibbs con la constante de equilibrio y la temperatura, se puede apreciar que para la reacción (6) al aumentar la temperatura de la reacción se produce un aumento en el valor de la energía de Gibbs (ΔG), tomando valores cada vez más positivos (ver tablas de correlación para la reacción (6) de 200, 400 y 600 bar en el Anexo V, Termodinámica), lo que revela una disminución en la espontaneidad de la formación de los productos, favoreciendo de esta manera la formación de los reactantes de la reacción (6), caso contrario ocurre en la reacción (3) donde al aumentar la temperatura los valores de la energía de Gibbs se van tornando más negativos (tablas de correlación para la reacción (3) de 200, 400 y 600 bar en el Anexo V, Termodinámica), lo cual indica que la reacción aumenta su espontaneidad con el incremento de la temperatura, es decir, se favorece la formación de los productos.

Sin embargo, respecto a la constante de equilibrio ($\log K$), la reacción (6) ΔG adopta valores más positivos, y la constante de equilibrio comienza a disminuir en magnitud, dando cuenta del desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la zona de los reactantes, entre los que se encuentran la titanita y el dióxido de carbono. Al igual que en la reacción (6), en la reacción (3) la

constante de equilibrio ($\log K$) se hace cada vez más pequeña con el aumento de la temperatura para los 200, 400 y 600 bar, esto provoca un desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia los reactantes, donde se encuentra la titanita. Que la constante de equilibrio disminuya con el aumento de la temperatura, es además un indicativo de que la reacción es exotérmica, ya que por principio de Le Châtelier (Chang, 2013) si el calor de la reacción se ubica en la zona de los productos como una sustancia más de la reacción, un aumento de la temperatura provocará un aumento de ΔH hacia valores más positivos, disminuyendo la magnitud de K y, por lo tanto, desplazando el equilibrio de la reacción hacia la formación de los reactantes.

El principio de Le Châtelier (Chang, 2013) también indica que, al aumentar la concentración de protones del medio, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la zona de los productos, es decir, al disminuir el pH de la reacción y mientras más ácido sea el medio, menor será la concentración de titanita, favoreciéndose la formación de los productos rutilo, calcita y cuarzo. Por el contrario, una disminución de la concentración de protones del medio de la reacción, además de provocar un aumento en el valor del pH, desplazará el equilibrio de la reacción hacia la zona de los reactantes, otorgando las condiciones favorables para la formación de titanita. Por otro lado, si se aumenta la concentración de Ca^{2+} el equilibrio de la reacción también se desplazará hacia la zona de los reactantes, ayudando a la formación de titanita.

Este efecto del desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la zona de los reactantes producido por el aumento de temperatura se observa a las tres presiones aplicadas, de 200, 400 y 600 bar para ambas reacciones y a todas estas presiones la constante de equilibrio siempre disminuye al aumentar la temperatura de la reacción. Esto genera un aumento en la concentración del dióxido de carbono y titanita para la reacción (6) y bicarbonato y titanita para la reacción (3), ya que por cada mol formado de dióxido de carbono o bicarbonato se forman dos moles de titanita, considerando la reacción inversa en donde los productos sean la titanita y el dióxido de carbono (reacción (6)) y titanita y bicarbonato (reacción (3)).

Por otra parte, si se observan los estados de agregación de las sustancias de la reacción, sólo el dióxido de carbono se encuentra en fase gaseosa, por lo que un aumento de la presión de la reacción provoca que el equilibrio se desplace hacia la zona de los productos. Dicho efecto se ve en los valores de ΔG entre las temperaturas 200 y 350°C a las presiones de 200, 400 y 600 bar (reacción

(6)) y entre 200 y 300°C a las tres presiones aplicadas en la reacción (3), en donde para una misma temperatura, al aumentar la presión de la reacción, aumentan los valores de la constante de equilibrio, dando cuenta del desplazamiento de la reacción hacia la zona de los productos.

De acuerdo con lo anterior y sumado al análisis de los diagramas (Figuras 4.14. – 4.27.) las condiciones favorables para la formación de titanita corresponden a zonas con temperaturas menores a 500°C, ambientes de pH 3 – 5, actividad de calcio mayor ($[Ca^{2+}] = 0.01 \text{ M}$), baja fugacidad de CO_2 para el caso de la reacción (6), siendo este el principal factor de control y para la reacción (3) baja actividad de HCO_3^- de -8 (principalmente) a -4, y zonas de baja presión ya que favorecen el desplazamiento de la reacción hacia la zona de los reactantes. Las condiciones adversas para la formación de titanita hidrotermal son temperaturas y presiones muy altas (acercándose al punto crítico del agua pura), ambientes muy ácidos o muy alcalinos (extremos de pH), baja actividad de calcio, alta fugacidad de CO_2 y alta actividad de bicarbonato.

5.3. TITANITAS EN EL CONTEXTO DE EL TENIENTE

Como se mencionó en el capítulo 2, el yacimiento El Teniente es el resultado de una serie de pulsos magmático-hidrotermales dados por los emplazamientos de cada una de las intrusiones félsicas-intermedias principales. Las etapas de alteración y mineralización se dividen en Etapa de Premineralización, previa a las intrusiones mineralizadas y brechas; Etapa de Mineralización Principal, asociada a las intrusiones félsicas-intermedias y Etapa de Mineralización Tardía, relacionada con el emplazamiento de la Brecha Braden. De acuerdo con estas fases los cortes F2B, F2C y F3 (sin titanita) de Reservas Norte, están afectados por una intensa alteración fílica con mineralogía predominante de sericita y cuarzo. Estos cortes presentan vetillas tipo 6a asociadas a la Etapa de Mineralización Principal, cuyas características son mineralogía de cuarzo dominante y anhidrita, pueden presentar halos de feldespato potásico en los intrusivos félsicos y presencia de bornita y calcopirita. El corte E1 de Esmeralda (sur), tiene una alteración potásica expresada principalmente por la abundante biotitización y en menor medida, la presencia de feldespato potásico. Tiene dos tipos de vetillas, de acuerdo con la relación de corte las primeras vetillas que afectaron a dicha roca son las de tipo 4a, con feldespato potásico dominante con menor cantidad de cuarzo-anhidrita, y éstas son cortadas por vetillas de tipo 6a. Las vetillas 4a, están dentro de la Etapa de Premineralización y son características en el Complejo Máfico El Teniente.

Posteriormente las vetillas tipo 6a ocurren durante la Etapa de Mineralización Principal cortando a las vetillas 4a. Para F1 y F2A (Reservas Norte), las alteraciones que afectan la roca son de tipo potásica expresada por biotitas secundarias y feldespatos potásicos, y alteración propilítica dada por abundante albita (>20%), clorita y epidota. Ambos cortes tienen vetillas de tipo 6a (Etapa de Mineralización Principal) rellenas por cuarzo y menor cantidad de anhidrita, en el caso de F2A con bornita como sulfuro de Cu dominante. La ausencia de titanita en los cortes F2B, F2C y F3, puede ser explicada debido a la falta de calcita y la alteración fílica que las afecta, siendo este un proceso que ocurre posterior a la alteración potásica e indica una disminución de la temperatura y nivel de oxidación del fluido que no sería favorable para la formación de titanita. Por otro lado, como se mencionó en el capítulo 3, los granos de titanita se ubican en los planos de clivaje de cloritas y este mineral se encuentra en muy baja proporción ($\geq 0.4\%$) para los cortes F2B, F2C y F3. Para los cortes que contienen titanita (E1, F1 y F2A), la presencia de este mineral se explicaría debido a que dichos cortes contienen la paragénesis titanita-cuarzo-rutilo-calcita.

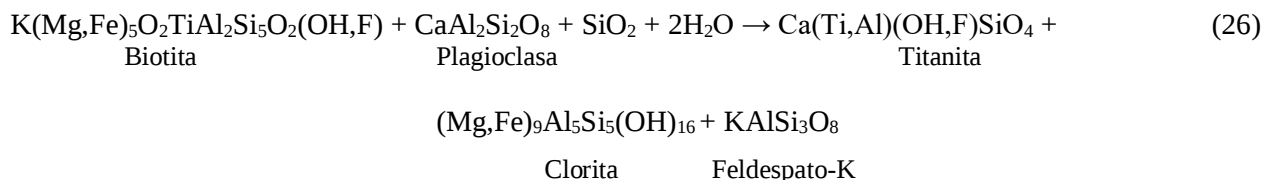
Cannell y otros (2005) atribuyen la formación de rutilo debido a los fluidos hidrotermales, durante la Etapa de Mineralización Principal. Rabbia y otros (2009) explican que el rutilo en El Teniente se forma partir de fases ígneas ricas en titanio (esfeno, biotita, ti-magnetita e ilmenita) por reequilibrio y / o descomposición bajo condiciones hidrotermales a temperaturas que oscilan entre 400 °C y 700 °C. Además, exponen la importancia de los fluidos oxidantes ricos en SO₂ a altas temperaturas, ya que afectan la estabilidad química de los minerales primarios ricos en Ti (e.g., Udubasa, 1982; Force, 1991; Haggerty, 1991, en Rabbia y otros, 2009); dichos fluidos promovieron la degradación de titanita en los pórfidos félsicos provocada por la oxidación durante los eventos de alteración potásica, generando rutilo residual y en menores cantidades por reajuste de biotita magmática.

En cuanto al contenido de Mo en los rutilos, este elemento se puede incorporar al rutilo residual mediante el intercambio de Ti-Mo, gracias a que el Mo es liberado luego de la descomposición de la titanita y la biotita (Ribbe, 1982; Gunow, 1983; Candela y Bouton, 1990; Piccoli y otros, 2000; en Rabbia y otros, 2009), particularmente en un contexto dominado por fluidos, alta temperatura, condiciones oxidadas y/o bajas de $a_{(H_2S)}$ (Rabbia, 2002 en Rabbia y otros, 2009).

Por otro lado, Spencer y otros (2015) explican que la mayor depositación de molibdenita ocurre durante la Etapa de Mineralización Tardía pobre en Cu, mediante pulsos de fluidos profundos, ricos

en Mo y oxidados, que al migrar a través del CMET e interactuar con silicatos reducidos ricos en Fe, es probable que haya llevado a la reducción de los fluidos. La saturación de molibdenita se favorece sobre calcopirita al decrecer la fugacidad de oxígeno (Spencer y otros, 2015). Por lo tanto, es un hecho que en la Etapa de Mineralización Tardía decrece la fugacidad de oxígeno y dado que la titanita hidrotermal se forma durante la Etapa de Mineralización Principal, esto junto con los resultados de anomalías positivas de Eu, podría indicar que la depositación de titanita marca un decrecimiento en la fO_2 . Rabbia y otros (2009) explican que el principal efecto reductor (adicional a la caída de la temperatura) en El Teniente, es la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} en la caja máfica.

De acuerdo con la paragénesis que acompaña a los granos de titanitas en los cortes analizados, la mayoría de dichos granos se encuentra en planos de clivajes de cloritas y alrededor rutilo, anhidrita, plagioclasas, feldespato potásico y en menor medida calcita, biotita y sulfuros de Cu; otra paragénesis asociada de manera subordinada está constituida por rutilo, calcita, cuarzo, plagioclasas y anhidrita. En el caso de la asociación de titanita con rutilo, calcita y cuarzo, las reacciones químicas que la representan termodinámicamente son las reacciones (3) y (6); en términos de balance de material, la paragénesis dominante que incluye biotita y plagioclasa para formar titanita, clorita y feldespato potásico se puede explicar mediante la siguiente reacción (Celis, 2015):



Los pórfidos de El Teniente se originan a partir de la cristalización de magmas hidratados, oxidados (fugacidad de O_2 altas) y saturados en sulfato (Rabbia y otros, 2009). De acuerdo con las características químicas y análisis termodinámicos de las titanitas del presente trabajo, estas indican que se formaron bajo condiciones de baja fugacidad de oxígeno, por lo tanto, la generación de este mineral puede indicar un cambio en las condiciones redox de los fluidos hidrotermales que actuaron durante la mineralización en El Teniente. Estas titanitas hidrotermales provendrían de un reequilibrio a partir de biotitas cloritizadas y rutilos hidrotermales, durante la Etapa de Mineralización Principal, debido a una disminución de la temperatura y despresurización del sistema. Adicionalmente, como se explicó en el subcapítulo anterior, la formación de titanita

hidrotermal está controlada fuertemente por la fugacidad del CO_2 en un rango de 1 a 100 bar, lo cual es consistente con los bajos contenidos de CO_2 en pórfidos cupríferos (Cloos, 2001) y de acuerdo con Klemm y otros (2007), no se observaron cantidades significativas de CO_2 líquido en las inclusiones fluidas medidas en ese estudio de El Teniente, además, Swekes y Holmgren (1993) concluyen que las inclusiones fluidas en el yacimiento Los Bronces no contienen CO_2 líquido.



6. CONCLUSIONES

A partir de la caracterización mineralógica, se puede confirmar la presencia de titanitas en las muestras E1, F1 y F2A con 0.002, 0.025 y 0.04% respectivamente y de rutilos en todos los cortes. F1 y F2A (cortes con mayor porcentaje de titanita) poseen el doble de rutilo que el resto de las muestras, alcanzando ~1%. Existe una marcada diferencia respecto a la calcopirita, donde F2B, F2C y F3 (muestras sin titanita), tienen contenidos > 3%, en tanto que E1, F1 y F2A poseen menos de un 1%. En cuanto al resto de la mineralogía, los cortes con titanita contienen mayor porcentaje de plagioclasas, clorita, biotita, carbonatos, óxidos e hidróxidos de hierro, mientras que las muestras sin titanita tienen mayor contenido de cuarzo y muscovita.

Las rocas se encuentran de moderada a intensamente afectadas por la acción de fluidos hidrotermales, evidenciado por las alteraciones observadas en los cortes. E1, F1 y F2A presentan mayoritariamente alteración potásica dada por la mineralogía de biotita secundaria y feldespato potásico, subordinadamente cuarzo, anhidrita, rutilo y sulfuros. Esta alteración está asociada a la Etapa de Mineralización Principal (Vry y otros, 2010) con vetillas tipo 6a y adicionalmente en el caso de E1 también tiene vetillas 4a de la Etapa de Premineralización. Las muestras F2B, F2C y F3 están afectadas por una alteración fílica, obliterando completamente la mineralogía original de la roca en el caso de F2B y F2C, caracterizada por su gran cantidad de cuarzo y sericita, en vetillas gruesas (tipo 6a) con halos de feldespato potásico. Esta alteración fílica, está relacionada a la Etapa de Mineralización Principal (Vry y otros, 2010).

Integrando los resultados de Microsonda Electrónica y LA – ICP – MS, se concluye que la mayoría de las titanitas estudiadas son de origen hidrotermal debido a que:

- El hábito que presentan los cristales es anhedral, con bordes difusos, tamaños entre 15 y 100 μm , ocurrencia en planos de clivaje de biotitas cloritizadas, reemplazo de rutilo y asociación a mineralogía de alteración (feldespato potásico, clorita, biotita, anhidrita, albita y rutilo).
- La relación Fe/Al tiene valores < 1, descartando origen magmático ($\text{Fe/Al} = 1 - 1.5$).
- En cuanto a los elementos traza, las mediciones 1, 2, 5, 7 – 21 indican origen hidrotermal ya que presentan una fuerte anomalía positiva de Eu (Figura 4.7.), $\sum\text{REE} < 5000$ ppm, relación Th/U = 0.05 – 2.58, bajo contenido de Zr (10.5 – 317 ppm), $\text{Eu/Eu}^* = 2 - 7$, Lu/Hf

= 0.67 – 4.60 y finalmente los diagramas Zr vs U, Th vs U, Lu/Hf vs Th/U y LREE/HREE vs Th/U en la Figura 6.1. que confirman su comportamiento hidrotermal.

- Las mediciones 3, 4 y 6 son probablemente de origen magmático, debido a que tienen $\Sigma\text{REE} > 7000$ ppm, enriquecimiento en HREE respecto a LREE, enriquecimiento de Y en comparación a las mediciones hidrotermales, el análisis 3 tiene anomalía negativa de Eu, el 4 leve anomalía positiva de Eu y el 6 ausencia de anomalía de Eu (Figura 4.8.), con relaciones de Eu/Eu* para la medición 3 = 0.64, 4 = 1.15 y 6 = 0.98 (rango titanitas magmáticas = 0.06 – 2).

Con las evidencias anteriores y complementando con el análisis termodinámico se infiere que el escenario propicio para la formación de las titanitas hidrotermales son temperaturas $< 500^{\circ}\text{C}$ con una transición de rutilo a titanita a los 495°C , pH de 3 – 5, actividad de calcio mayor ($[\text{Ca}^{2+}] = 0.01$ M), baja fugacidad de CO_2 (≤ 100 bar) para la reacción (6) y para la reacción (3) baja actividad de HCO_3^- de -8 (principalmente) a -4, zonas de baja presión y baja fugacidad de O_2 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* \geq 1$, anomalía positiva de Eu). Las titanitas provendrían del reequilibrio de rutilos hidrotermales y biotitas cloritizadas (minerales con disponibilidad de titanio), de acuerdo a la ocurrencia, paragénesis observada y reacciones de equilibrio químico analizadas (para el caso del rutilo). Además, para la formación de titanita se requiere disponibilidad de Ca^{2+} y la fuente de este elemento en los cortes analizados está dada por las plagioclasas que se encuentran en contenidos superiores al 50% y calcita (0.5 - 2.3%) en E1, F1 y F2A, mientras que F2B, F2C y F3 tienen contenidos de plagioclasas inferiores al 20% y sin presencia de carbonatos.

Altas fugacidades de oxígeno prevalecen en los sistemas magmático-hidrotermales de pórfidos. Sin embargo, en este caso las titanitas hidrotermales identificadas indican una baja fugacidad de oxígeno ($f\text{O}_2$) al momento de su formación, junto con una baja fugacidad de CO_2 (factor clave para su desarrollo). La transición rutilo-titanita es consecuencia de un cambio de temperatura y condiciones redox durante este proceso en un sistema cerrado (equilibrio termodinámico) y que no se afecta por otras fases. Según el modelamiento termodinámico, la titanita precipita junto a sulfuros marcando este proceso.

7. REFERENCIAS

- Akinfiev, N. y Diamond, L., 2003. Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 67, 613–629.
- Aldahan, A. y Morad, S., 1988. Some remarks on the stability of sphene in diagenetic environments. *Chemical Geology*, (70), 249–255.
- Anderson, G. 2005. *Thermodynamics of natural systems*. Cambridge University Press.
- Arévalo, A. y Floody, R. 1995. Modelo global de alteración y mineralización. Estudio geometalúrgico del mineral a explotar a mediano y largo plazo. Informe inédito. CODELCO-Chile, División El Teniente, Superintendencia de Geología. 158 p. Rancagua.
- Arredondo, C. 1994. Distribución, caracterización y génesis de los cuerpos de brecha ubicados en el sector central este del yacimiento El Teniente. Memoria para optar al título de Geólogo. Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito).
- Bastin, E. 1917. Report on the geology of the Braden mine, Rancagua, Chile. *Informe inédito*, 96 p. Braden Copper Company. Sewell, Chile.
- Burgos, L. 2002. Petrografía y geoquímica de la diabasa y diques basálticos que constituyen las “andesitas de la mina” en el yacimiento El Teniente. VI Región, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento de Ciencias de la Tierra.
- Camus, F. 1974. Nuevos antecedentes sobre la geología del yacimiento El Teniente con énfasis en la alteración de las rocas. CODELCO-Chile, División El Teniente, Departamento de Geología (Inédito): 85 p. Rancagua.
- Camus, F. 1975. Geology of the El Teniente ore body with emphasis on wall-rock alteration. *Economic Geology*, (70), 1341–1372.
- Camus, F. 2003. Geología de los sistemas porfídicos en los Andes de Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería, Santiago.
- Cannell, J. 2004. El Teniente porphyry copper-molybdenum deposit, central Chile: Unpublished Ph.D. thesis, Hobart, University of Tasmania, 317 p.
- Cannell, J., Cooke, D., Walshe, J. y Stein, H. 2005. Geology, mineralization, alteration, and structural evolution of the El Teniente porphyry Cu-Mo deposit. *Economic Geology*, (100), 979–1003.

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 p.

Chang, R. y Goldsby, K. 2013. *Principles of chemistry*. Langara College.

Charrier, R. 1973. Geología regional de la provincia de O'Higgins y Colchagua. Instituto de Investigación de Recursos Naturales-CORFO. N°7 (Inédito): 1-69. Santiago.

Charrier, R. 1981. Geologie de chilenischen haupt-kordillere zwischen 34° und ihre tektonische, magmatische und paläo-geographische entwicklung. Berliner geowissenschaft abhandlung, 456-471 p. Berlín, Alemania.

Charrier, R. 1983. Carta geológica de Chile. Escala 1:250.000. Hoja El Teniente. Universidad de Chile. Departamento de Geología. Santiago, Chile.

Charrier, R. y Munizaga, F. 1979. Edades K-Ar de volcanitas cenozoicas del sector cordillerano del Río Cachapoal, Chile (34°15' L.S.). *Revista Geológica de Chile*, (7), 41 – 51.

Charrier, R., Wyss, A., Flynn, J., Swisher III, C., Spighiger, S. y Zapatta, F. 1994. Nuevos antecedentes estratigráficos y estructurales para las formaciones Coya-machalí y abanico, entre 33° 50' y 35°, Cordillera Principal chilena. VII Congreso Geológico Chileno, (2), 1316-1319 p. Santiago.

Charrier, R., Wyss, A., Flynn, J., Swisher III, C., Mark, N., Zapatta, F.; Mackenna, M. y Novacek, N. 1996. New evidence for late mesozoic-early cenozoic evolution of the Chilean Andes in the upper Tinguiririca Valley (35° S, Central Chile). *Journal of South American Earth Sciences*, (9), 393-422.

Charrier, R., Baeza, O., Elgueta, S., Flynn, J., Gans, P., Kay, S., Muñoz, N., Wyss, A. y Zurita, E. 2002. Evidence for cenozoic extensional basin development and tectonic inversión south of the flat slab segment, Southern Central Andes, Chile (33°-36° L.S.). *South American Earth Sciences*, (15), 117 - 139.

Clark, A., Farrar, E., Camus, F. y Quirt, G. 1983. K-Ar age data for the El Teniente porphyry copper deposit, central Chile. *Economic Geology*, (78), 1003–1006.

Cloos, M., 2001. Bubbling magma chambers, cupolas and porphyry copper deposits. *International Geology Reviews*, (43), 285–311.

Cuadra, P. 1986. Geocronología K-Ar del yacimiento El Teniente y áreas adyacentes. *Revista Geológica de Chile*, (27), 3–26.

Davidson, J. y Vicente, J. 1973. Características paleogeográficas y estructurales del área fronteriza

de las nacientes del Teno (Chile) y Santa Elena (Argentina) (Cordillera Principal, 35° a 35° 15' latitud S). V Congreso Geológico Argentino, (5), 11-55 p. Buenos Aires, Argentina.

De Los Santos, C. 2011. Efecto de la mineralogía, alteración y geometría en la resistencia mecánica de las vetillas, Mina El Teniente, Región del Libertador Bernardo O'Higgins, Chile. Memoria para optar al título de Geólogo. Universidad de Concepción, Departamento de Ciencias de la Tierra.

Deer, W., Howie, R. y Zussman J. 1967. Rock Forming Minerals: Orthosilicates, Volume 1A (Second edition). *The Geological Society*. 925 p.

Enrione, A. 1972. Estabilidad de los terrenos del área de Alto Colón. CODELCO, División El Teniente, Superintendencia de Geología (Inédito): 10 p. Rancagua, Chile.

Falcón, M. y Rivera, O. 1998. Estudio geológico distrital de la División El Teniente de CODELCO-Chile, escala 1:25.000. CODELCO, Vicepresidencia de Exploraciones y Asociaciones Mineras, Corporación Nacional del Cobre CODELCO-Chile (Inédito): 108 p., Santiago.

Faunes, A. 1981. Caracterización de la mineralogía metálica y de alteración en un sector del stock tonalítico del yacimiento El Teniente. Memoria de Título. Universidad de Chile, Departamento de Geología.

Gana, P. y Wall, R. 1997. Evidencias geocronológicas $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ y K-Ar de un hiatus Cretácico Superior- Eoceno en Chile central (33-33°30'S). *Revista Geológica de Chile*, (24), 145-163.

Garrido, I. 1992. Resumen nuevo modelo geológico-estructural y geotécnico yacimiento El Teniente. CODELCO, División El Teniente, Departamento de Geología. 99–151 p. Rancagua.

Garrido, I. 1995. Geología estructural del distrito y la mina El Teniente y situación geodinámica regional. Proyecto Geodinámico Mina El Teniente, Proyecto API-1-1689. Reporte interno, CODELCO-Chile, División El Teniente. Superintendencia de Geología, (1), 61 p. Rancagua.

Godoy, E. 1993. Geología del Área entre los ríos Claro del Maipo y Cachapoal. Proyecto CODELCO-Chile y Servicio Nacional de Geología y Minería (inédito): (1), 78 p., Santiago.

Gómez, R. 2001. Geología de las unidades volcanogénicas cenozoicas del área industrial de la mina 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).

Harrison, D. 2009. Caracterización estructural bajo el Nivel Teniente 8, mediante el análisis de sondajes ortogonales orientados, para el Proyecto Nuevo Nivel Mina, yacimiento El Teniente, VI Región, Chile. Memoria para optar al título de Geóloga. Universidad de Concepción, Departamento de Ciencias de la Tierra.

- Hayden, L., Watson, E. y Wark, D. 2008. A thermobarometer for sphene (titanite). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, (155), 529-540.
- Horie, K., Hidaka, H. y Gauthier-Lafaye, F. 2008. Elemental distribution in apatite, titanite and zircon during hydrothermal alteration: durability of immobilization mineral phases for actinides. *Physics and Chemistry of the Earth. Parts A/B/C*, (33), 962-968.
- Howell, F. y Molloy, J. 1960. Geology of the braden orebody, Chile, South America. *Economic Geology*, (55), 863-905.
- Hunt, J. y Kerrick, D. 1977. The stability of sphene; experimental redetermination and geologic implications. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 41(2), 279-288.
- Ismail, R., Ciobanu, C., Cook, N., Teale, G., Giles, D., Mumma, A. y Wade, B. 2014. Rare earths and other trace elements in minerals from skarn assemblages, Hillside iron oxide-copper-gold deposit, Yorke Peninsula, South Australia. *Lithos*, (184), 456-477.
- Johnson, J., Oelkers, E. y Helgeson, H. 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C. *Computers & Geosciences*, (18), 899-947.
- Kay, S., Mpodozis, C., y Coira, B. 1999. Neogene magmatism, tectonism, and mineral deposits of the central Andes (22° to 33° latitude). Society of Economic Geologists Special Publication (7), 27-59.
- Klemm, L., Pettke, T., Heinrich, C. y Campos, E. 2007. Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit, Chile: porphyry Cu- Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluids. *Economic Geology*, (102), 1021-1045.
- Klöhn, C. 1960. Geología de la Cordillera de los Andes de Chile Central, provincias de Santiago, O'Higgins, Colchagua y Curicó. Instituto de Investigaciones Geológicas, (8), 95. Santiago, Chile.
- Kurtz, A., Kay, S., Charrier, R. y Farrar, E. 1997. Geochronology of Miocene plutons and exhumation history of the El Teniente region, Central Chile (34°-35°). *Revista Geológica de Chile*, (16), 145-162.
- Lindgren, W. 1917. Report on the Rancagua Mines. *Informe inédito*, 53p. Braden Copper Company. Sewell, Chile.
- Lindgren, W. y Bastin, E. 1922. Geology of the Braden mine, Rancagua. *Economic Geology*, (17), 75 - 99.
- Lowell, J. y Guilbert, J. Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits. 1970. *Economic Geology*, (65), 373-408.

- Lowenstern, J. 2001. Carbon dioxide in magmas and implications for hydrothermal systems. *Mineralium Deposita*, (36), 490–502.
- Maksaev, V., Munizaga, F., McWilliams, M., Fanning, M., Mathur, R., Ruiz, J. y Zentilli, M. 2004. New Chronology for El Teniente, Chilean Andes, from UPb, 40Ar/39Ar, Re-Os, and Fission-Track Dating: Implications for the Evolution of a Supergiant Porphyry Cu-Mo Deposit. Society of Economic Geologists, Special Publication (11), 15-54.
- Maksaev, V., Munizaga, F., McWilliams, M., Thiele, K., Arévalo, A., Zúñiga, P. y Floody, R., 2001. 40Ar/39Ar geochronology of the El Teniente porphyry copper deposit. *III Simposio Sudamericano de Geología Isotópica*. Pucón, Chile, Extended Abstracts. 469 - 499.
- McDonough, W., y Sun, S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical geology*, (120), 223–253.
- McLeod, G., Dempster, T. y Faithfull, J. 2011. Deciphering Magma-Mixing Processes Using Zoned Titanite from the Ross of Mull Granite, Scotland. *Journal of Petrology*, (52), 55-82.
- Mendoza-Anaya, D., Salas, P., Angeles-Chávez, C., Pérez-Hernández, R., y Castaño, V. 2004. Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. *Revista mexicana de física*, (50), 12–16.
- Micko J., 2010, The Geology and Genesis of the Central Zone alkalic Cu-Au porphyry deposit, Galore Creek District, Northwestern BC, Canada, Unpublished Ph.D Thesis, The University of British Columbia, 387 p.
- Morad, S., El-Ghali, M., Caja, M., Al-Ramadan, K. y Mansurbeg, H. 2009. Hydrothermal alteration of magmatic titanite: evidence from Proterozoic granitic rocks, southeastern Sweden. *The Canadian Mineralogist*, (47), 801–811.
- Munizaga, F., Maksaev, V., Mathur, R., Ruíz, J., McWilliams, M. y Thiele, K. 2002. Understanding molybdenite Re-Os ages from the El Teniente porphyry copper deposit, Chile. *2002 Denver Annual Meeting*, 27-30.
- Novoselov, A. y Souza Filho, C. 2013. CRONO – a code for simulation of chemical weathering. *Computers & Geosciences*. (60), 168–175.
- Novoselov, A., Silva, D. y Souza Filho, C. 2020. Authigenic titanite in weathered basalts: Implications for paleoatmospheric reconstructions. *Geoscience Frontiers*. 11(6), 2183-2196.
- Ojeda, J., Hernández, E., Ossandón, G., Enrione, A. y Mestre, A. 1980. El pórfido cuprífero El Teniente. CODELCO Chile, Departamento de Geología, División El Teniente, Superintendencia de Geología (Inédito). 66 p. Rancagua.

Ossandón, G. 1974. Petrografía y alteración del pórfido dacítico, yacimiento El Teniente. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito).

Pan, Y., Fleet, M. y MacRae, N. 1993. Late alteration in titanite (CaTiSiO₅): redistribution and remobilization of rare earth elements and implications for U/Pb and Th/Pb geochronology and nuclear waste disposal. *Geochimica et Cosmochimica. Acta* (57), 355–367.

Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., y Hergt, J. 2011. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (26), 2508–2518.

Picot, P. y Johan, Z. 1982. *Atlas of ore minerals*. Bureau de recherches géologiques et minières.

Pracejus, B. 2015. *The ore minerals under the microscope: an optical guide*. Elsevier.

Rabbia, O. y Hernández, L. 2012. Mineral chemistry and potential applications of natural-multi-doped hydrothermal rutile from porphyry copper deposits. *Rutile: Properties, Synthesis and Application; Low, I.-M., Ed*, 209-228.

Rabbia, O., Hernández, L., French, D., King, R. y Ayers, J. 2009. The El Teniente porphyry Cu-Mo deposit from a hydrothermal rutile perspective. *Mineralium Deposita*, (44), 849-866.

Rabbia, O., Reich, M., Hernández, L., King, R. y López-Escobar, L. 2000. High-Al TTG-like suite at the El Teniente porphyry copper deposit, Chile. IX Congreso Geológico Chileno, (1), 326-330. Puerto Varas.

Richards, J. 2013. Giant ore deposits formed by optimal alignments and combinations of geological processes. *Nature geoscience*, 6(11), 911-916.

Rivera, O. y 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, (1), 631-636 p. Puerto Varas.

Rivera, O. y Falcón, F. 2000. Secuencias de relleno de cuencas volcano-tectónicas transversales Oligoceno-Miocenas en los alrededores del Yacimiento El Teniente (33°45' -34° 30' S). IX Congreso Geológico Chileno, (1), 819-823 p. Puerto Varas.

Riveros, M. 1991. Geología del Pórfido Latítico del sector sur del Yacimiento El Teniente. Memoria para optar al título de geólogo. Universidad de Chile, Departamento de Geología y Geofísica.

Rojas, A. 2003. Petrografía y geoquímica del Pórfido Teniente, ubicado en el sector norte del

Yacimiento El Teniente. Provincia de Cachapoal, VI Región, Chile. Memoria para optar a título de Geólogo. Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ciencias de la Tierra.

Schulling, R. y Vink, B. 1967. Stability relations of some titanium minerals (sphene, perovskite, rutile, anatase). *Geochimica et Cosmochimica. Acta*, 31(12), 2399–2411.

Schulz, C. 2019. Química mineral de las cloritas hidrotermales del yacimiento El Teniente, Chile Central. Implicancias en la exploración de pórfidos de cobre. Memoria para optar a título de Geólogo. Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ciencias de la Tierra.

SGL. 2003. Estándares y metodologías de trabajo para geología de minas actualización año 2003. Informe SGL-I-123/03. CODELCO-Chile, División El Teniente, Superintendencia de Geología (Inédito): 234 p. Rancagua.

Sillitoe, R.H. y Perelló, J. 2005. Andean copper province: Tectonomagmatic settings, deposit types, metallogeny, exploration and discovery. *Economic Geology* 100th Anniversary Volume, 845–890.

Skewes, M. 2000. Rocas ígneas del depósito de cobre El Teniente, Chile. CODELCO-Chile, División El Teniente, Superintendencia Geología (Inédito): 94 p., Rancagua.

Skewes, M. y Holmgren, C. 1993. Solevantamiento andino, erosion y emplazamiento de brechas mineralizadas en el depósito de cobre porfídico Los Bronces, Chile central (33° S): aplicación de geotermometría de inclusiones fluidas. *Andean Geology*, (2), 71–83.

Skewes, M., y Stern, C. 1994. Tectonic trigger for the formation of late Miocene Cu-rich breccia pipes in the Andes of central Chile. *Geology*, 22(6), 551–554.

Skewes, M., y Stern, C. 1995. Genesis of the Giant Late Miocene to Pliocenecopper deposits of Central Chile in the context of Andean magmatic and tectonic evolution. *International Geology review*, (37), 893–909.

Skewes, M., Arévalo, A., Floody, R., Zúñiga, P. y Stern, C. 2002. The giant El Teniente breccia deposit: Hypogene copper distribution and emplacement. Society of Economic Geologist, Special Publication (9), 299–332.

Skewes, M., Arévalo, A., Floody, R., Zúñiga, P. y Stern, C. 2005. The El Teniente megabreccia deposits, the worlds largest copper deposit. Porter, T.M. ed. Super Porphyry Copper & Gold Deposits- A Global Perspective. PGC Publishing, (1), 83–113. Adelaide.

Spencer, E., Wilkinson, J., Creaser, R., y Seguel, J. 2015. The distribution and timing of molybdenite mineralization at the El Teniente Cu-Mo porphyry deposit, Chile. *Economic*

Geology, 110(2), 387-421.

Stern, C., Skewes, M. y Arévalo, A. 2011. Magmatic evolution of the giant El Teniente Cu–Mo deposit, central Chile. *Journal of Petrology*, (52), 1591–1617.

Stewart, J. y Araya, R. 1972. Programa de exploración minera SOMEX-IIG en la alta Cordillera de los Andes entre los paralelos 34°10' y 35°10' latitud sur. Instituto de Investigaciones Geológicas (Informe inédito): 65 p. Santiago.

Sue, K., Adschiri, T., y Arai, K. 2002. Predictive model for equilibrium constants of aqueous inorganic species at subcritical and supercritical conditions. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(13), 3298-3306.

Thiele, R., Beccar, I., Levi, B., Nyström, J., y Vergara, M. 1991. Tertiary Andean volcanism in a caldera-graben setting. *Geologische Rundschau*, (80), 179–186.

Tiepolo, M., Oberti, R., y Vannucci, R. 2002. Trace-element incorporation in titanite: constraints from experimentally determined solid/liquid partition coefficients. *Chemical Geology*, (191), 105–119.

Tomkins, H., Powell, R., Ellis D. 2007. The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer. *Journal of Metamorphic Geology* (25), 703–713.

Villalobos, J. 1975. Alteración hidrotermal de las andesitas del yacimiento El Teniente, Chile. Tesis de Doctorado. Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito).

Vry, V., Wilkinson, J., Seguel, J., y Millán, J. 2010. Multistage intrusion, brecciation, and veining at El Teniente, Chile: Evolution of a nested porphyry system. *Economic Geology*, 105(1), 119-153.

Watson, E., Wark, D. y Thomas, J. 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151(4), 413–433.

Xie, L., Wang, R., Chen, J. y Zhu, J. 2010. Mineralogical evidence for magmatic and hydrothermal processes in the Qitianling oxidized tin-bearing granite (Hunan, South China): EMP and (MC)-LA-ICP-MS investigations of three types of titanite. *Chemical Geology*, (276), 53–68.

Zúñiga, P. 1982. Alteración y mineralización hipógenas en el sector oeste del yacimiento El Teniente. Memoria para optar al Título de Geólogo. Universidad de Chile, Departamento de Geología (Inédito).



ANEXO I

Métodos analíticos



MICROSCOPIO ÓPTICO

Se prepararon 6 secciones delgadas o cortes transparentes en el taller de cortes del Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA), Universidad de Concepción; los cuales consisten en una porción de la roca adherida a un cubreobjetos de vidrio, con un espesor de 30 micras. Luego, estos cortes se observaron en un microscopio binocular de luz reflejada – transmitida marca Nikon modelo Optiphot 2, con aumentos de 5X, 10X, 20X y 40X, facilitado también por el Instituto GEA. La descripción consistió en la identificación de la mineralogía primaria, de alteración y mineralogía metálica, utilizando luz polarizada plana, nicoles cruzados y luz reflejada. Paralelamente, se tomaron fotografías de las distintas paragénesis, estructuras y texturas características de cada corte, con énfasis en la identificación de rutilos y titanitas.

QEMSCAN Y SEM

Para obtener un análisis cuantitativo de los minerales constituyentes de los cortes estudiados, porcentajes y ubicación de rutilos y titanitas, se utilizó el método Qemscan (*Quantitative Evaluation of Minerals by Scanning Electron Microscopy*), que basa su identificación de minerales aplicando un sistema integrado que compara la intensidad de señal de los electrones retrodispersados (BSE) y las señales de rayos X de dispersión de energía (EDS) en cada punto de medición. El equipo empleado forma parte del Laboratorio de Mineralogía Automatizada Qemscan del Instituto GEA, tipo Qemscan 650 – modelo 1049837, utilizando los softwares iDiscover 5.3, iMeasure 5.3 para el control del SEM - EDS y Esprit 1.9 Bruker, utilizando 10 μm de pixel.

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de ésta con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. La interacción electrón – muestra origina la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X que son característicos de los elementos presentes en la muestra. En el SEM, diferentes detectores amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra cuando es barrida por un delgado haz de electrones. La intensidad de la señal amplificada es visualizada en un monitor convencional. El SEM utilizado está en el Laboratorio de Mineralogía Automatizada Qemscan del Instituto GEA, y corresponde a Tescan SEM qs78 con detector Bruker para EDS. Con esta metodología se obtuvieron distintos espectros para granos de titanita seleccionados en cada corte, con el fin de

corroborar su composición química.

MICROSONDA ELECTRÓNICA

La microsonda utiliza esencialmente los rayos X entre una serie de ondas electromagnéticas (catadoluminiscencia y rayos X) y emisiones electrónicas (electrones secundarios, auger, retrodispersados, transmitidos, absorbidos) que han sido generados a partir de un haz electrónico sobre la superficie de un sólido. La radiación X es consecuencia de la ionización que sufren los átomos al ser bombardeados por electrones y se relacionan con la expresión:

$E=hV$, en donde V es la frecuencia. E la energía y h es la constante de Planck.

Previo a la utilización de este método, las muestras fueron carbonizadas utilizando un evaporador bajo vacío a presiones inferiores a 10^{-4} torr, lo que deposita una capa delgada de carbono de 25 nm que permite la conducción de los electrones, provenientes del haz de la microsonda, sobre el corte transparente. Luego del proceso de carbonización de las muestras, se procedió a analizar los cortes en la microsonda electrónica (*Electron Probe Micro-Analyzer* – EPMA), modelo JEOL JXA8600M, con un análisis cualitativo EDS (Sistema Dispensor de Energía) y cuantitativos WDS (Sistema Dispensor de Longitud de Onda), en el Laboratorio de Microsonda Electrónica, del Instituto GEA. La finalidad de este método consiste en la obtención cuantitativa de los elementos mayores que componen las titanitas de los cortes estudiados.

El equipo consta de cinco espectrómetros WDS y un dispensor de energía (EDS; SDD Bruker XFLASH 5010). Las muestras se analizaron con un voltaje de aceleración de 15 kV, 20 nA de corriente de haz de electrones, 0.5 μm de diámetro de haz y tiempos de conteo de peak/background de 20-60/10-30 segundos, según la abundancia de los elementos. El error promedio de medición de Si, Ca, Ti, Fe y Al fue $\leq 1.2\%$, el del F, 3% y el del Ce, 26%. Como estándares se utilizaron minerales naturales y sintéticos, algunos de los cuales, los con código (Jarosewich y otros, 1980), fueron donados por la Smithsonian Institution (USA): titanita (para Ca, Si y Ti), anortita USNM 137041 (Al), fayalita JEOL (Fe), CePO_4 NMNH168484 (Ce). La reducción de datos se realizó utilizando el método de corrección ZAF.

LA – ICP – MS

La técnica de Espectrometría de Masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) sirve para la determinación del contenido en elementos químicos a nivel de trazas, debido a su capacidad multielemental, robustez, rapidez de análisis, alta sensibilidad y capacidad isotópica. El ICP, por lo general mantenido con argón excitado por radiofrecuencia, es una fuente de ionización a presión atmosférica que vaporiza, disocia e ioniza la muestra. Posteriormente, se separan los núcleos atómicos en función de su relación masa-carga (lentes iónicas y cuadrupolo) y se detectan en un multiplicador de electrones, produciendo el espectro de masas que contiene la información analítica.

La ablación láser como sistema de introducción de muestra al ICP-MS, que ofrece la posibilidad de conocer la distribución espacial de los elementos. Variando la posición del haz láser sobre la superficie, se obtiene el perfil de la distribución lateral de elementos y, haciendo incidir sucesivos pulsos sobre un punto fijo, se obtiene el perfil de concentraciones en profundidad.

Los elementos traza de las titanitas indicativos de su origen e historial de alteración, son los elementos de alto potencial iónico (HFSE: Nb, Ta, Zr, Hf, Th, U y las tierras raras REE: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) y el Ba (elemento litófilo de alto radio iónico). Las mediciones de elementos incompatibles nombrados anteriormente, fueron realizadas mediante análisis ICP – MS junto con un sistema de ablación láser Excite 193 (Photon Machines, EE. UU.) equipado con una celda de muestra HelEx de dos volúmenes en el Laboratorio de Geoquímica Isotópica en la Universidad Estatal de Campinas, Brasil. El sistema láser funcionaba al 40% de la potencia, 10 Hz y un tamaño de punto de 15 μm . El protocolo de ablación se realizó en 20 segundos con disparo láser sobre el obturador cerrado para la adquisición local de gas en blanco seguido de 40 segundos de adquisición de señal de muestra. Los datos se procesaron sin conexión utilizando el software Iolite versión 2.5 (Paton y otros, 2011). El vidrio sintético Nist 612 se utilizó como material de referencia principal para correcciones de deriva y también para la normalización del material de referencia. El vidrio basáltico BRP-1 se utilizó para el control de calidad.

Luego de obtener los datos de 21 análisis, con las tierras raras se efectúa la normalización al condrito (McDonough y Sun, 1995) y se realizan los diagramas para observar el comportamiento

de dichos elementos.

ANÁLISIS TERMODINÁMICO

Se elaboraron diagramas termodinámicos que revelan las características de los fluidos hidrotermales y que muestran el campo de estabilidad de la titanita y la asociación cuarzo – rutilo – calcita, en un rango de temperatura entre 200 y 600°C y presiones de 200 a 600 bar. Estos diagramas fueron construidos en base a reacciones químicas dadas en Aldahan y Morad (1988) que representan el equilibrio químico de los minerales nombrados.

Los cálculos termodinámicos fueron obtenidos a partir del software CRONO (Novoselov y Souza Filho, 2013), del cual se obtuvieron las energías de Gibbs para especies de minerales, soluciones y sus incertidumbres.

La energía de Gibbs (ΔG) es el cambio en energía libre de un sistema que va de un estado inicial (reactivos), a un estado final (productos). Este valor indica la máxima energía utilizable liberada (o absorbida) al ir del estado inicial al estado final. Se calcula ΔG a partir de los cambios de entalpía y entropía de una reacción, junto con la temperatura a la que ocurre la reacción, es decir:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, donde ΔH es el cambio en entalpía, ΔS es el cambio de entropía del sistema durante la reacción y T es la temperatura.

El software CRONO, que utiliza un banco de datos de SUPCRT92 (Johnson y otros, 1992), consiste en un paquete de software para calcular las propiedades termodinámicas molales estándar de minerales, gases, especies acuosas y reacciones de 1 a 5000 bares y de 0 a 1000°C. El listado de trabajos de donde se tomaron los datos de energía de Gibbs, capacidad calorífica, entropía, entre otros; utilizada en CRONO para cada mineral, especie acuosa y especie gaseosa, se muestran en la tabla 4.1.

Posteriormente, los datos fueron procesados en una planilla Excel para obtener el logaritmo de la constante de equilibrio ($\log K_{eq}$) de la reacción y luego, se confeccionaron los diagramas de $\log [CO_2(g)]$ v/s temperatura (°C) y pH v/s temperatura (°C) para cada reacción a 200, 400 y 600 bar de presión.

Tabla 4.1. Base de datos para los minerales utilizados en el software CRONO.

MINERALES	REFERENCIA
Titanita	Robie y otros, 1979; Bowers y Helgeson, 1983; Shock y Helgeson, 1988.
Calcita	Helgeson y otros, 1978; Plummer y Busenberg, 1982.
Cuarzo	Helgeson y otros, 1978.
Rutilo	Robie y otros, 1979; Bowers y Helgeson, 1983; Robie y Hemingway, 1995.
ESPECIES ACUOSAS	
Ca ²⁺	Shock y otros, 1997.
SiO ₂	Shock y otros, 1989.
H ₂ O	Helgeson y otros, 1978.
HCO ₃ ⁻	Shock y otros, 1997.
ESPECIES GASEOSAS	
CO ₂	Kelley, 1960; Wagman y otros, 1982.

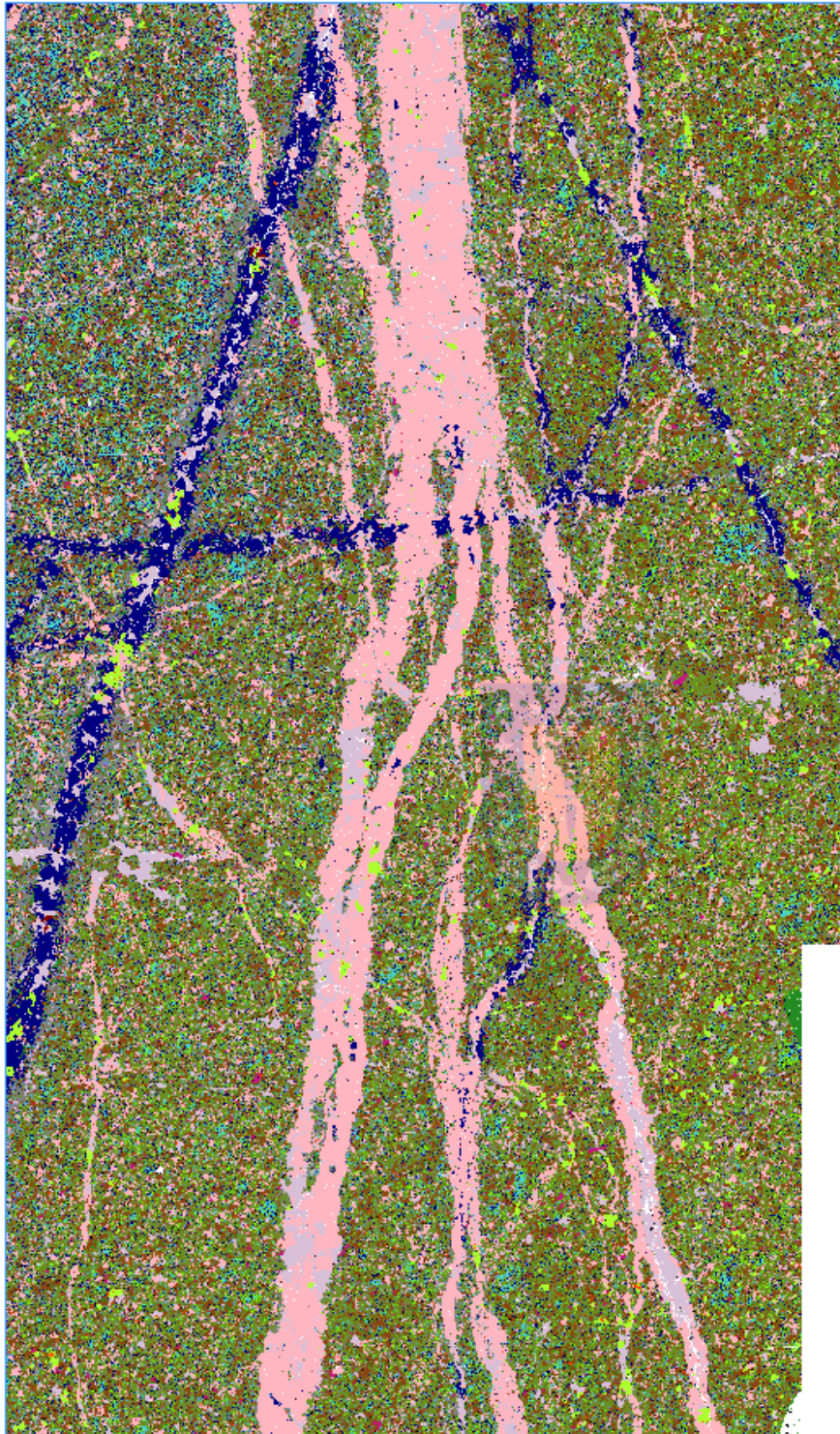


ANEXO II

Análisis Qemscan y SEM



IMAGEN MUESTRA E1

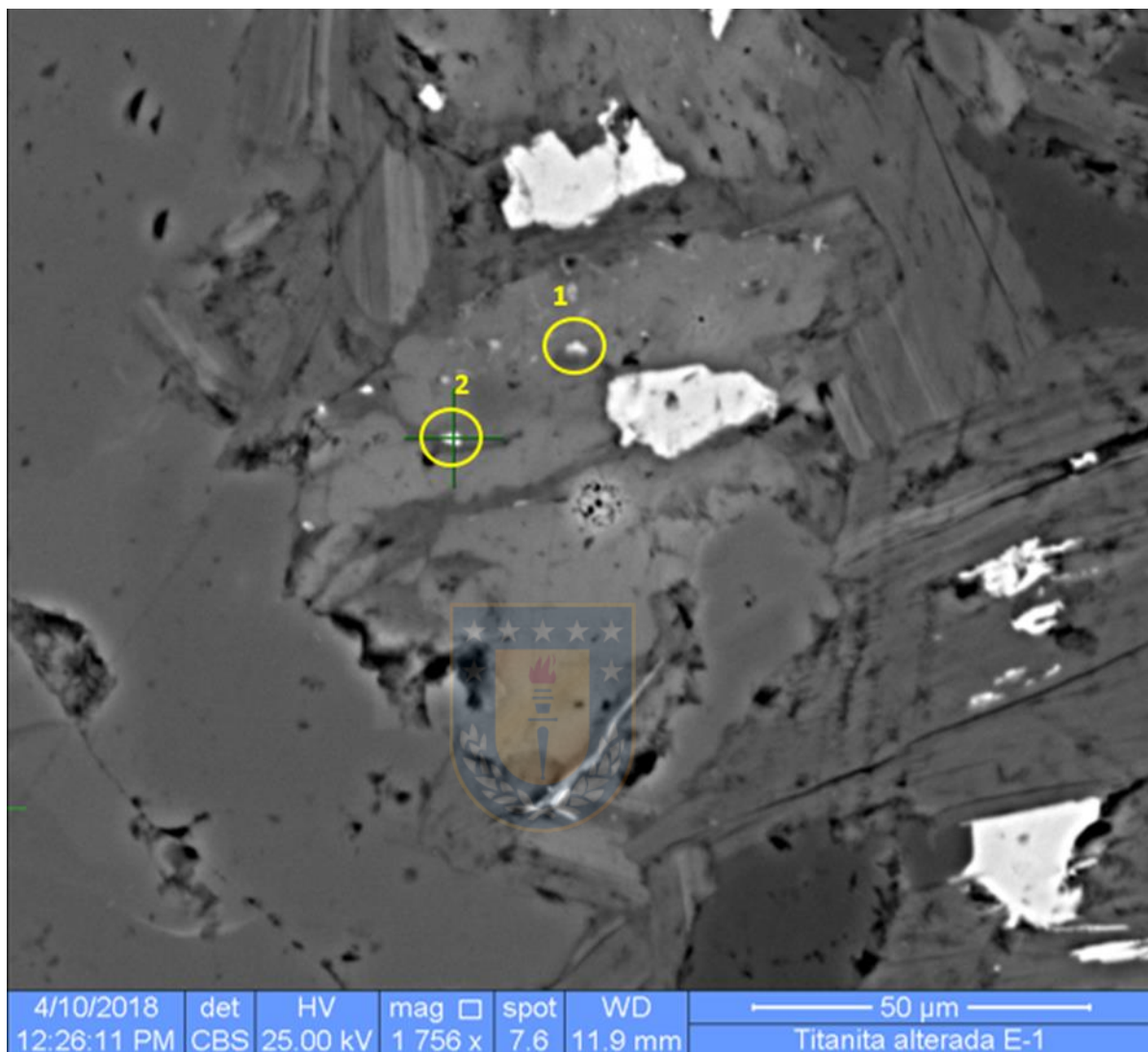


LEYENDA

■	Titanita
■	Calcopirita
■	Bornita
■	Molibdenita
■	Calcosina/digenita/covelina
■	Óxidos de Cu
■	Cuarzo
■	Feldespato potásico
■	Plagioclasas
■	Albita
■	Epidota
■	Piroxeno – Anfibola
■	Clorita
■	Moscovita
■	Biotita
■	Silicatos accesorios
■	Turmalina
■	Arcillas
■	Anhidrita
■	Alunita – jarosita
■	Carbonatos (Ca – Fe – Mg)
■	Óxidos e hidróxidos de Fe
■	Rutilo
■	Otros

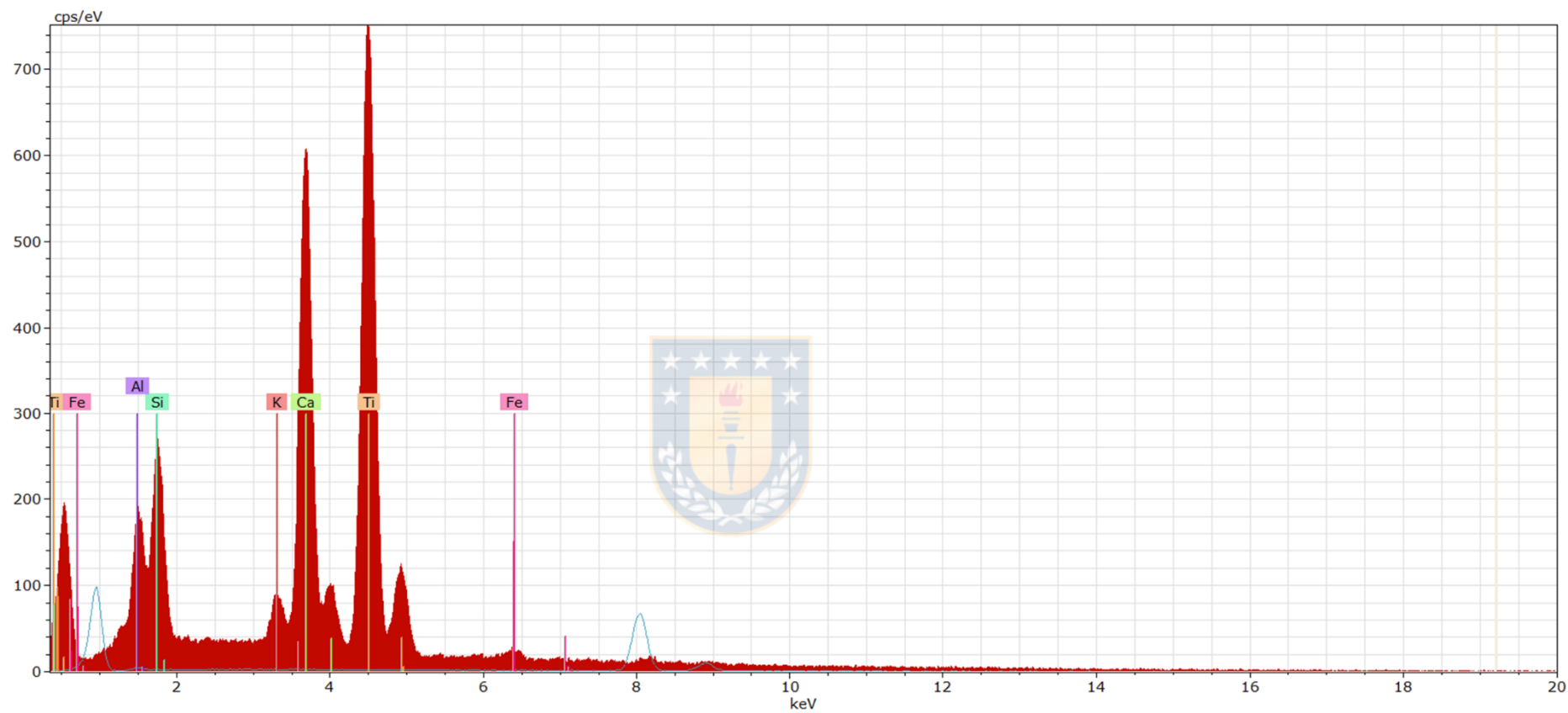
IMÁGENES TITANITAS MUESTRA E1

1.



ESPECTROS MUESTRA E1

1.1.



1.2.

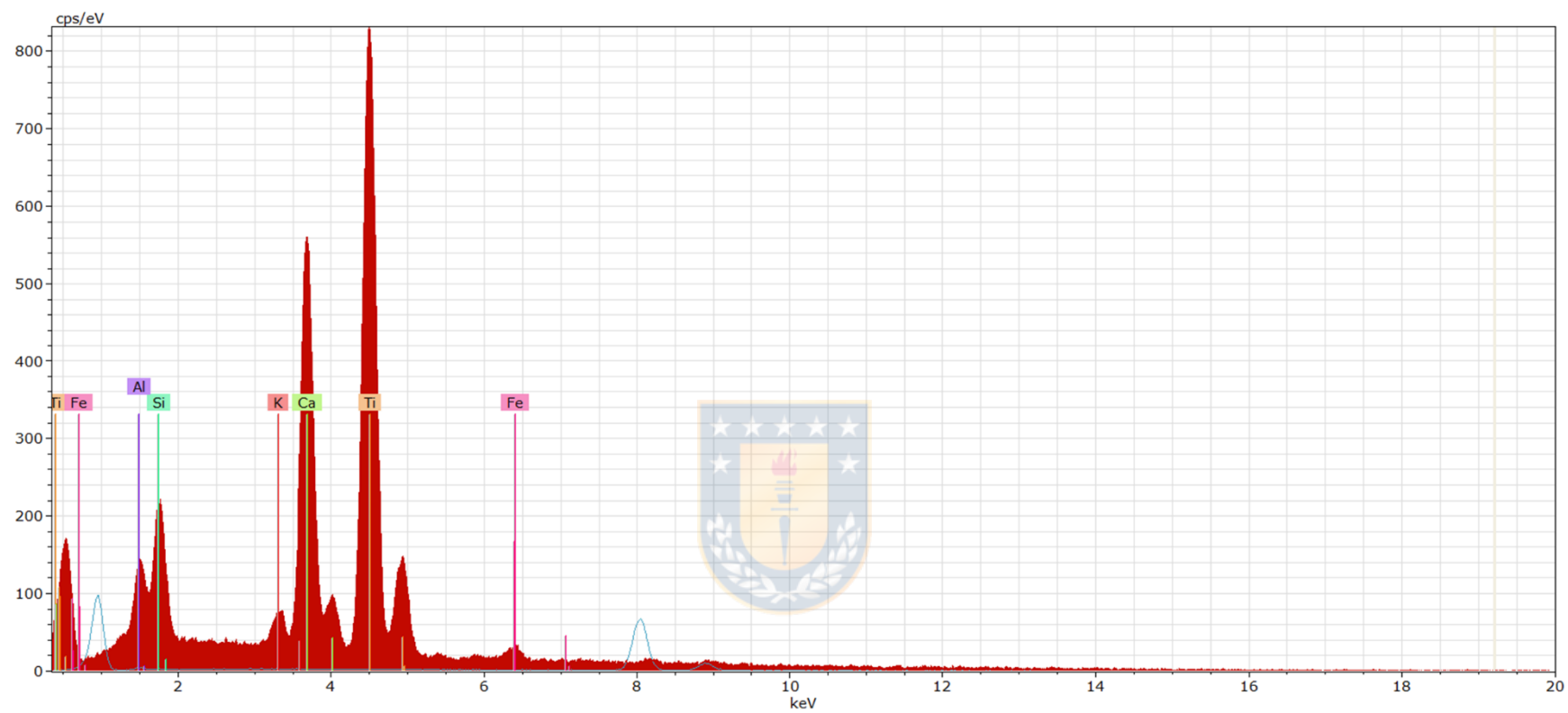


IMAGEN MUESTRA F1

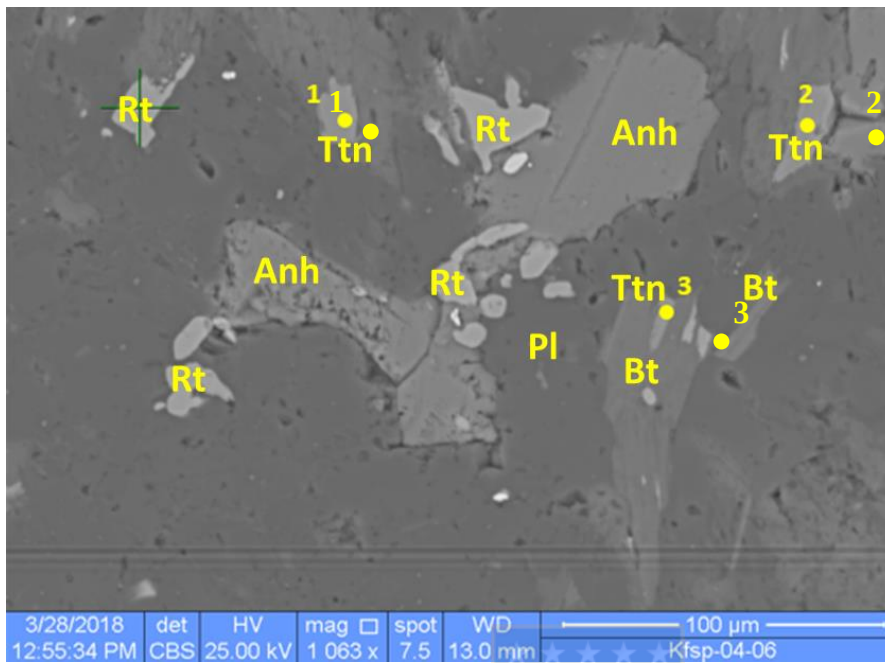


LEYENDA

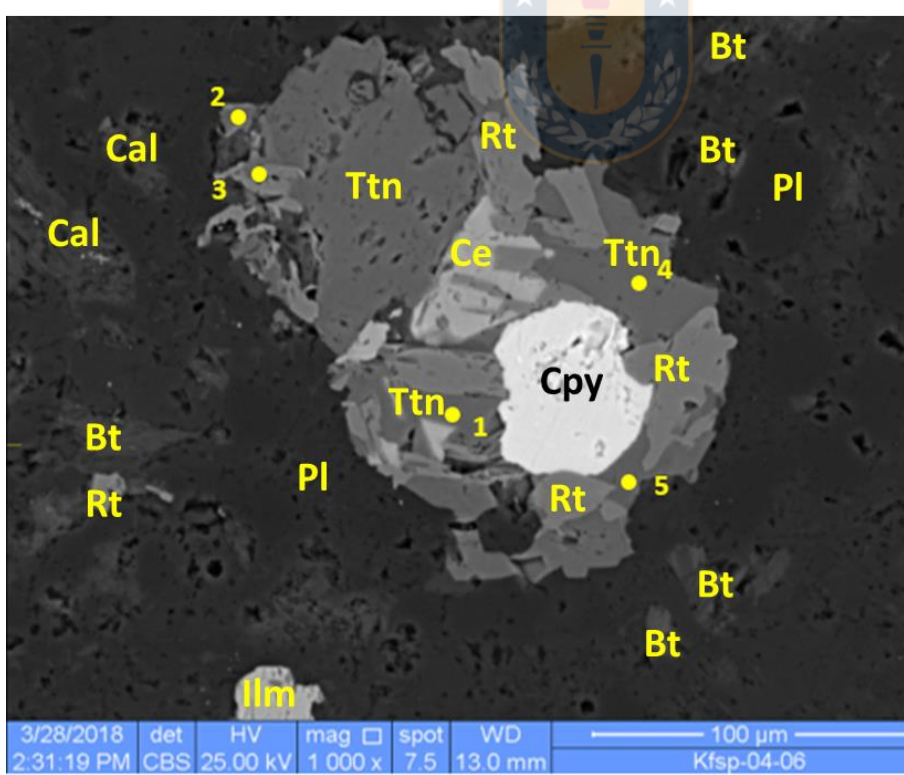
■	Titanita
■	Calcopirita
■	Bornita
■	Molibdenita
■	Calcosina/digenita/covelina
■	Óxidos de Cu
■	Cuarzo
■	Feldespato potásico
■	Plagioclasas
■	Albita
■	Epidota
■	Piroxeno – Anfibola
■	Clorita
■	Moscovita
■	Biotita
■	Silicatos accesorios
■	Turmalina
■	Arcillas
■	Anhidrita
■	Alunita – jarosita
■	Carbonatos (Ca – Fe – Mg)
■	Óxidos e hidróxidos de Fe
■	Rutilo
■	Otros

IMÁGENES TITANITAS MUESTRA F1

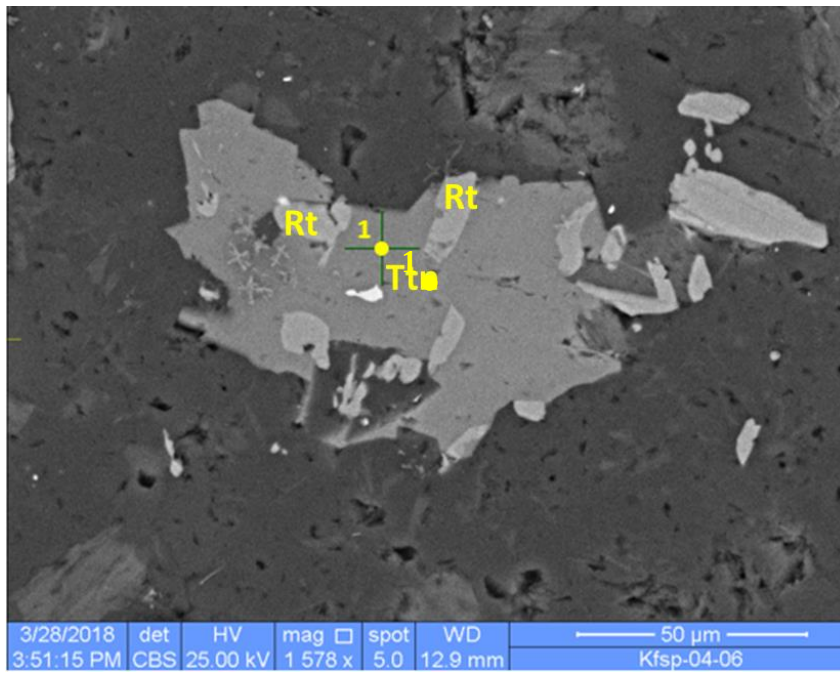
1.



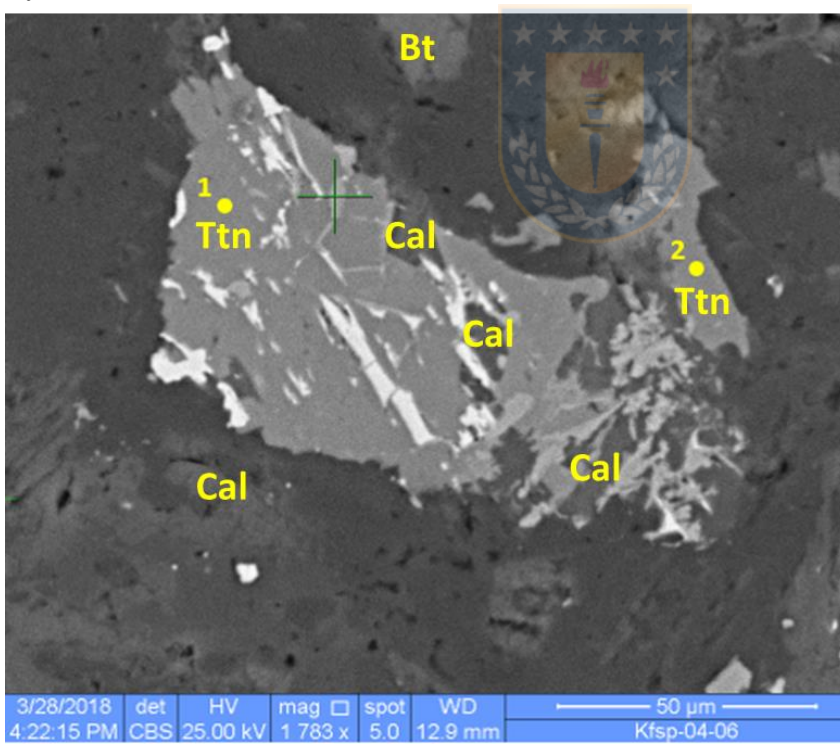
2.



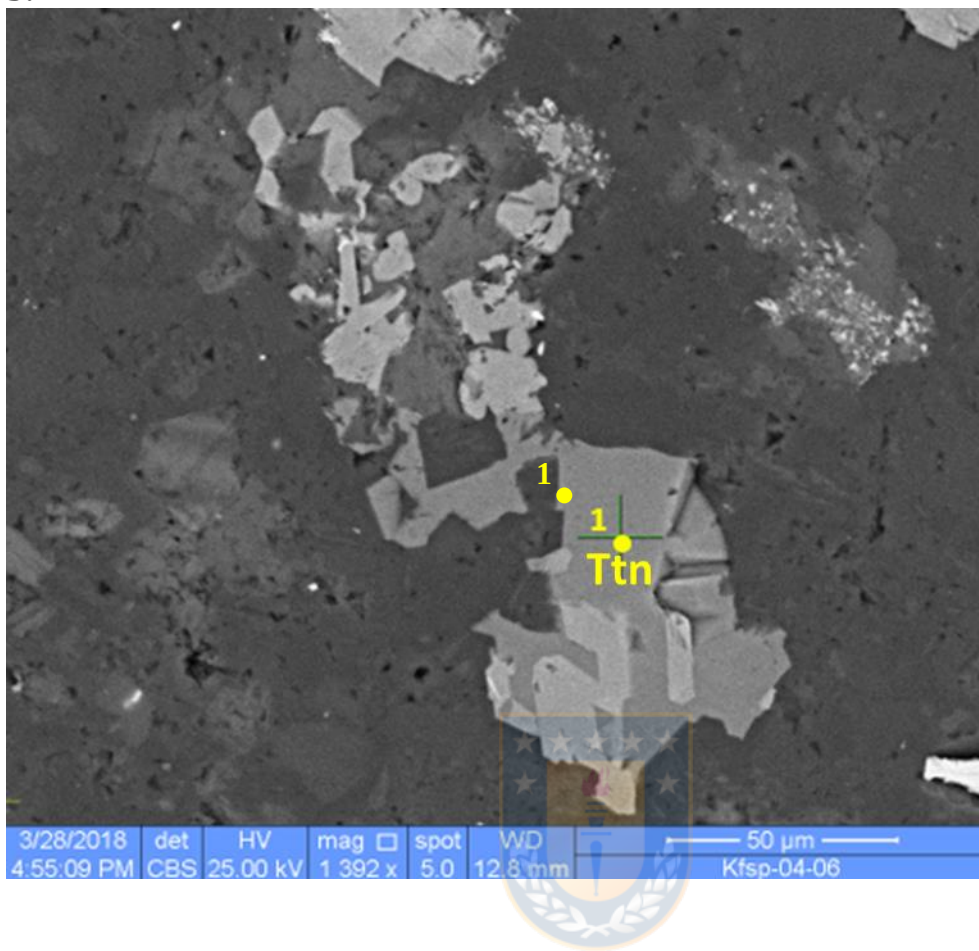
3.



4.

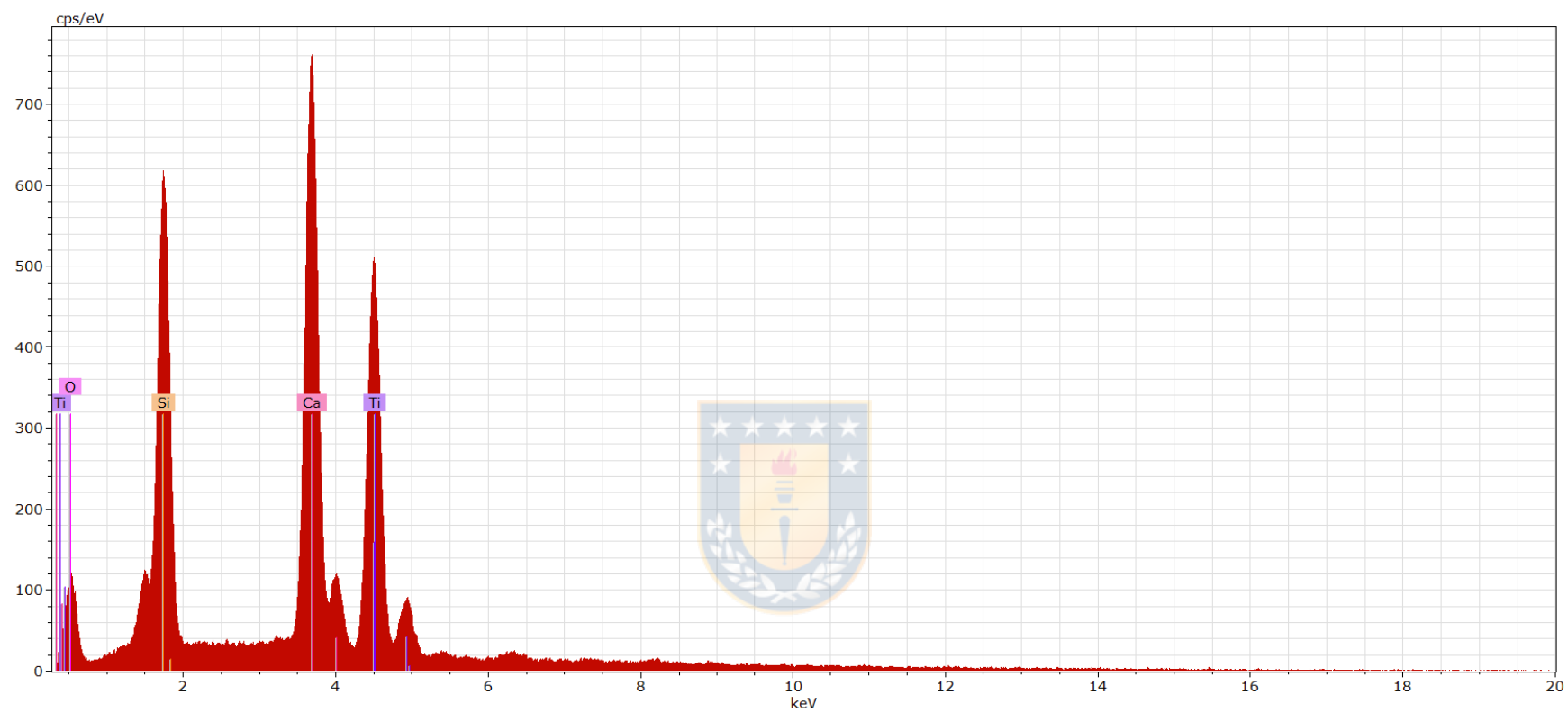


5.

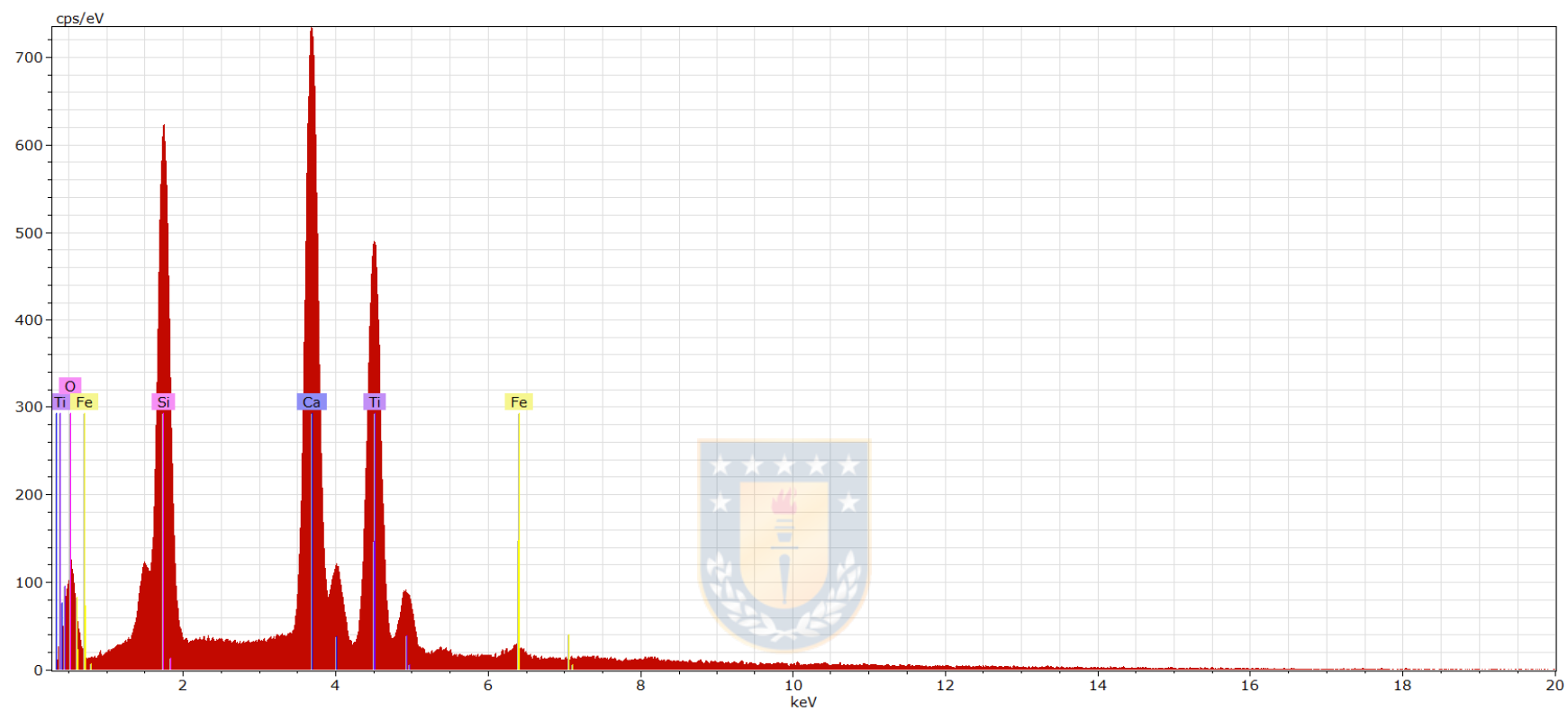


ESPECTROS MUESTRA F1

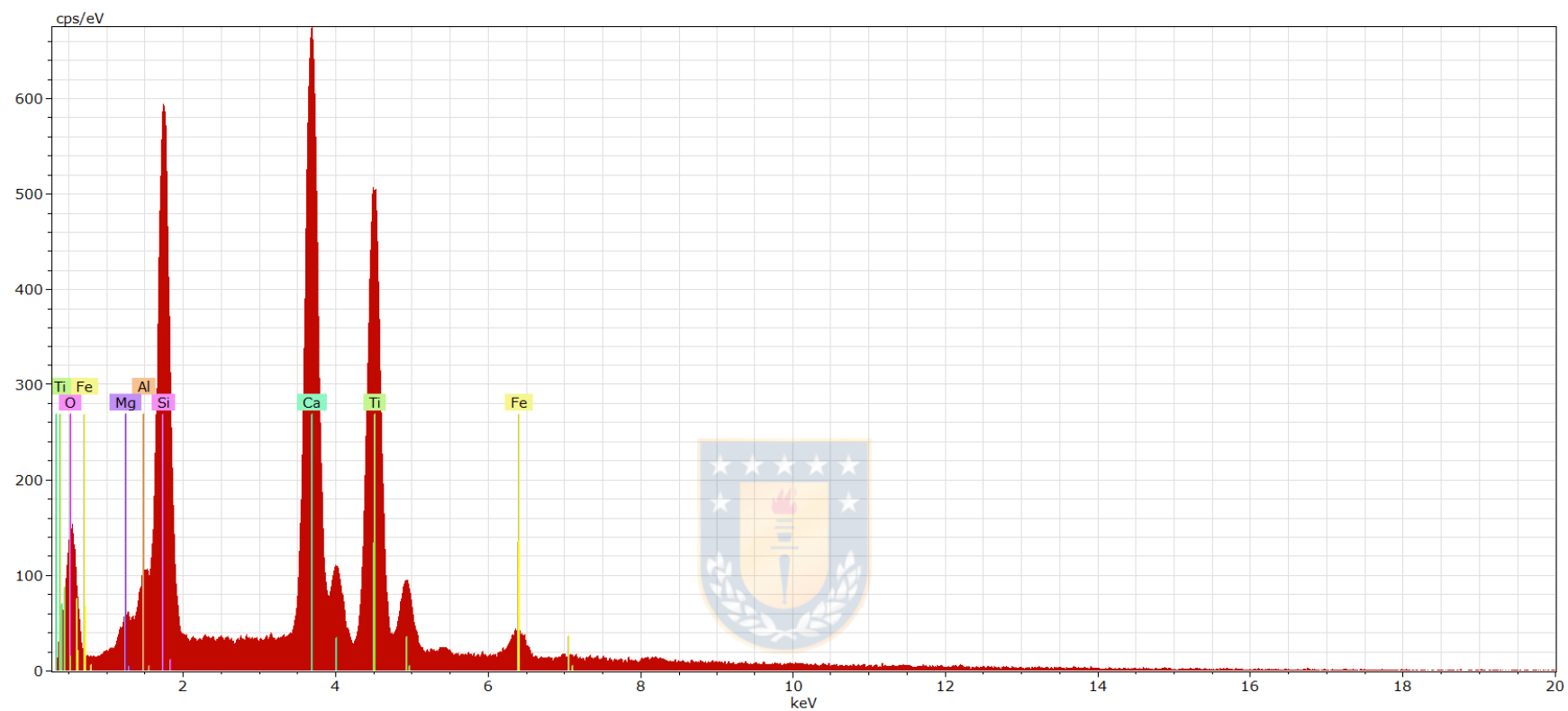
1.1.



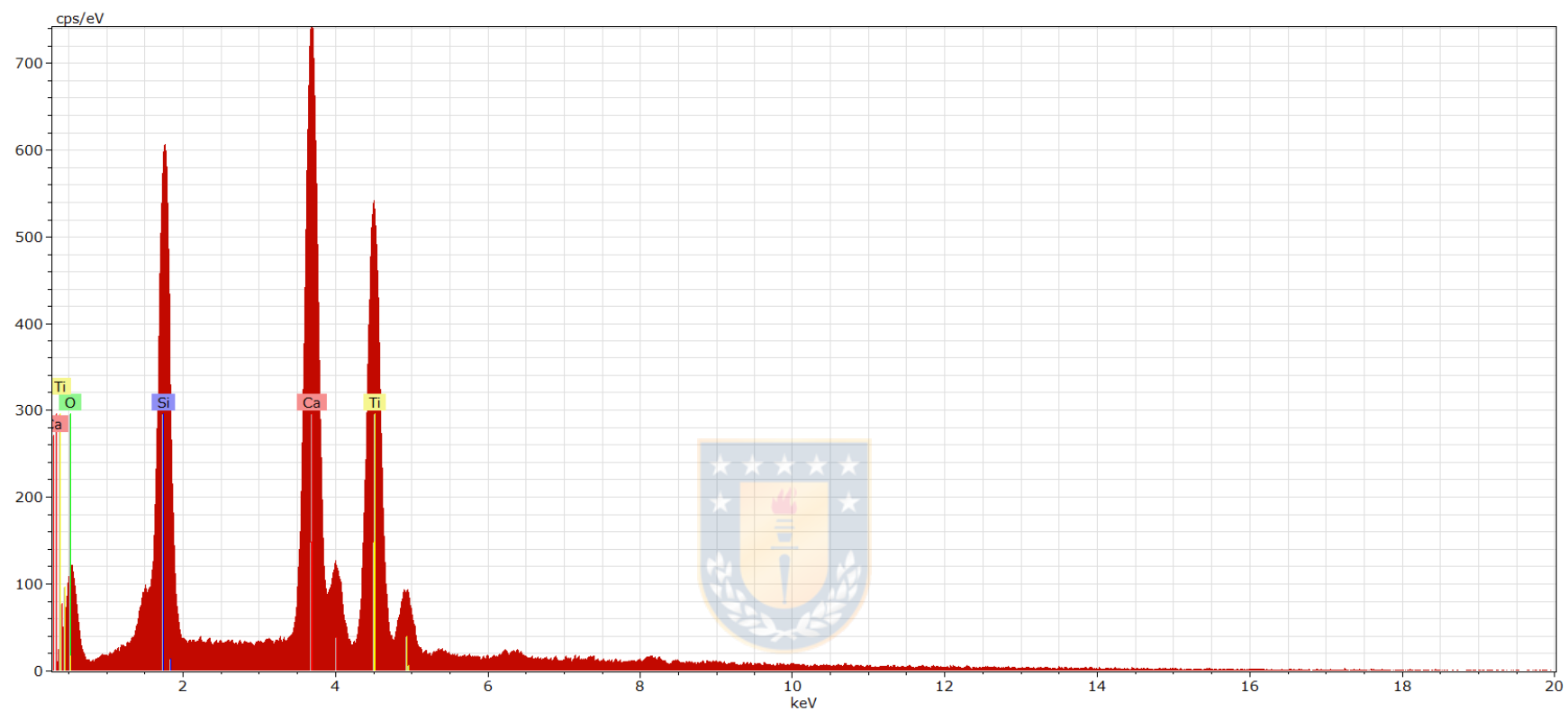
1.2.



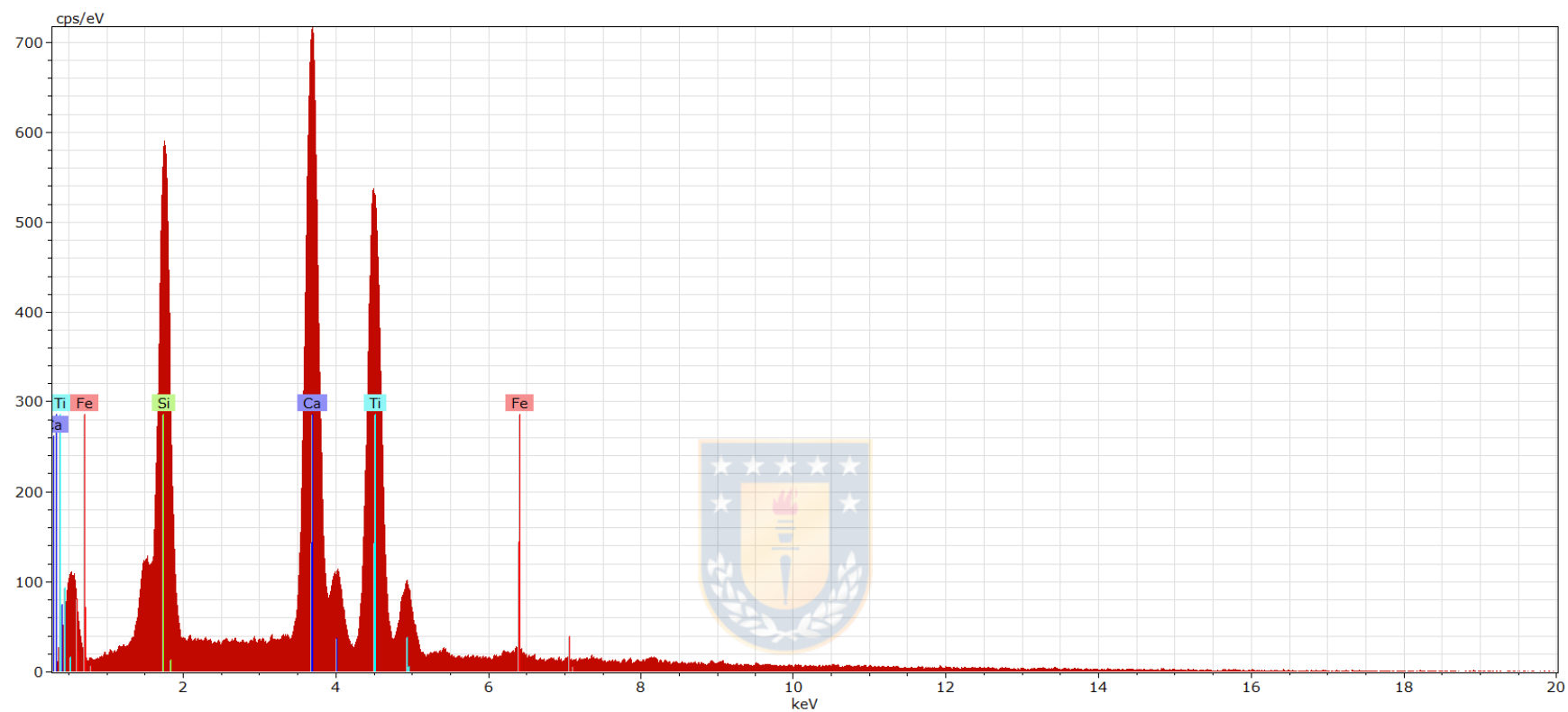
1.3.



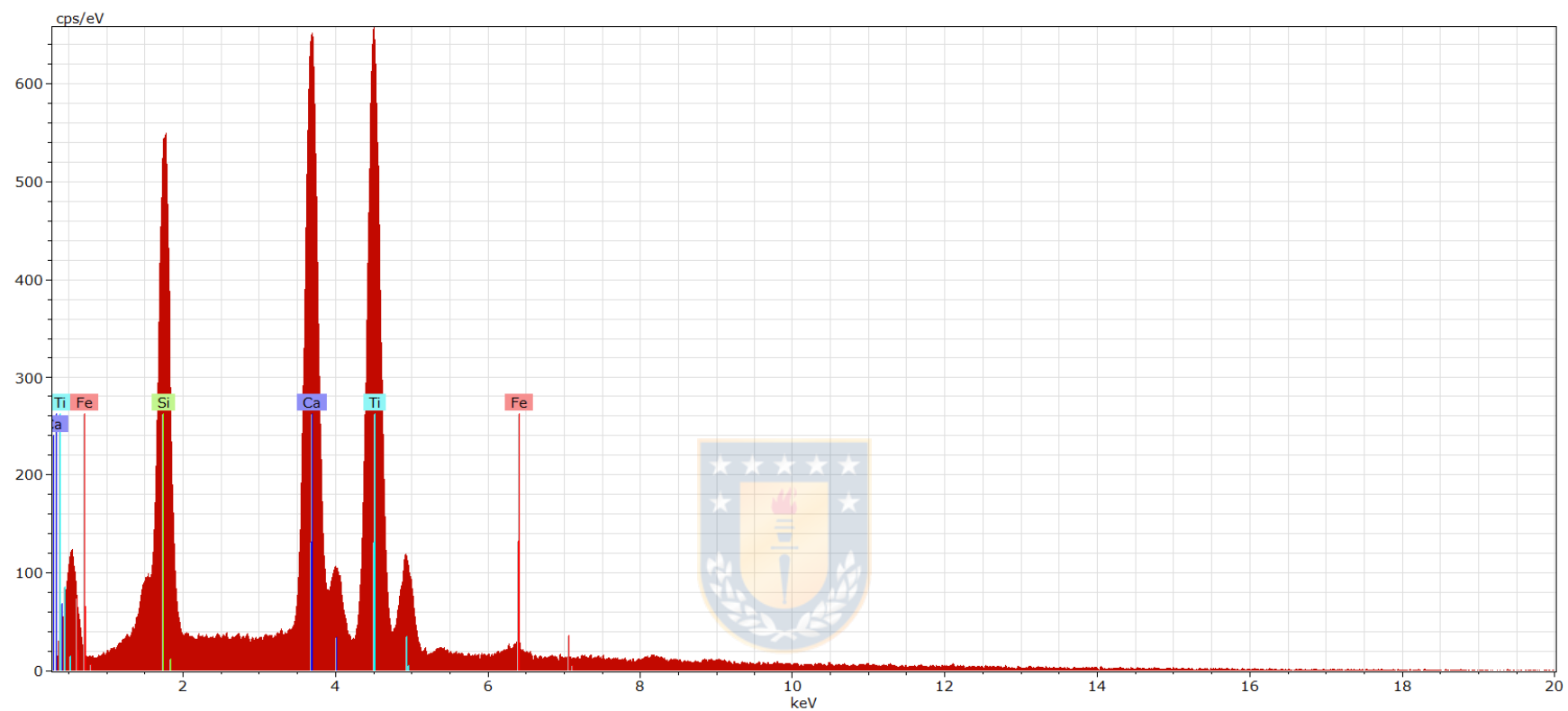
2.1.



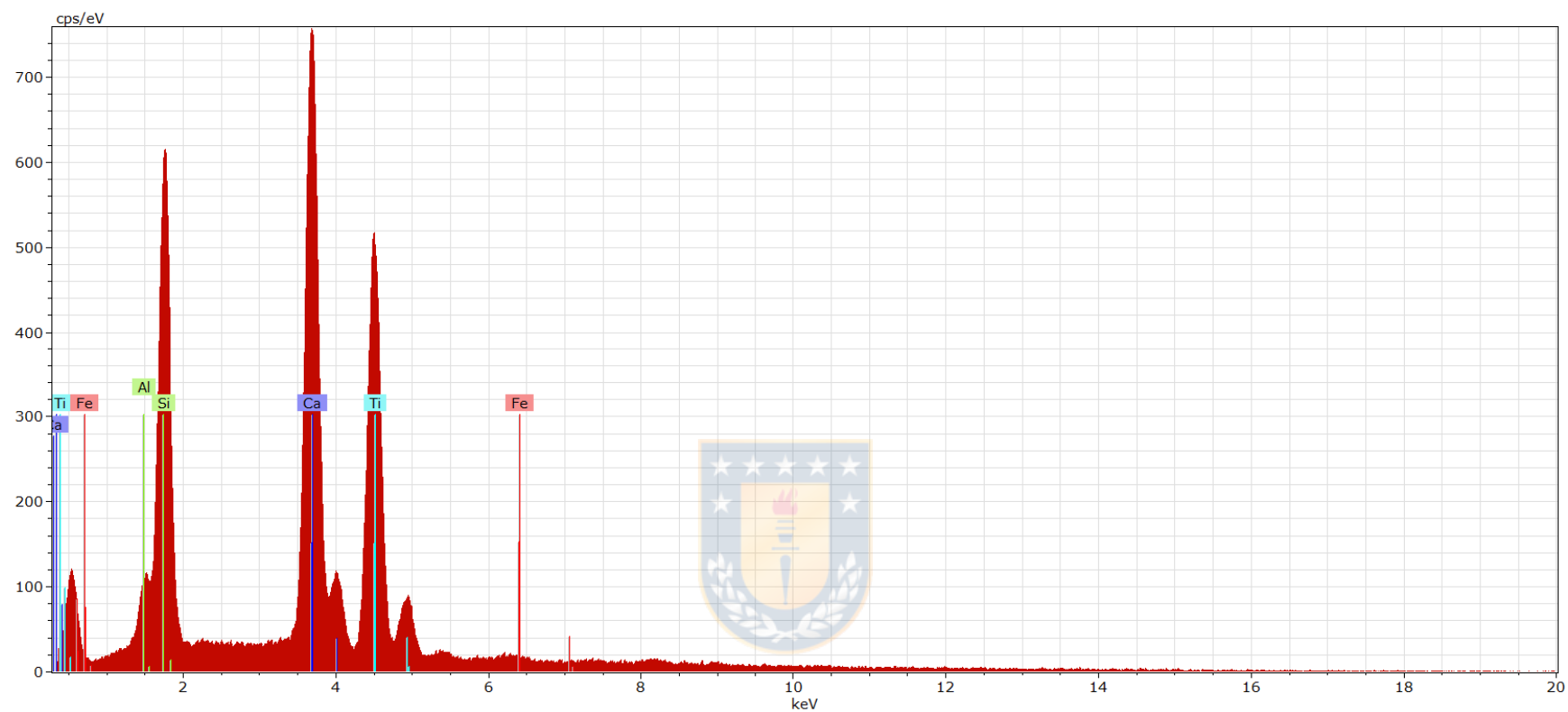
2.2.



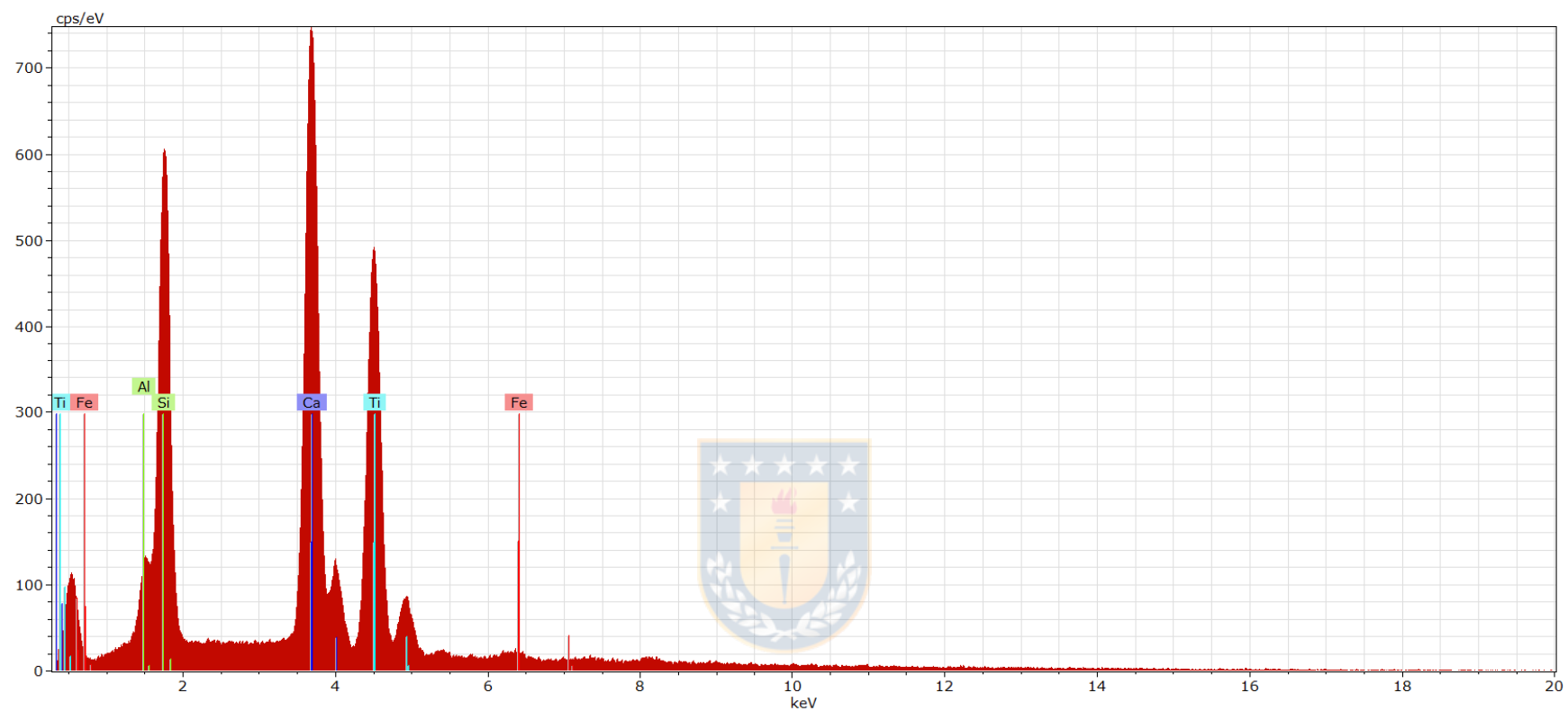
2.3.



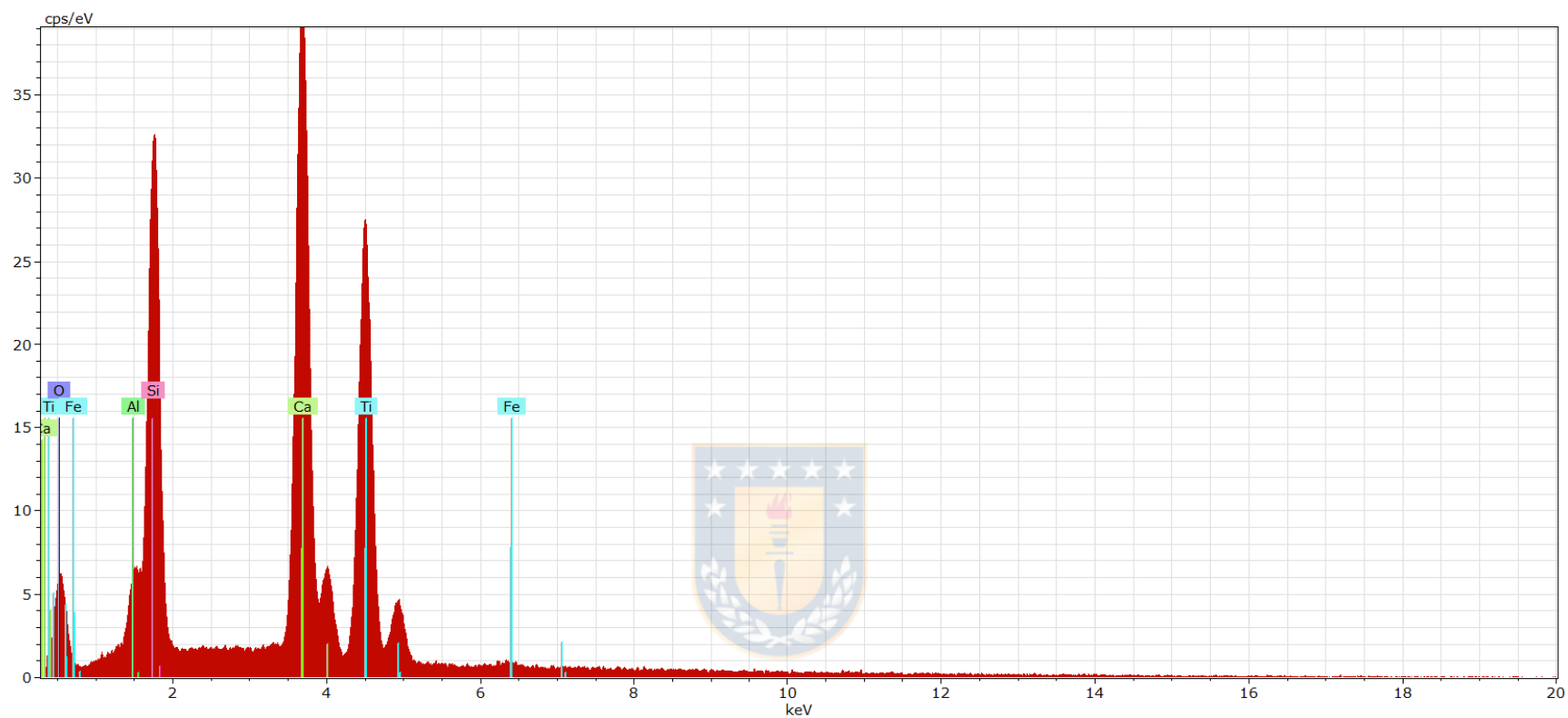
2.4.



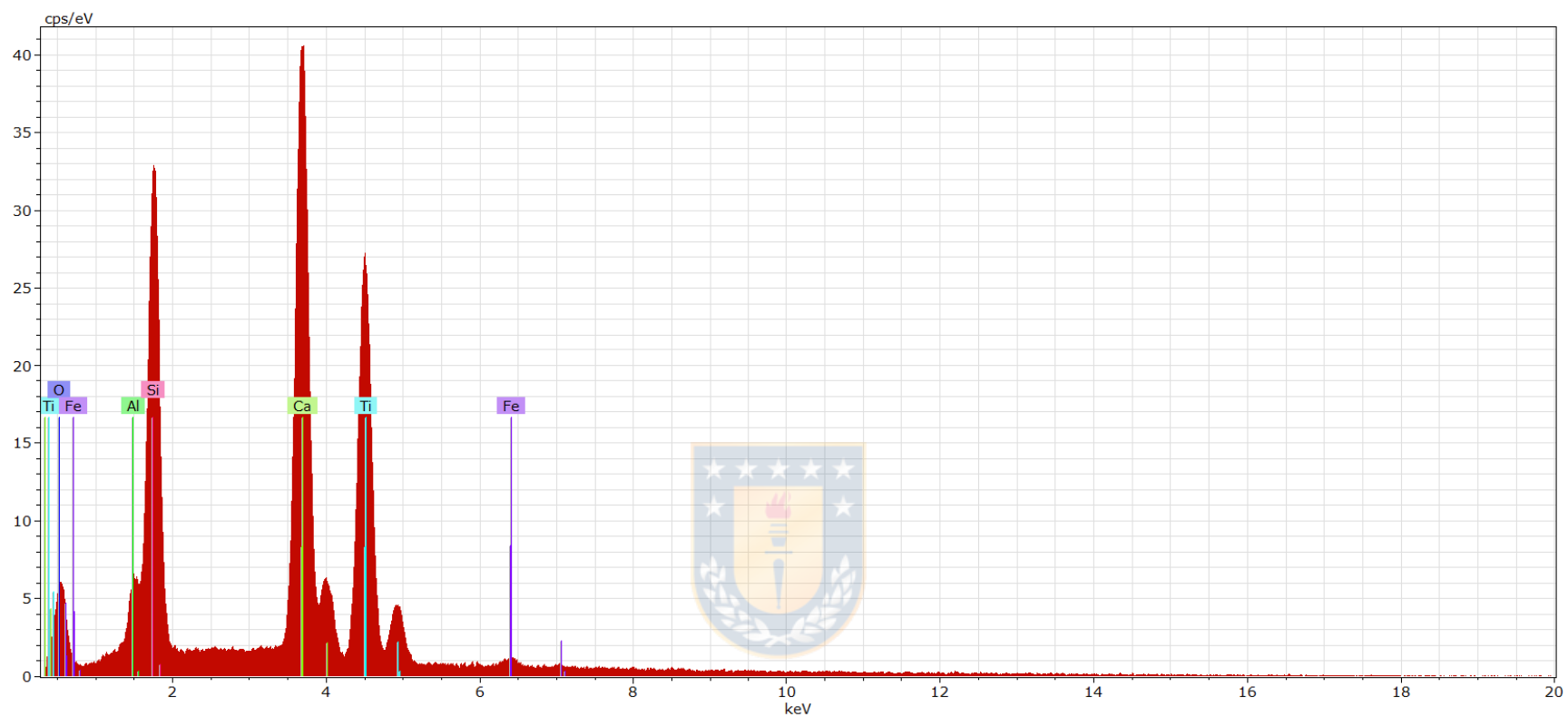
2.5.



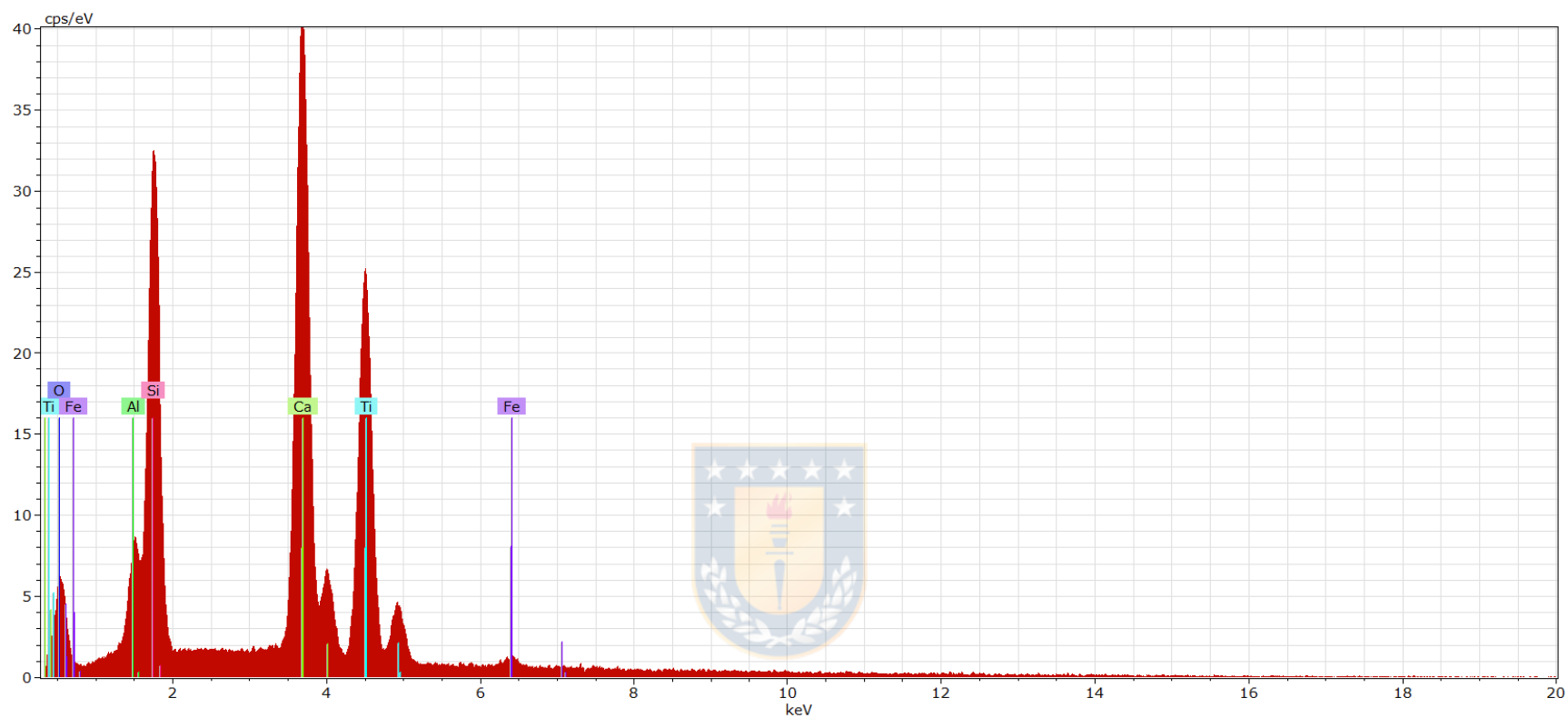
3.1.



4.1.



4.2.



5.1.

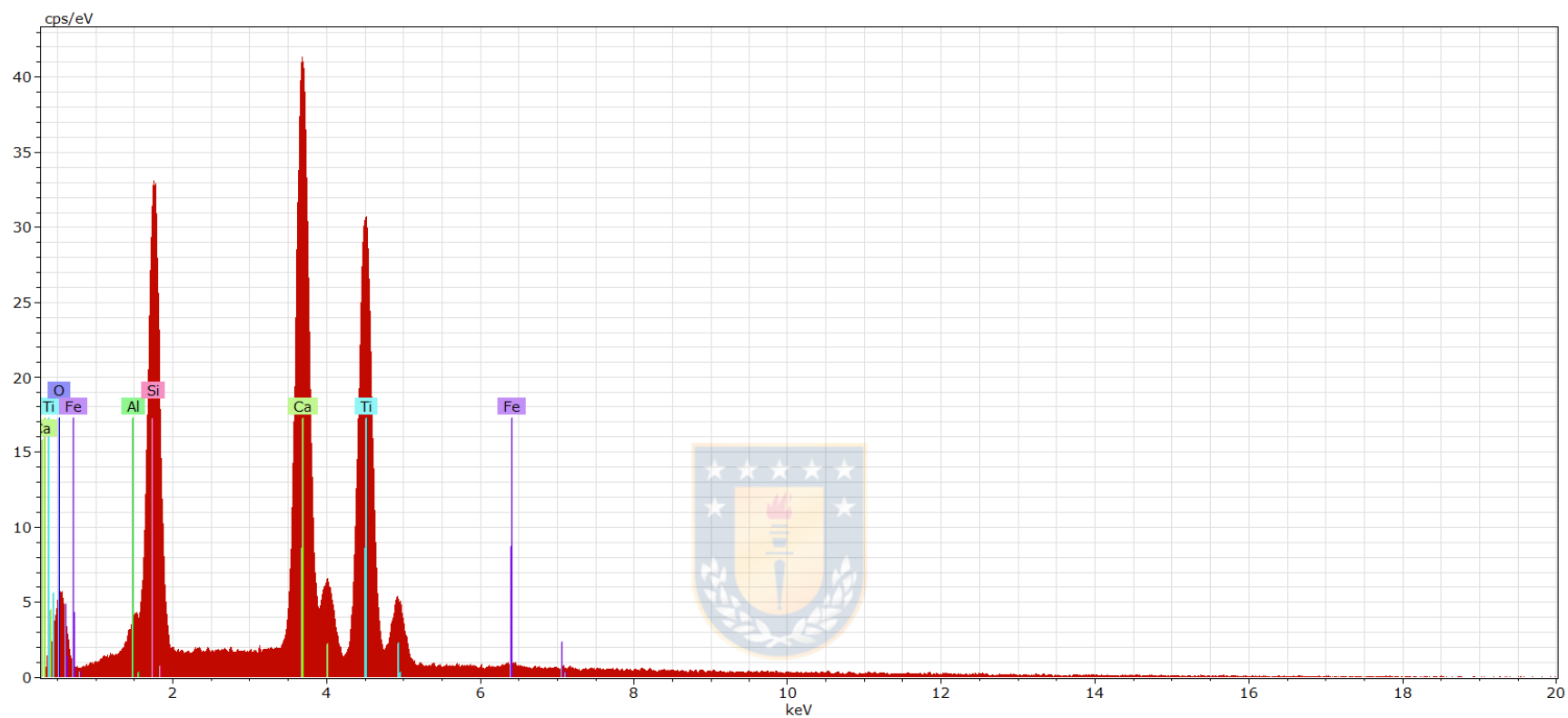


IMAGEN MUESTRA F2A

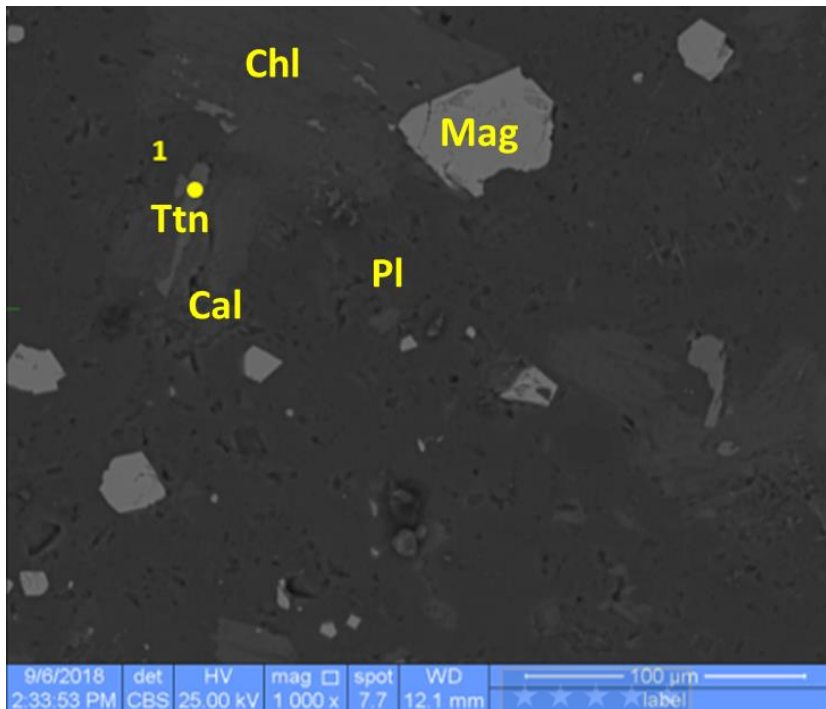


LEYENDA

■	Titanita
■	Calcopirita
■	Bornita
■	Molibdenita
■	Calcosina/digenita/covelina
■	Óxidos de Cu
■	Cuarzo
■	Feldespatos potásico
■	Plagioclasas
■	Albita
■	Epidota
■	Piroxeno – Anfíbola
■	Clorita
■	Moscovita
■	Biotita
■	Silicatos accesorios
■	Turmalina
■	Arcillas
■	Anhidrita
■	Alunita – jarosita
■	Carbonatos (Ca – Fe – Mg)
■	Óxidos e hidróxidos de Fe
■	Rutilo
■	Otros

IMÁGENES TITANITAS MUESTRAS F2A

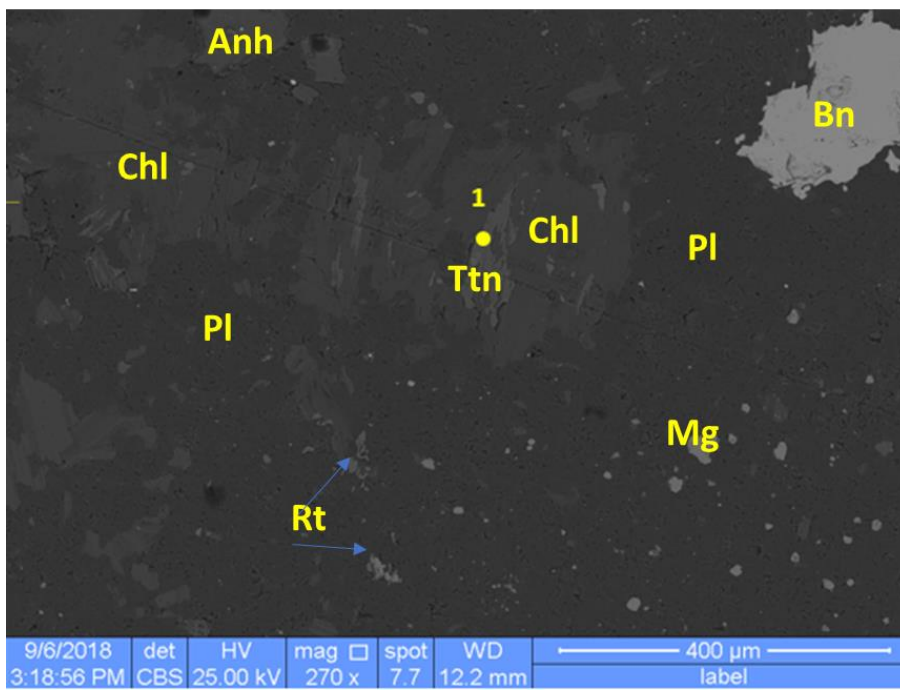
1.



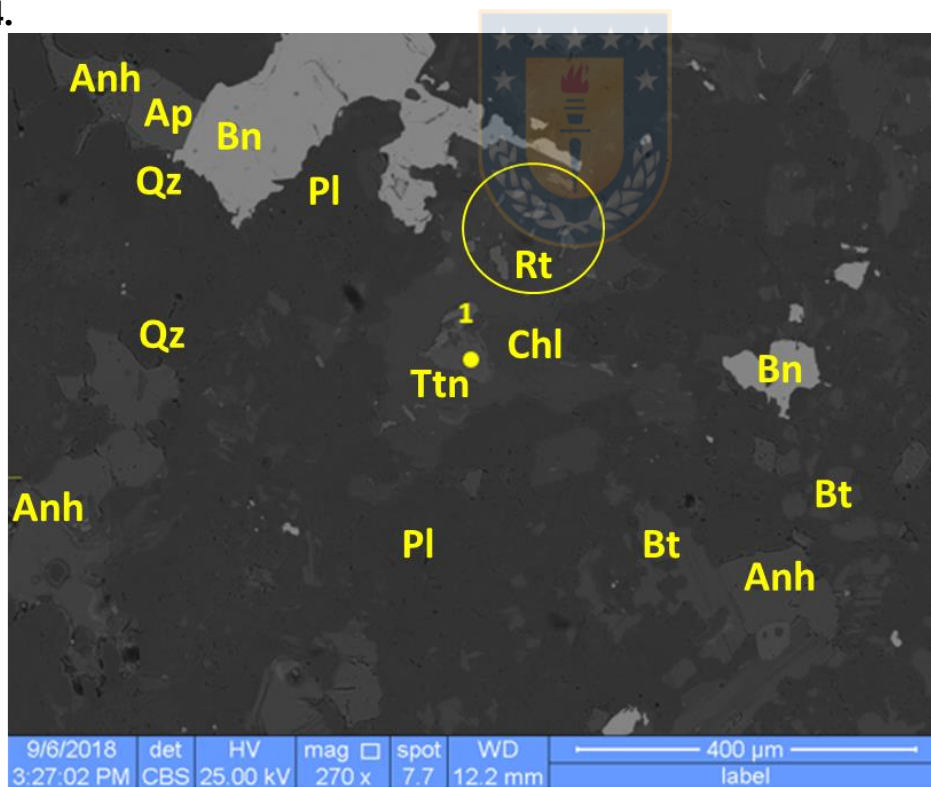
2.



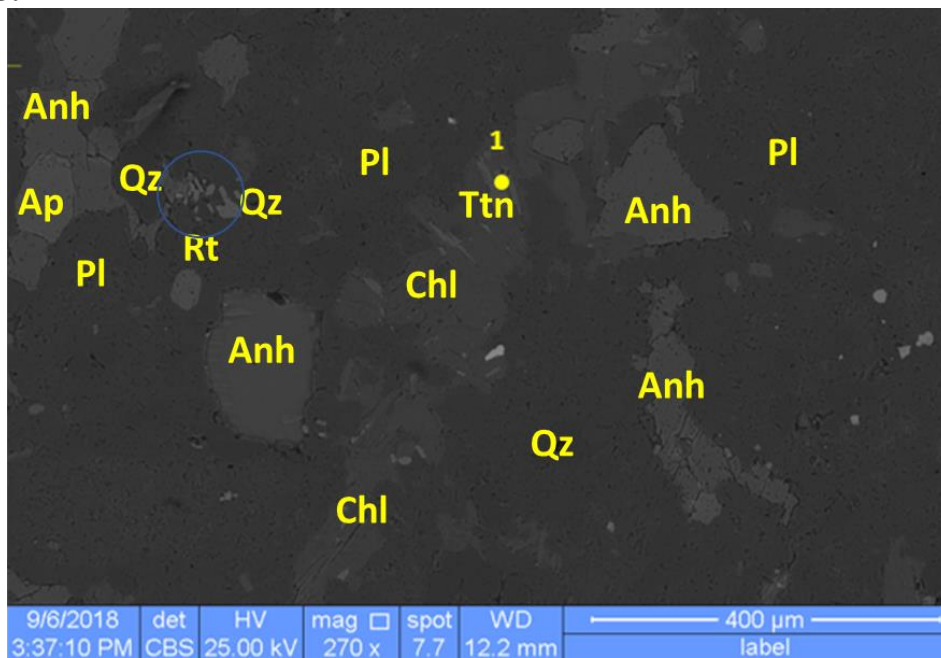
3.



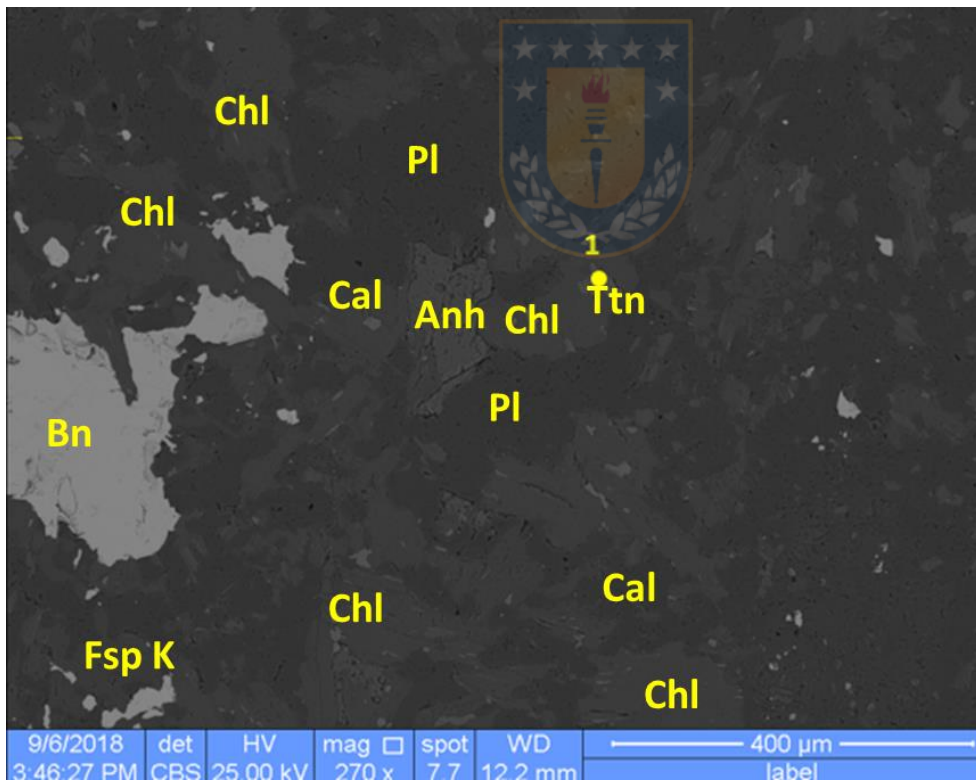
4.



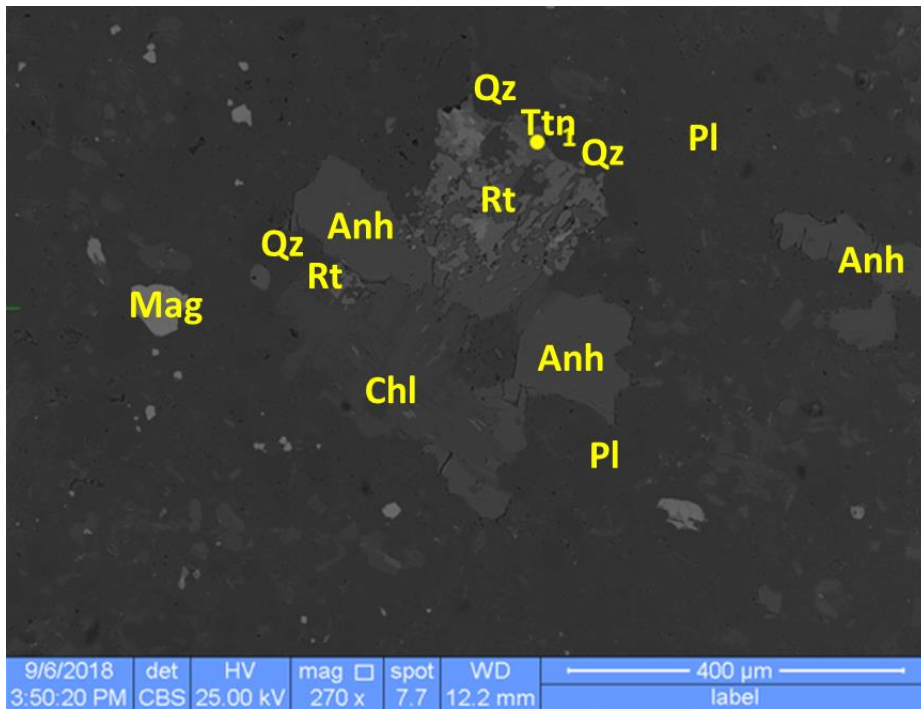
5.



6.



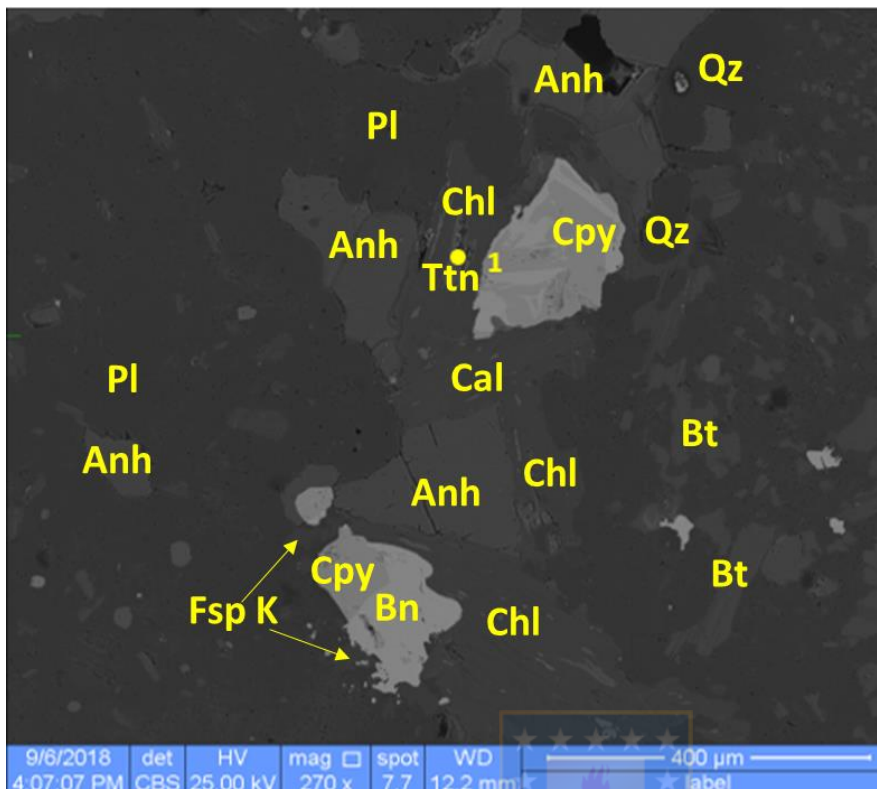
7.



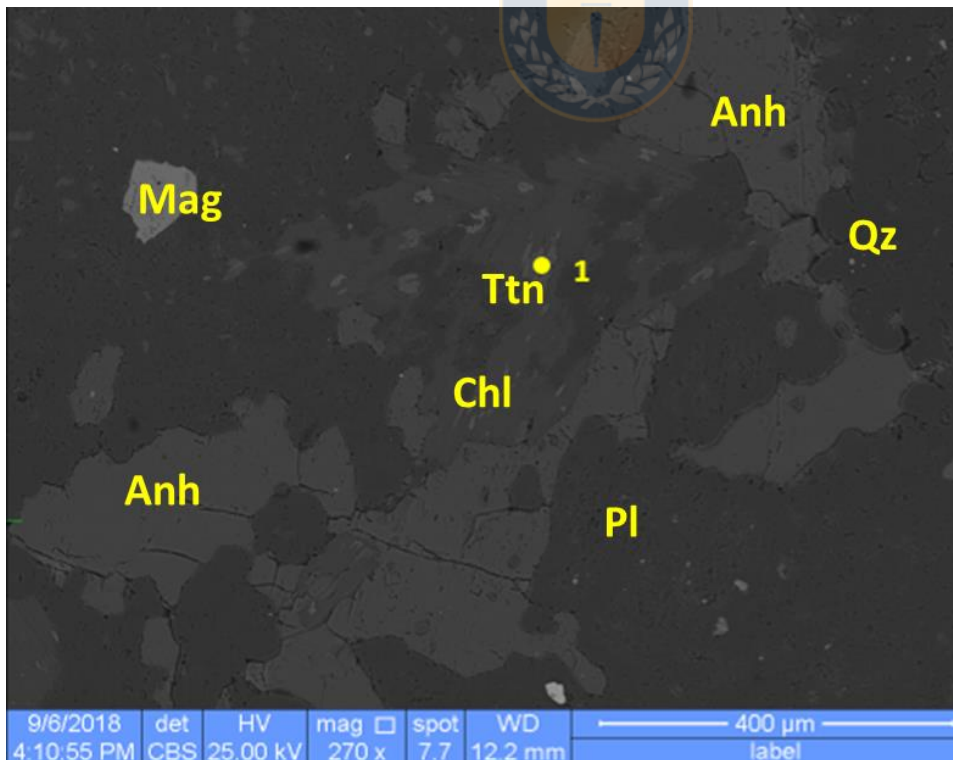
8.



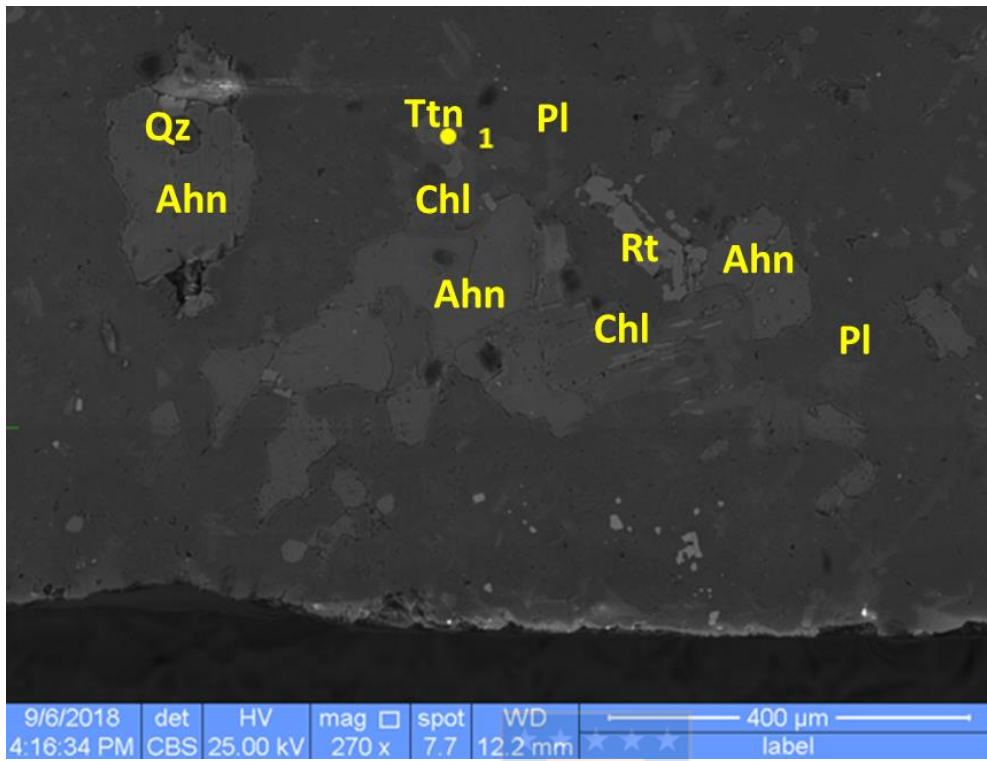
9.



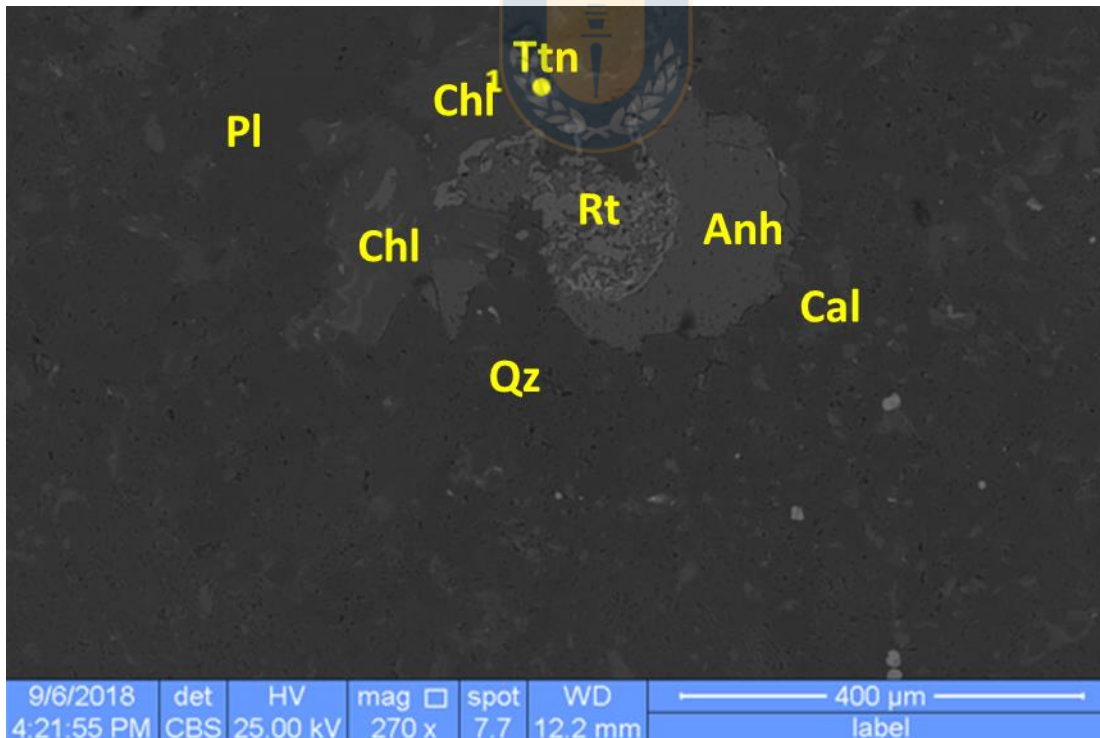
10.



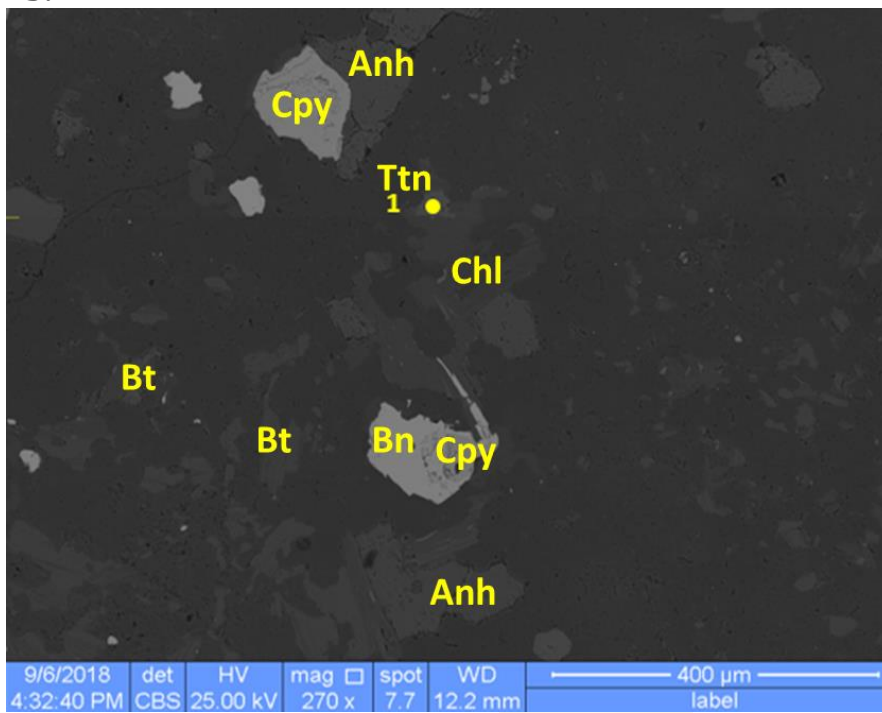
11.



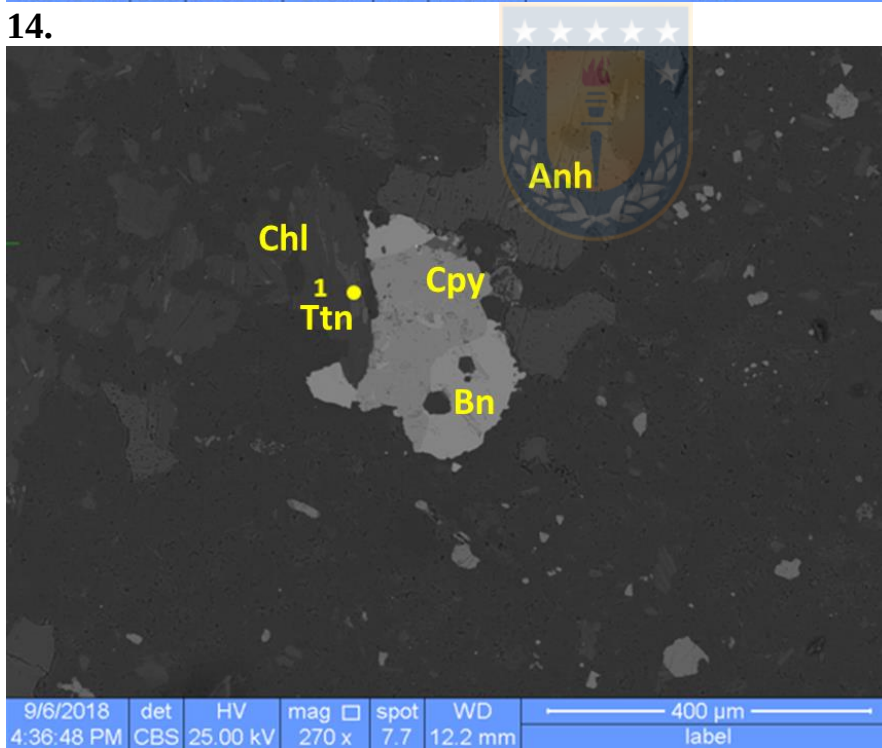
12.



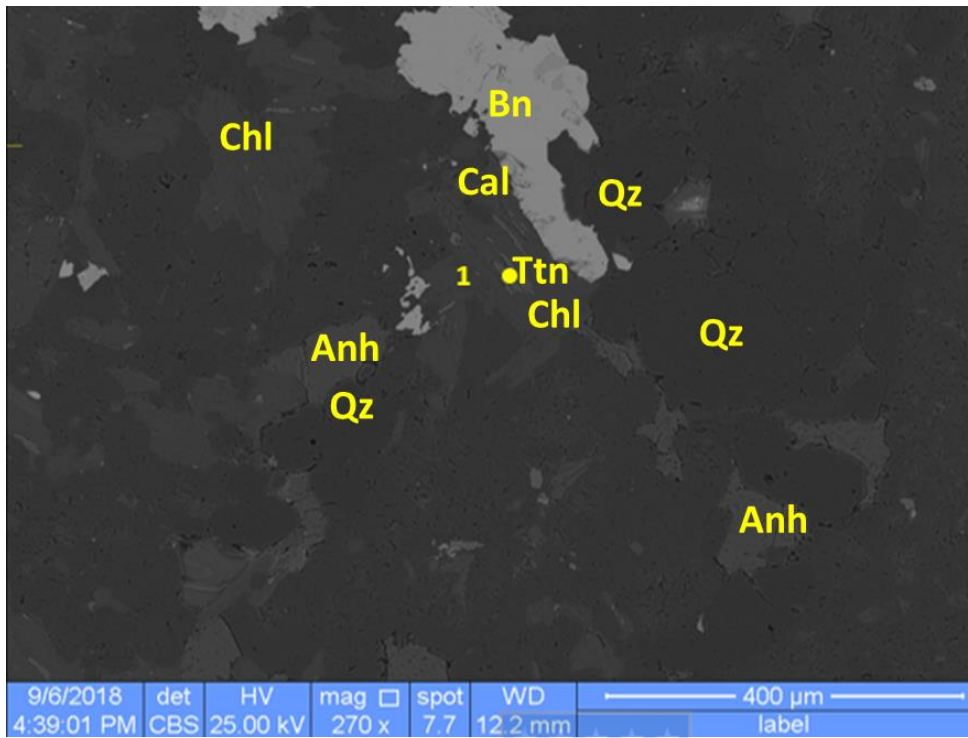
13.



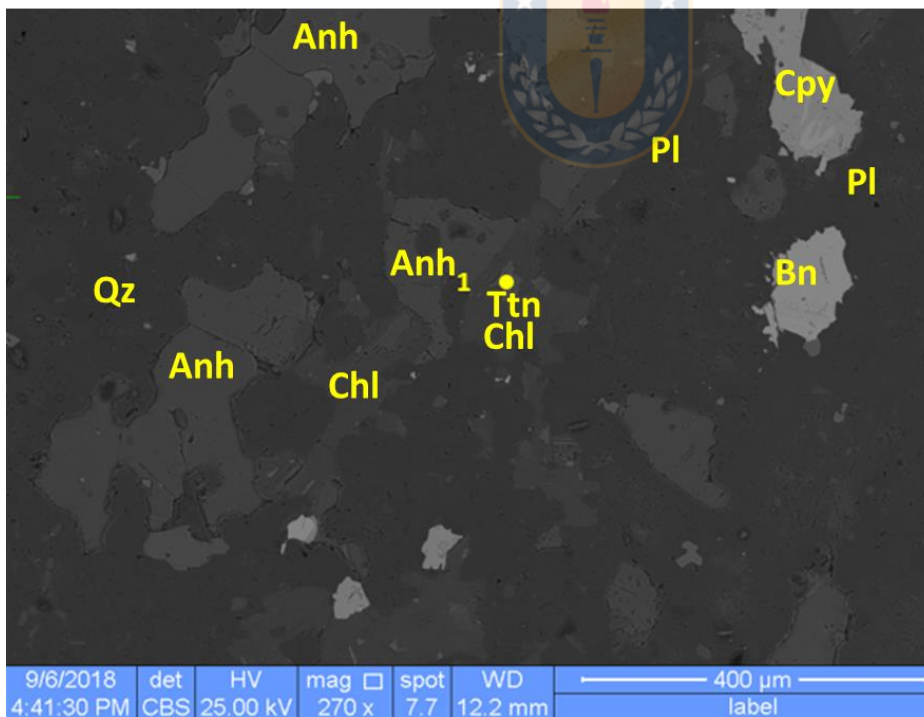
14.



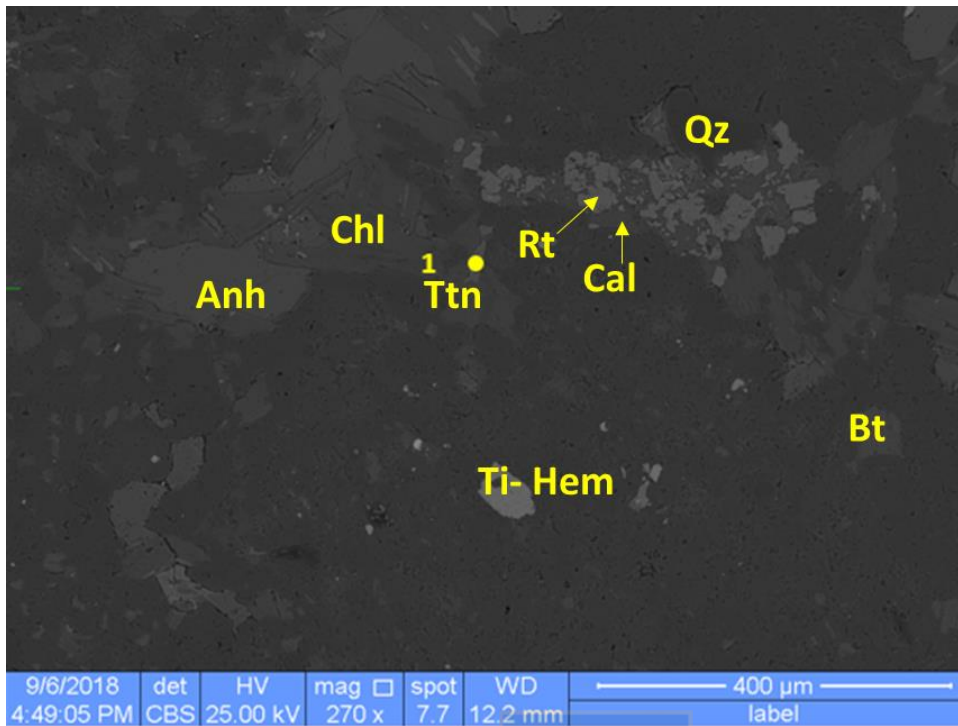
15.



16.

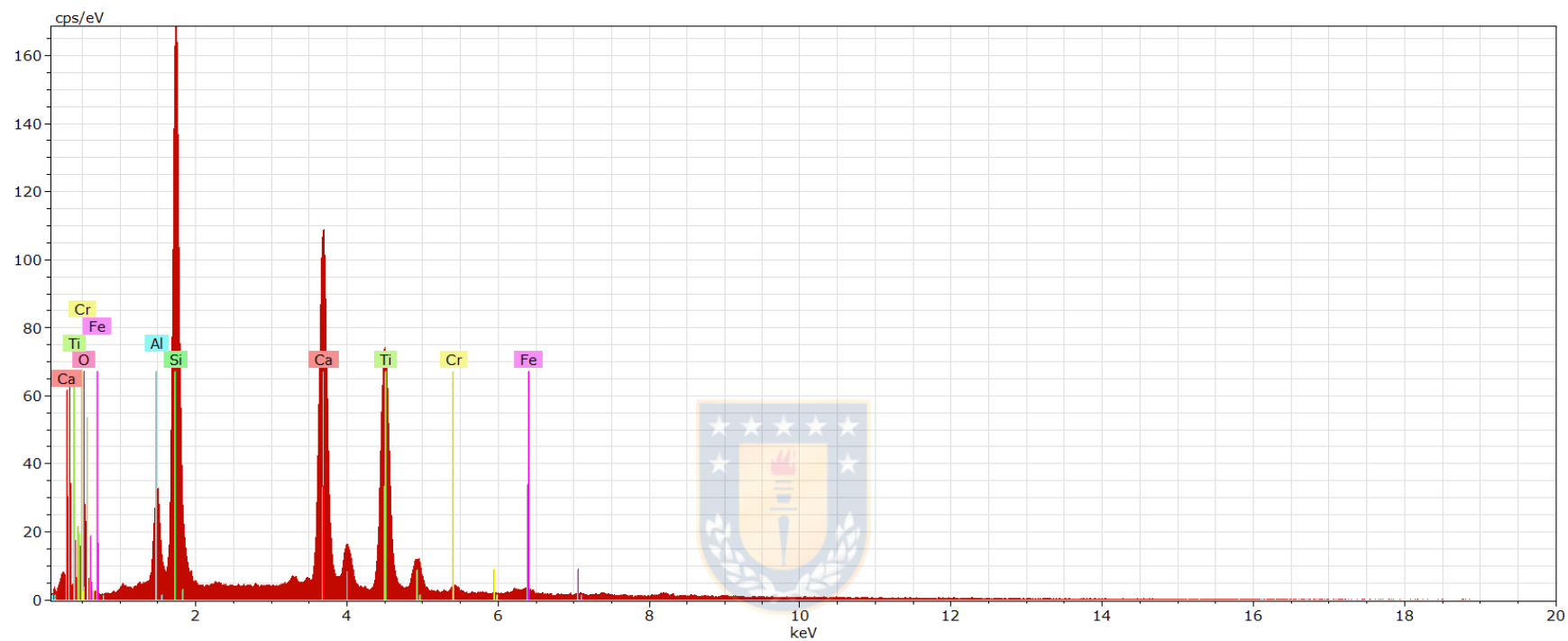


17.

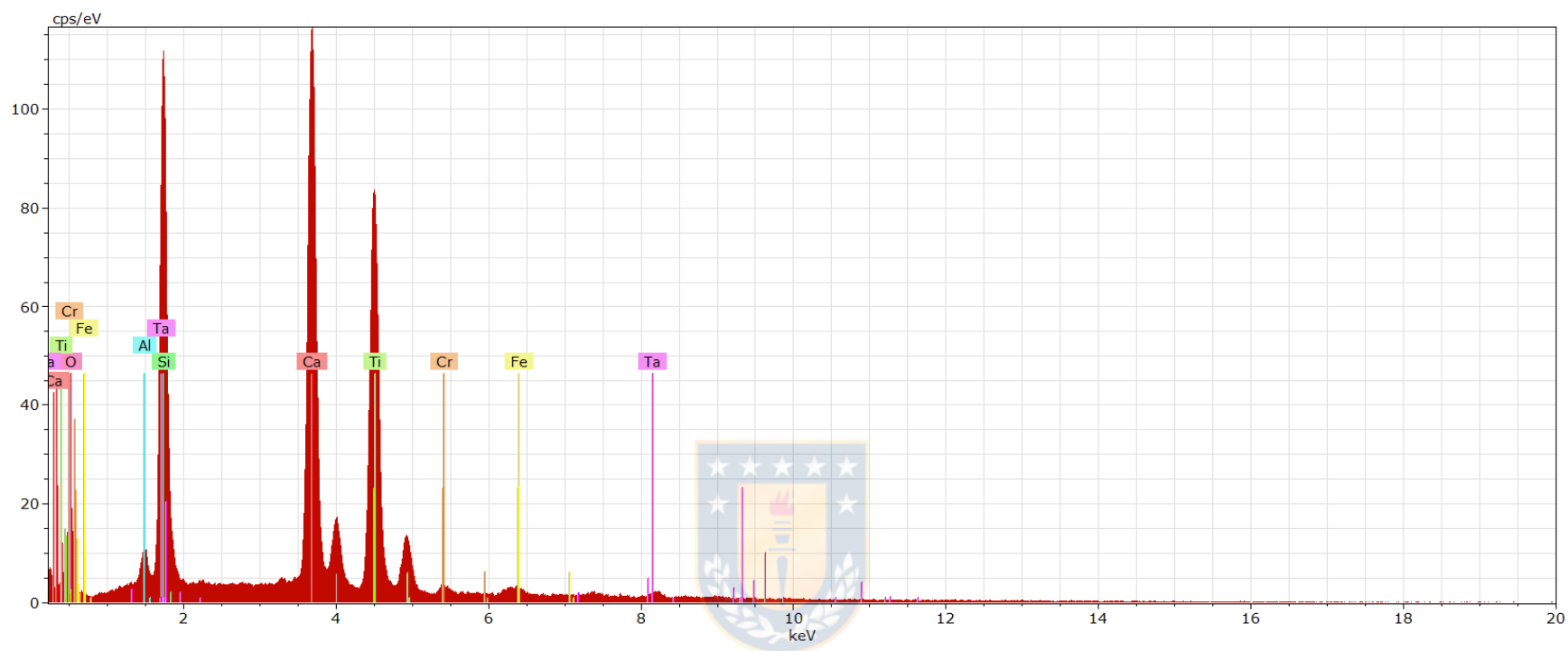


ESPECTROS MUESTRAS F2A

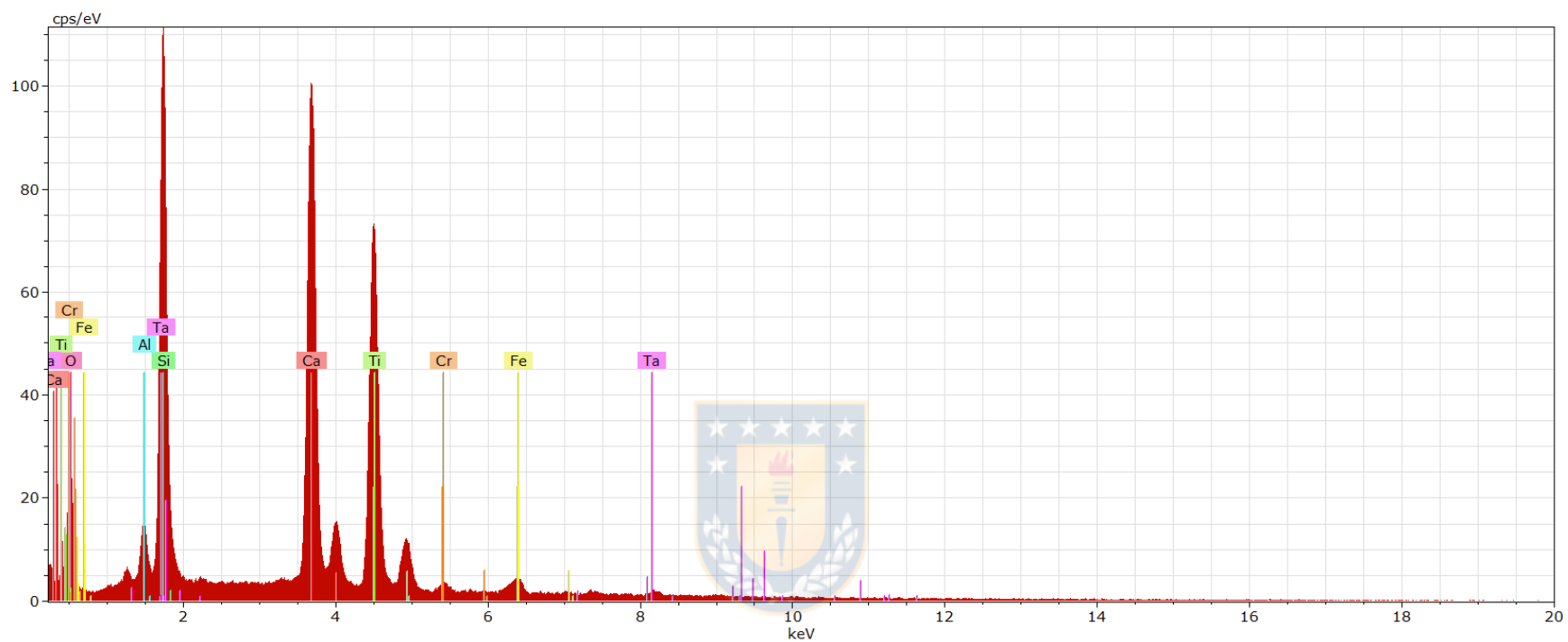
1.1.



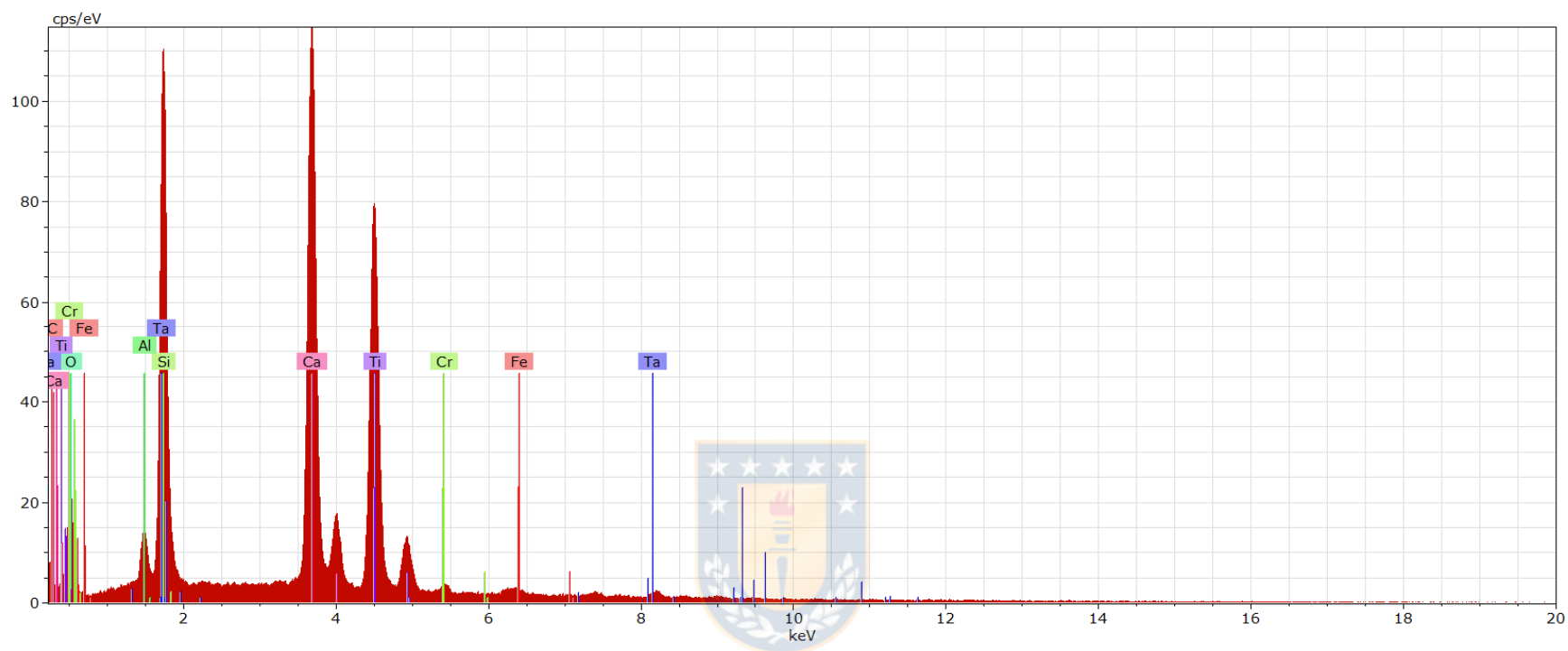
2.1.



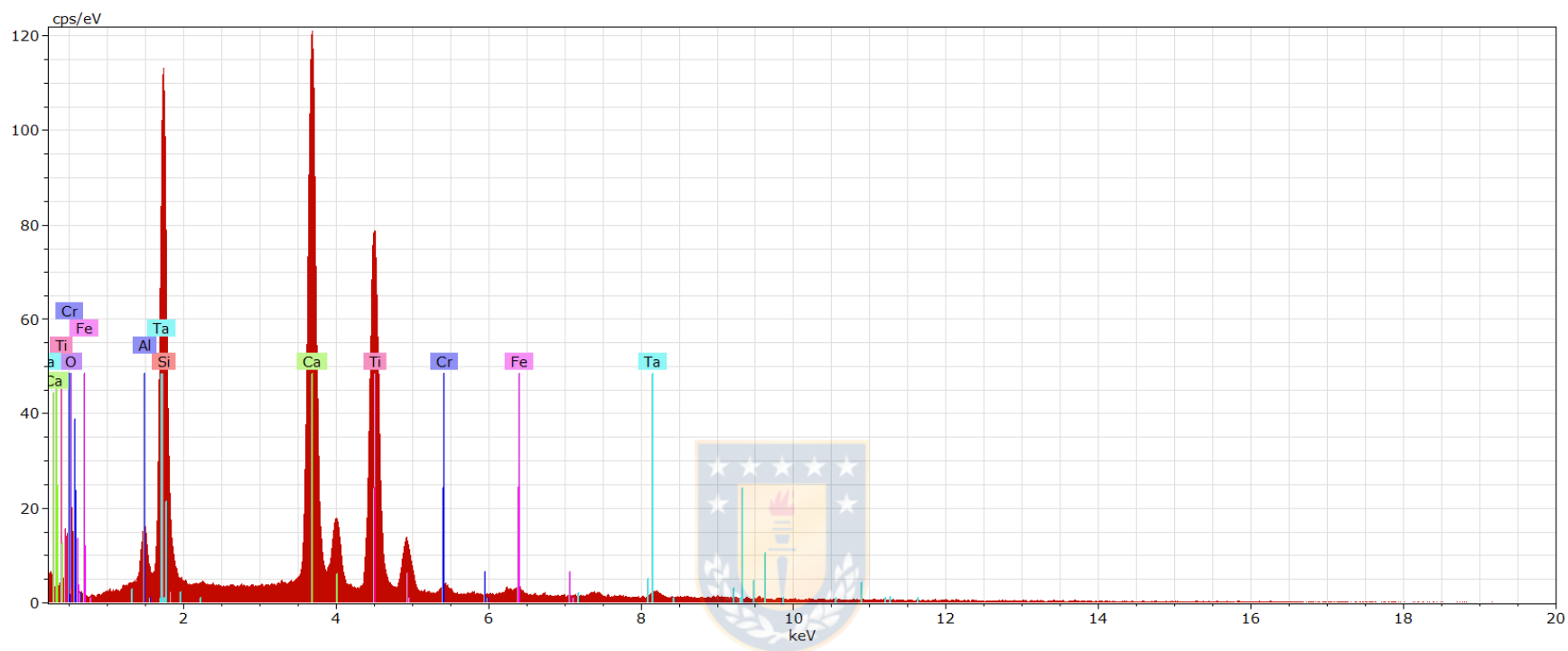
2.2.



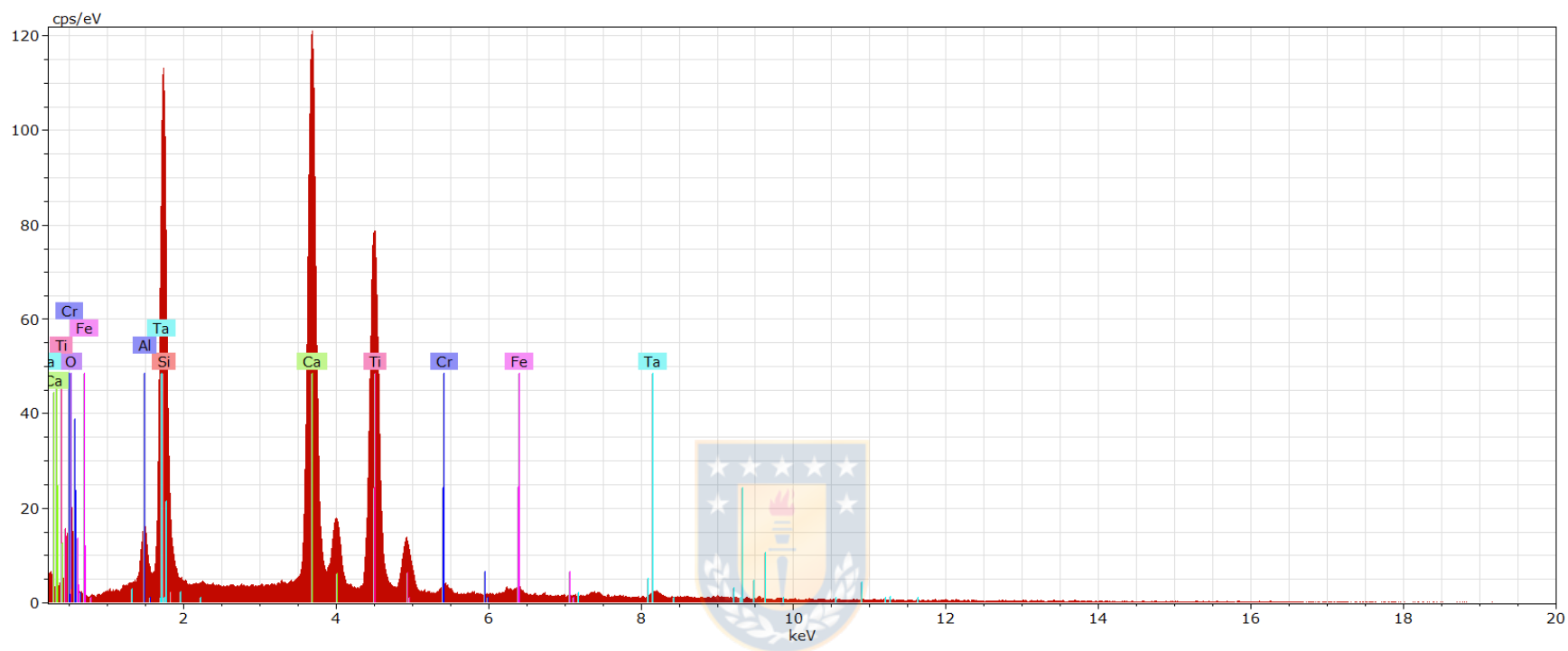
3.1.



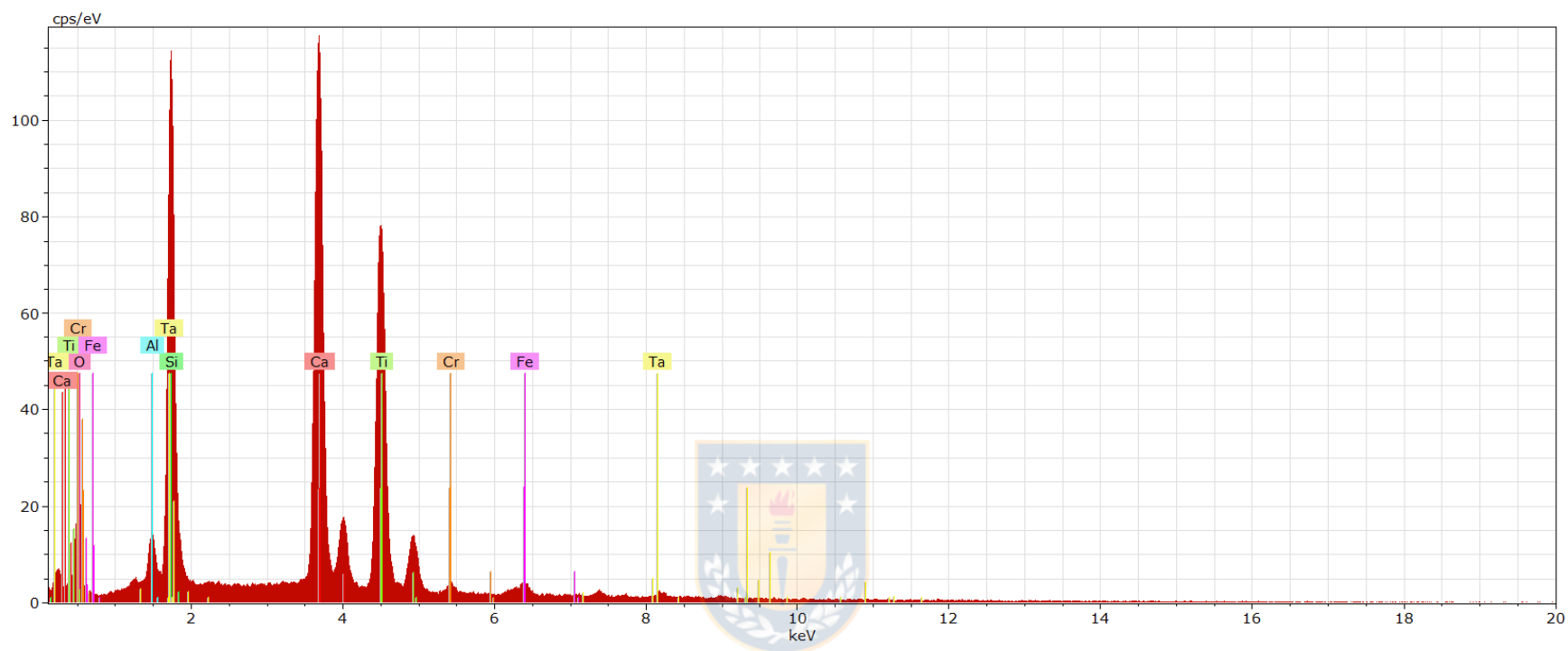
4.1.



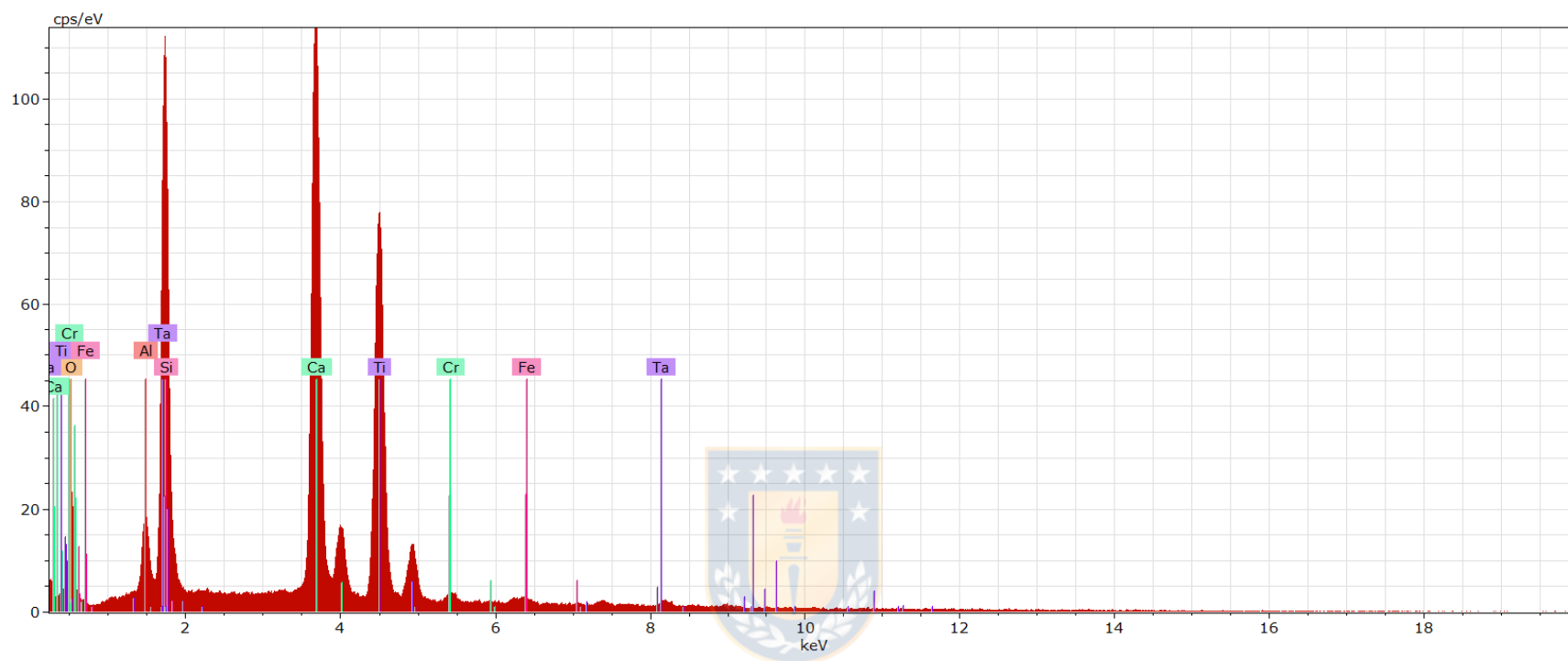
5.1.



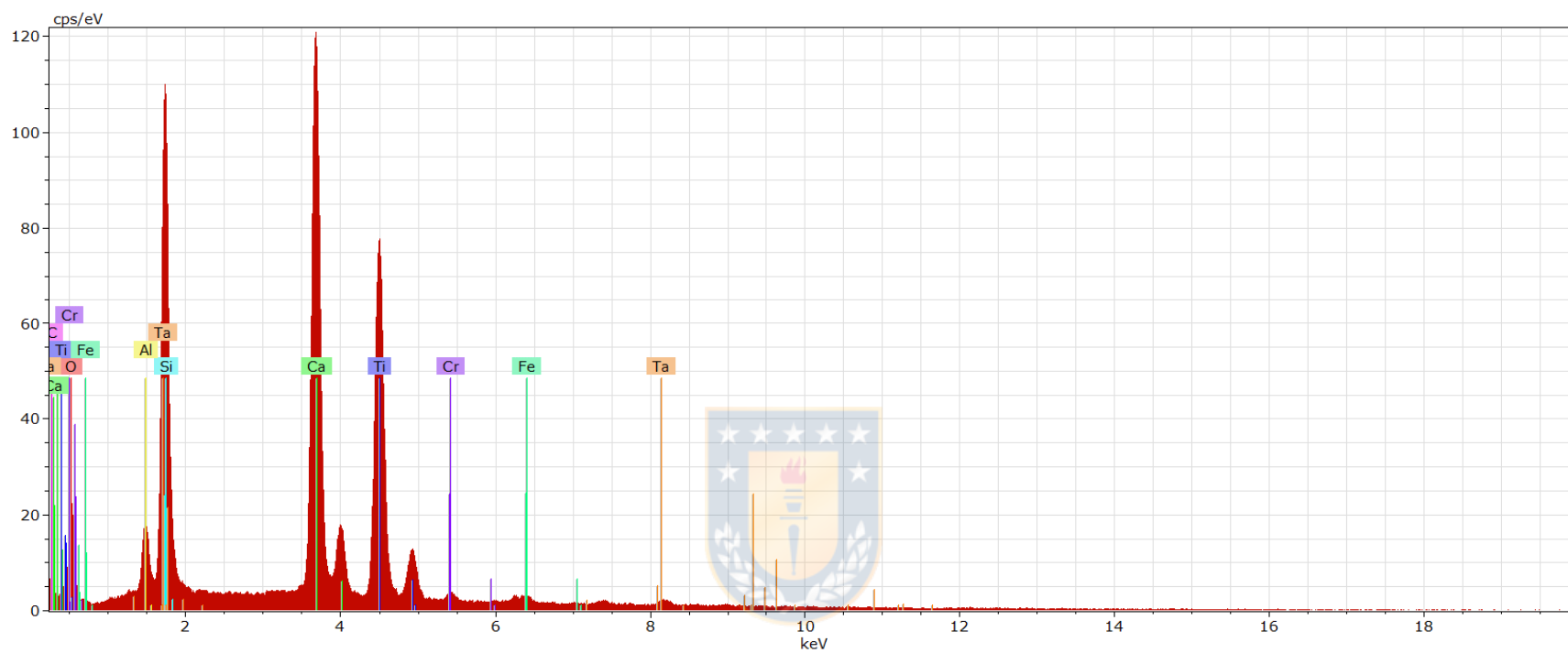
6.1.



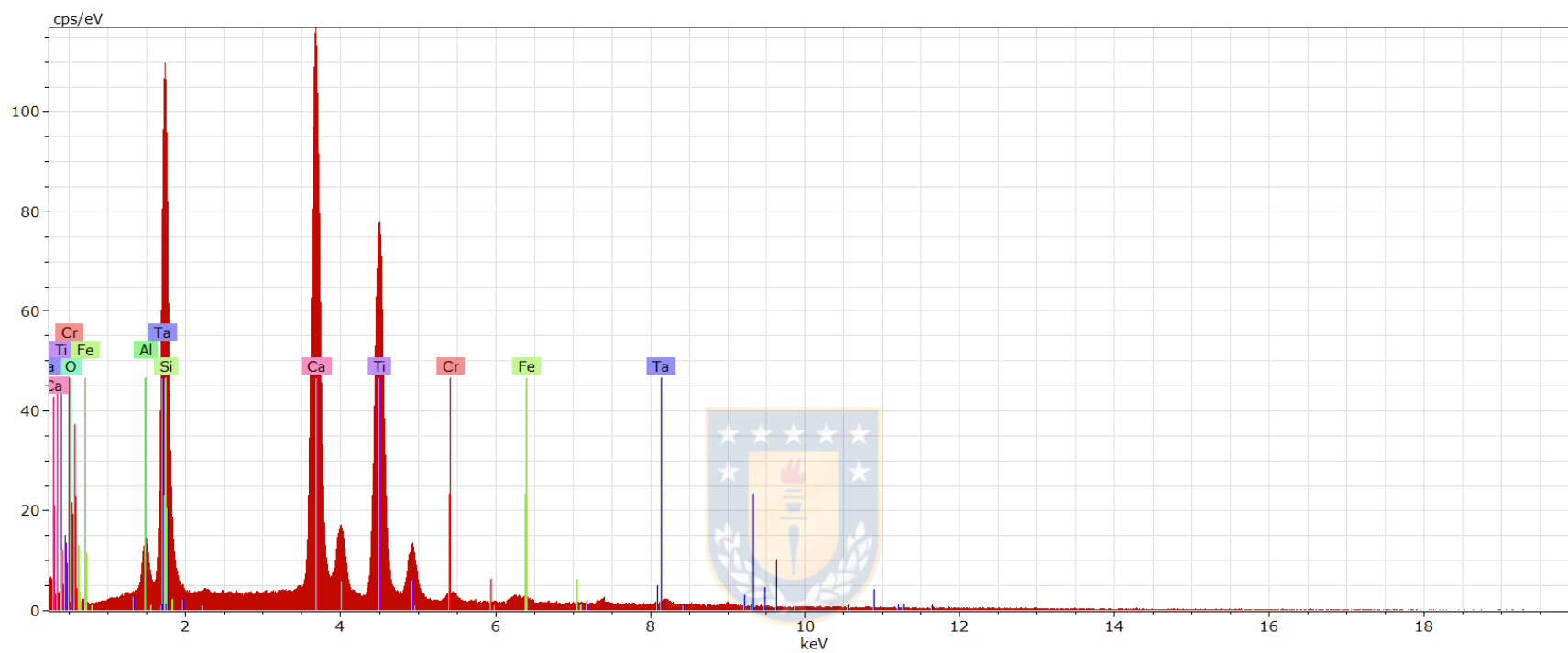
7.1.



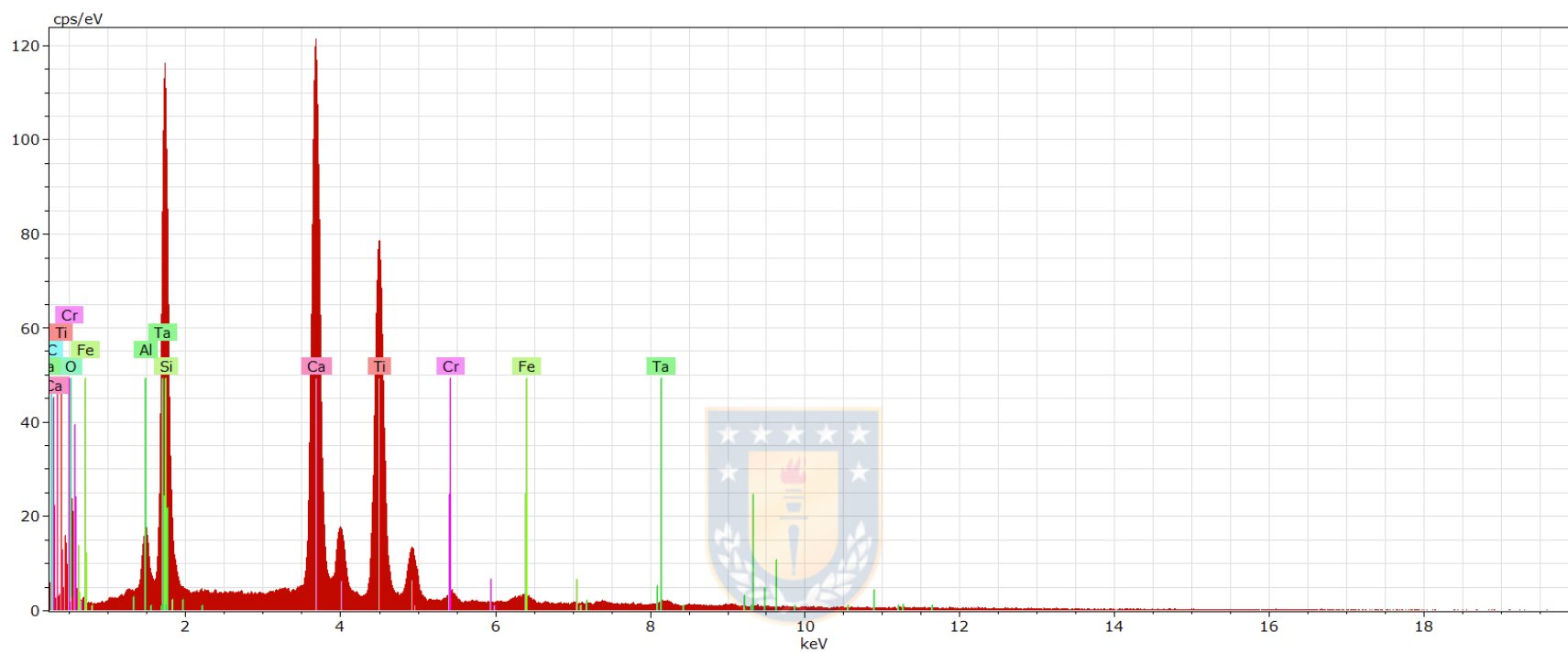
8.1.



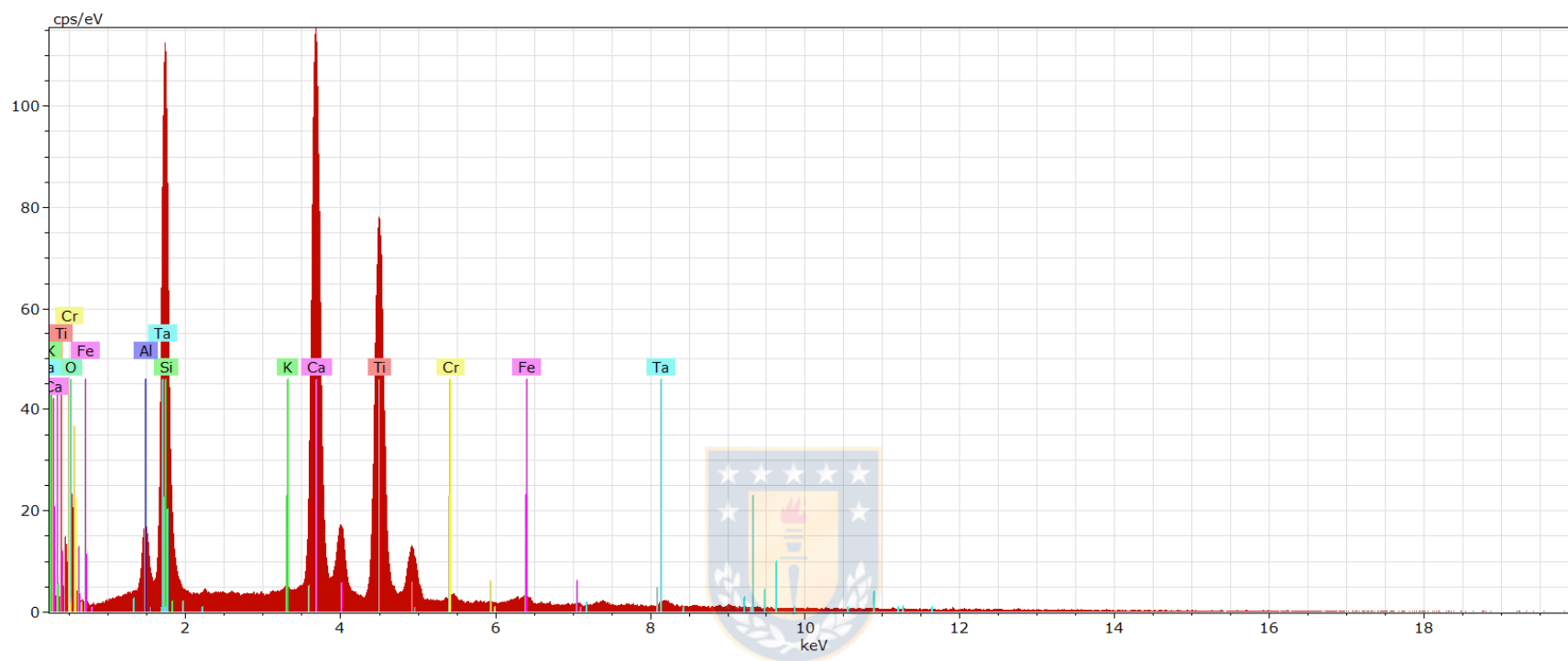
9.1.



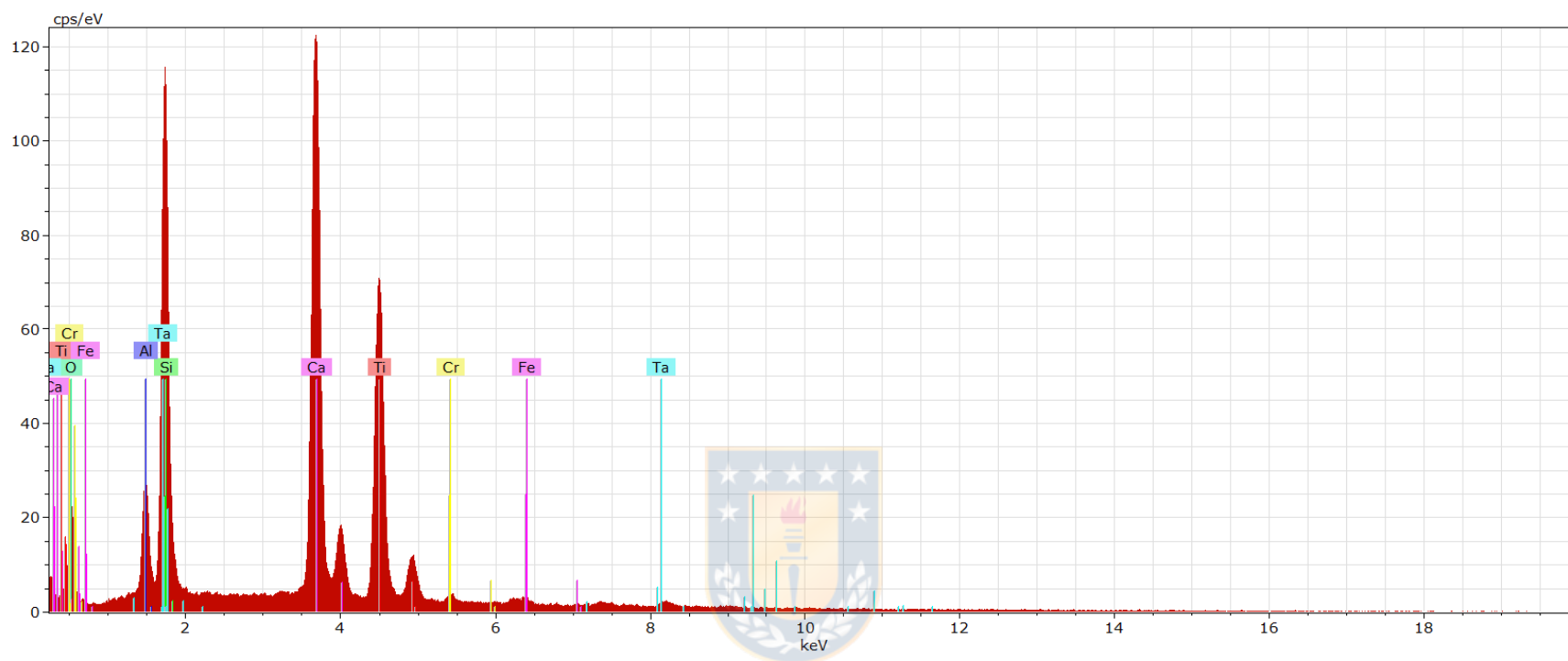
10.1.



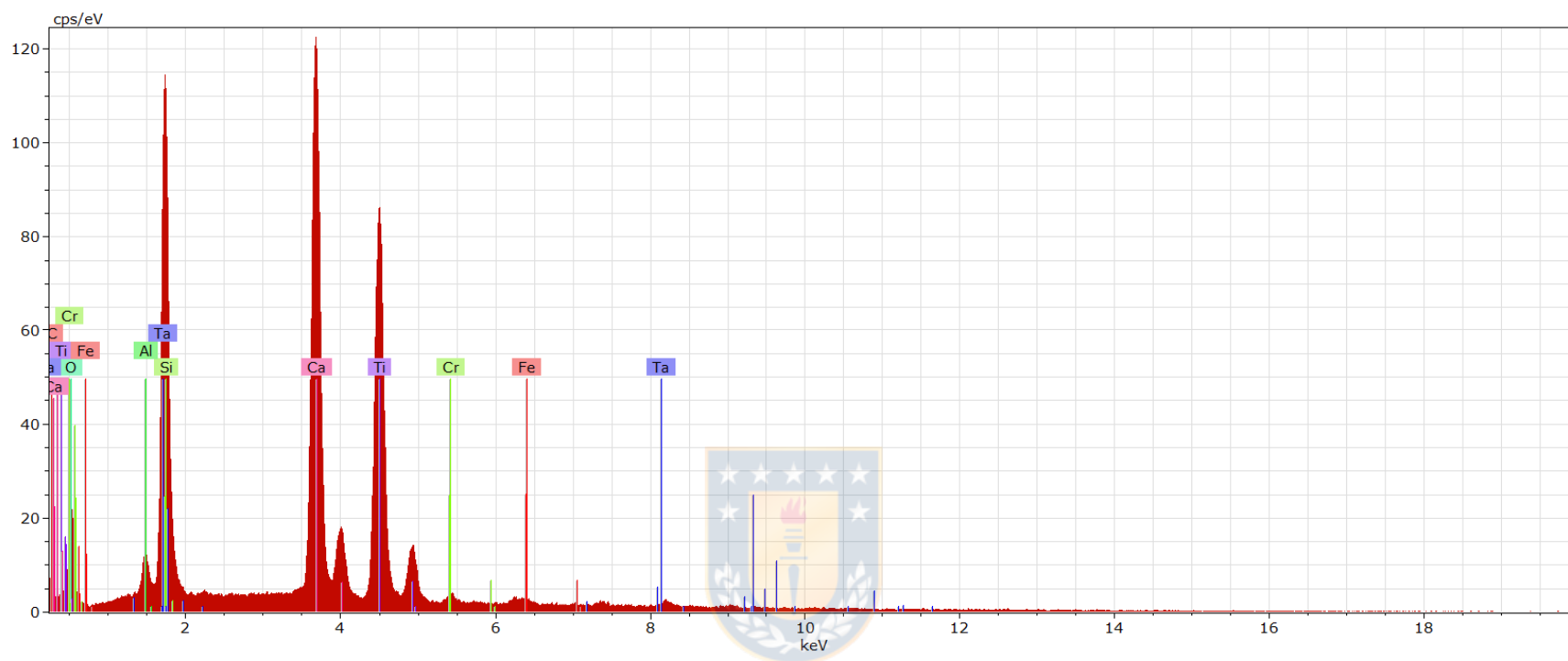
11.1.



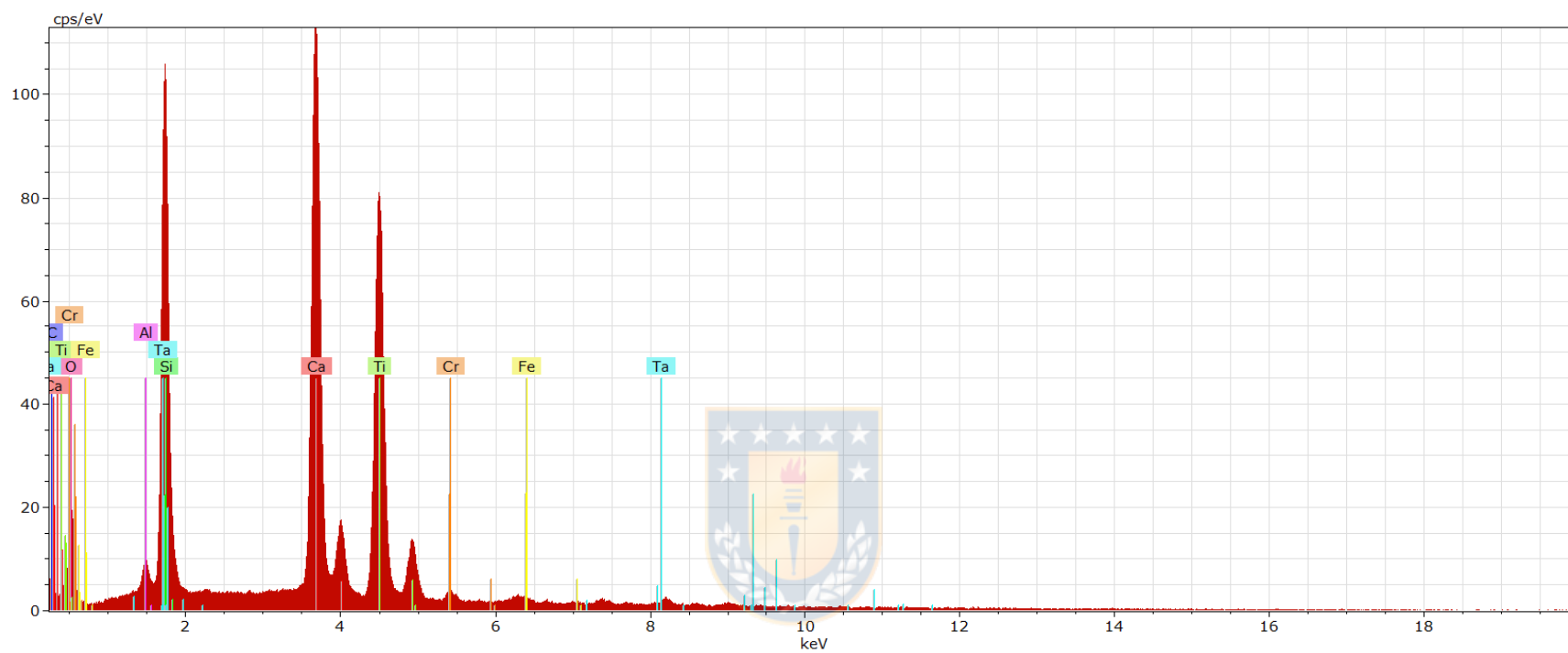
12.1.



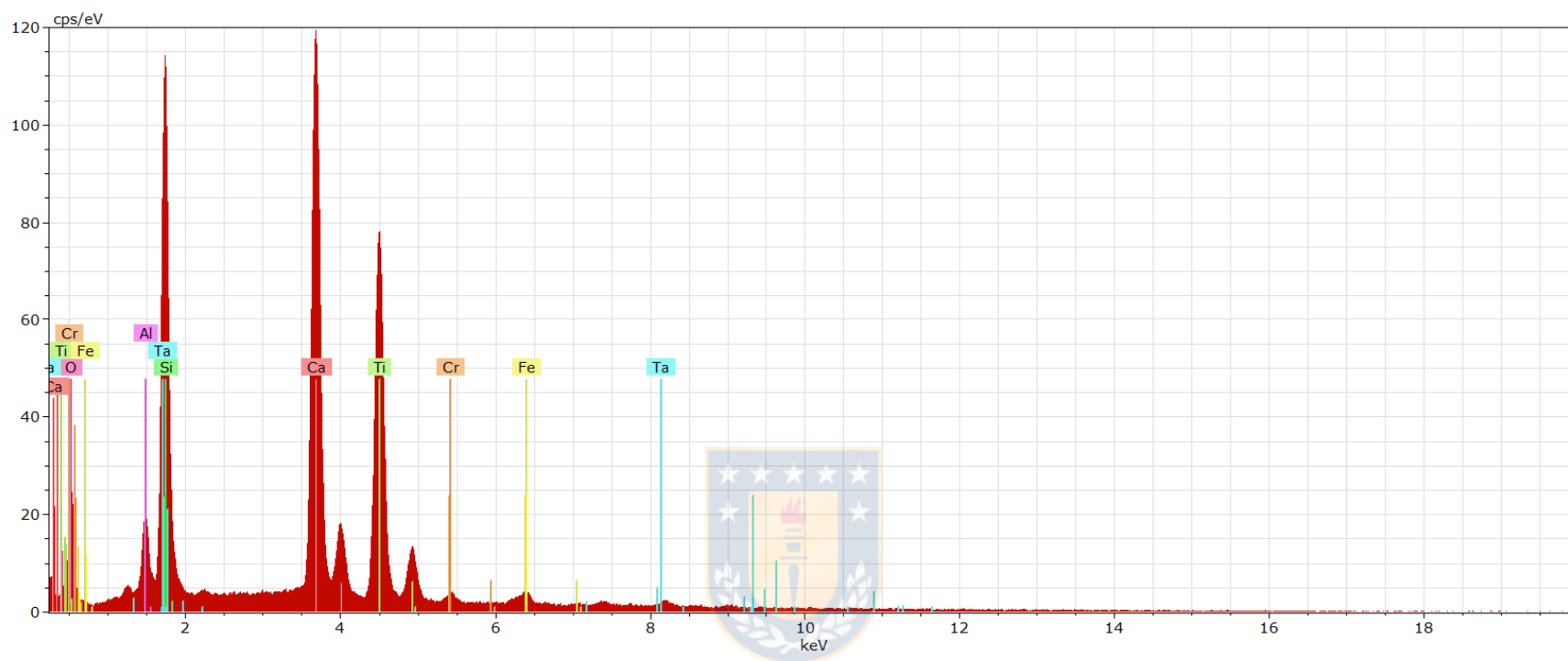
13.1.



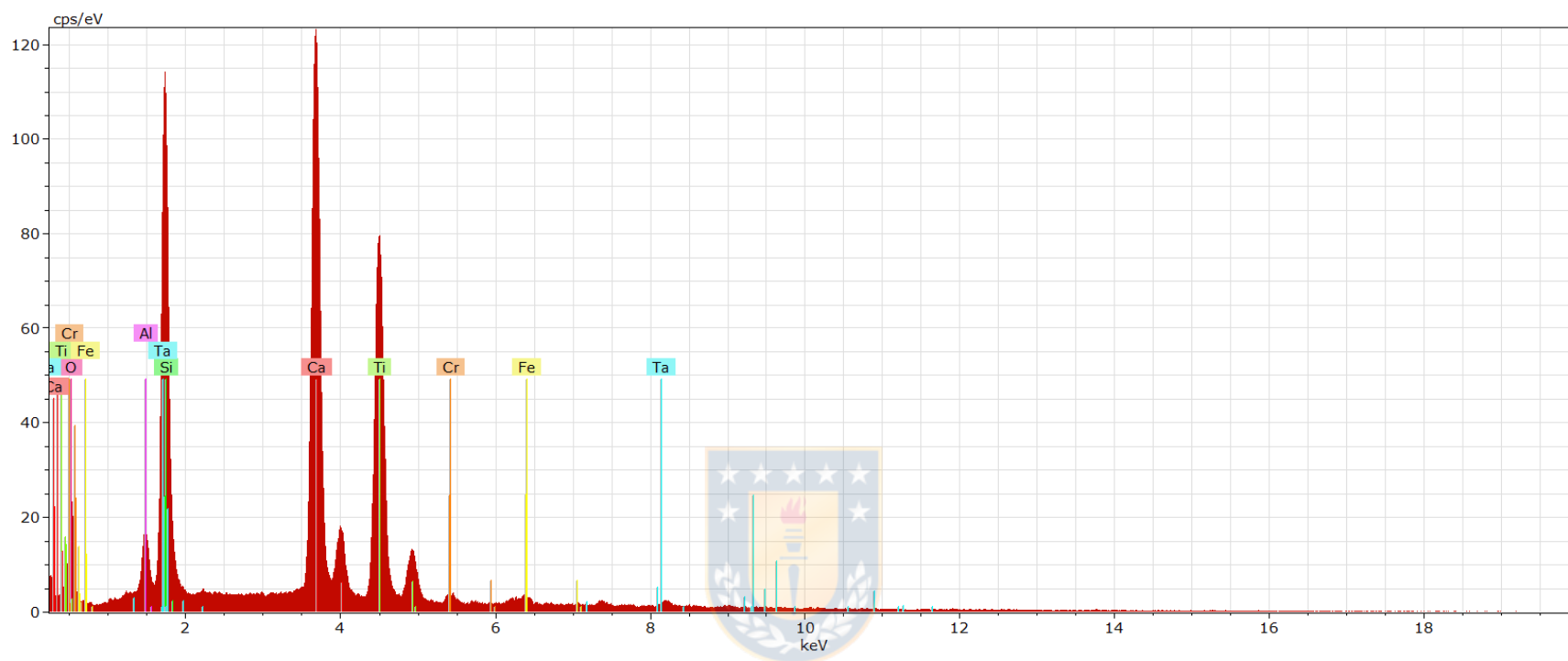
14.1.



15.1.



16.1.



17.1.

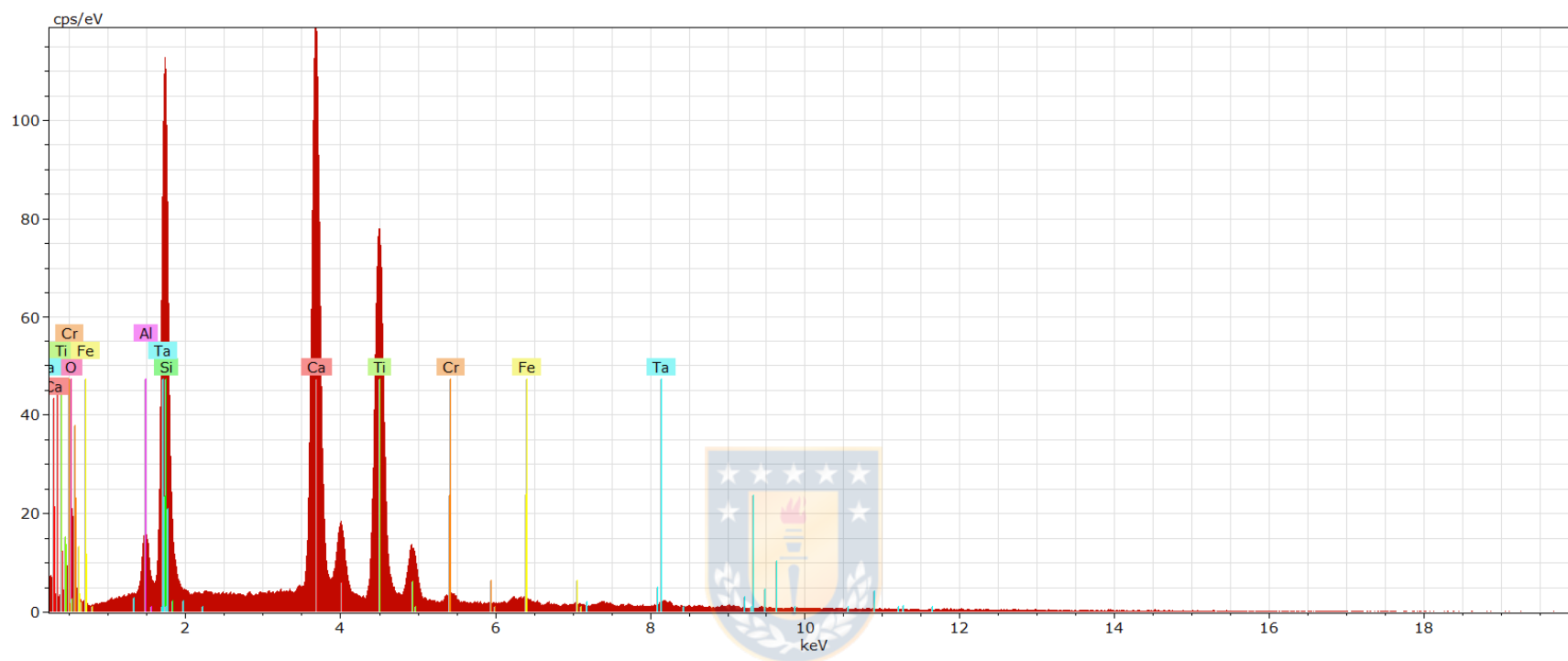
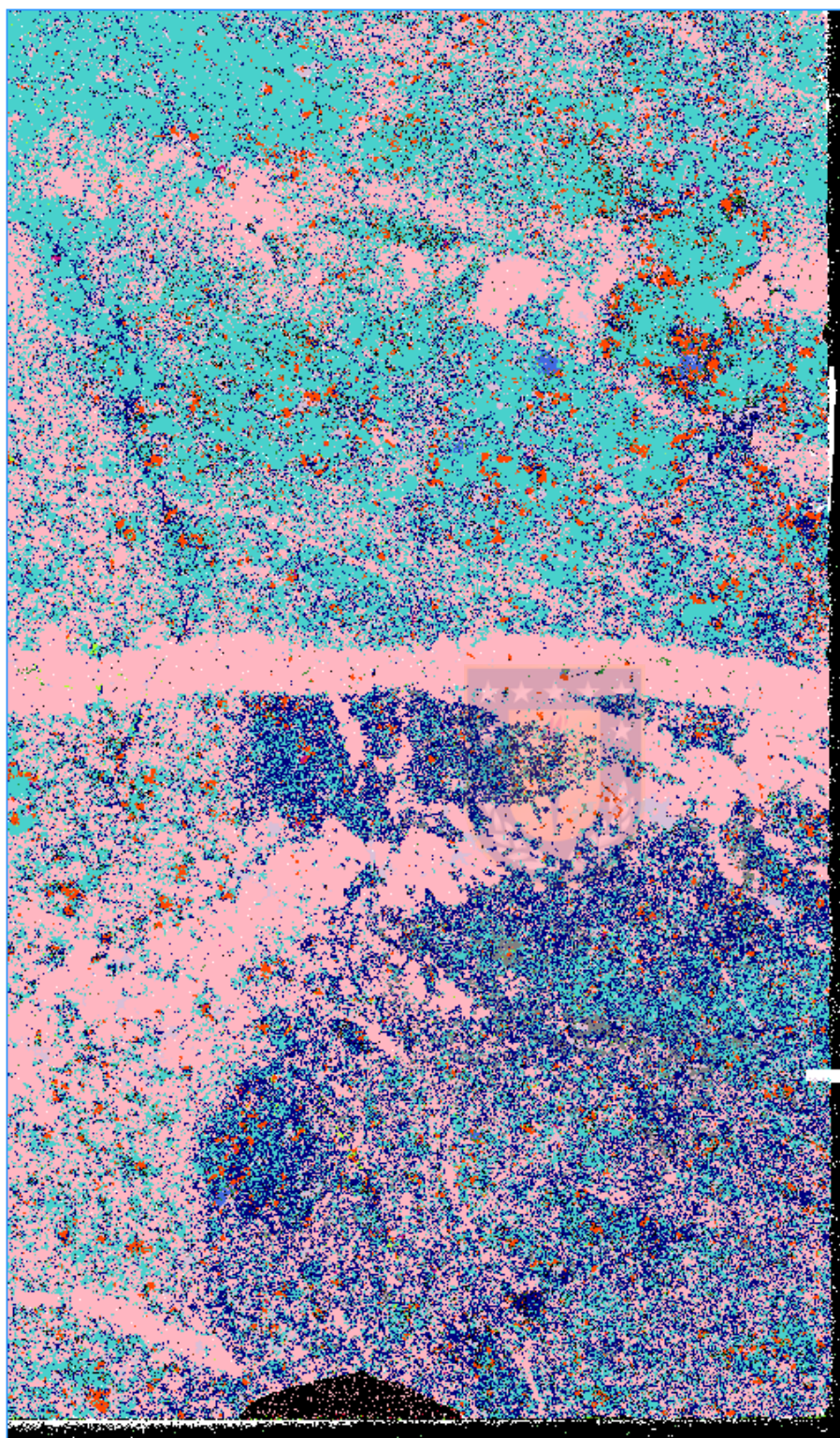


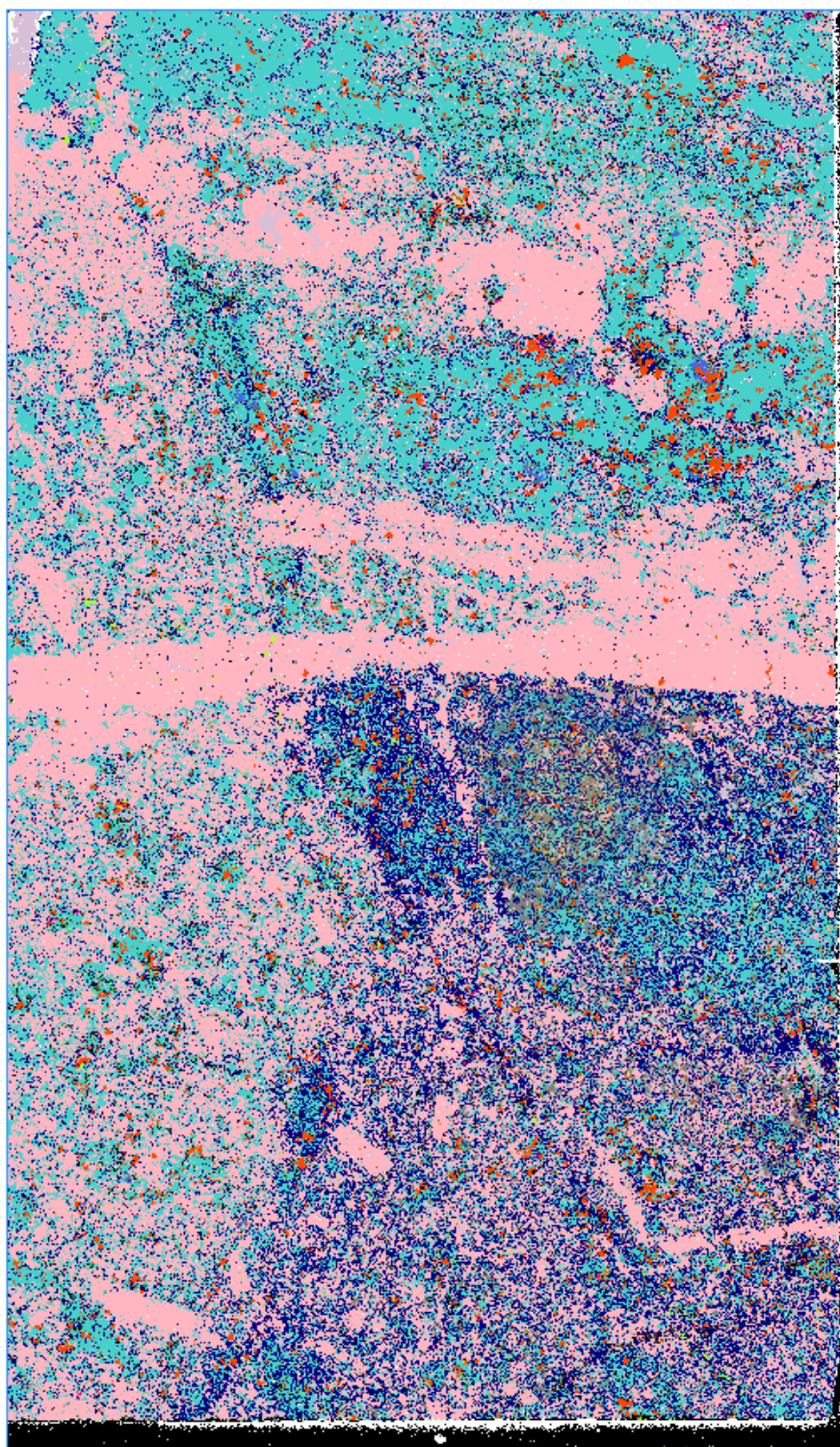
IMAGEN MUESTRA F2B



LEYENDA

- Titanita
- Calcopirita
- Bornita
- Molibdenita
- Calcosina/digenita/covelina
- Óxidos de Cu
- Cuarzo
- Feldespato potásico
- Plagioclasas
- Albita
- Epidota
- Piroxeno – Anfíbola
- Clorita
- Moscovita
- Biotita
- Silicatos accesorios
- Turmalina
- Arcillas
- Anhidrita
- Alunita – jarosita
- Carbonatos (Ca – Fe – Mg)
- Óxidos e hidróxidos de Fe
- Rutilo
- Otros

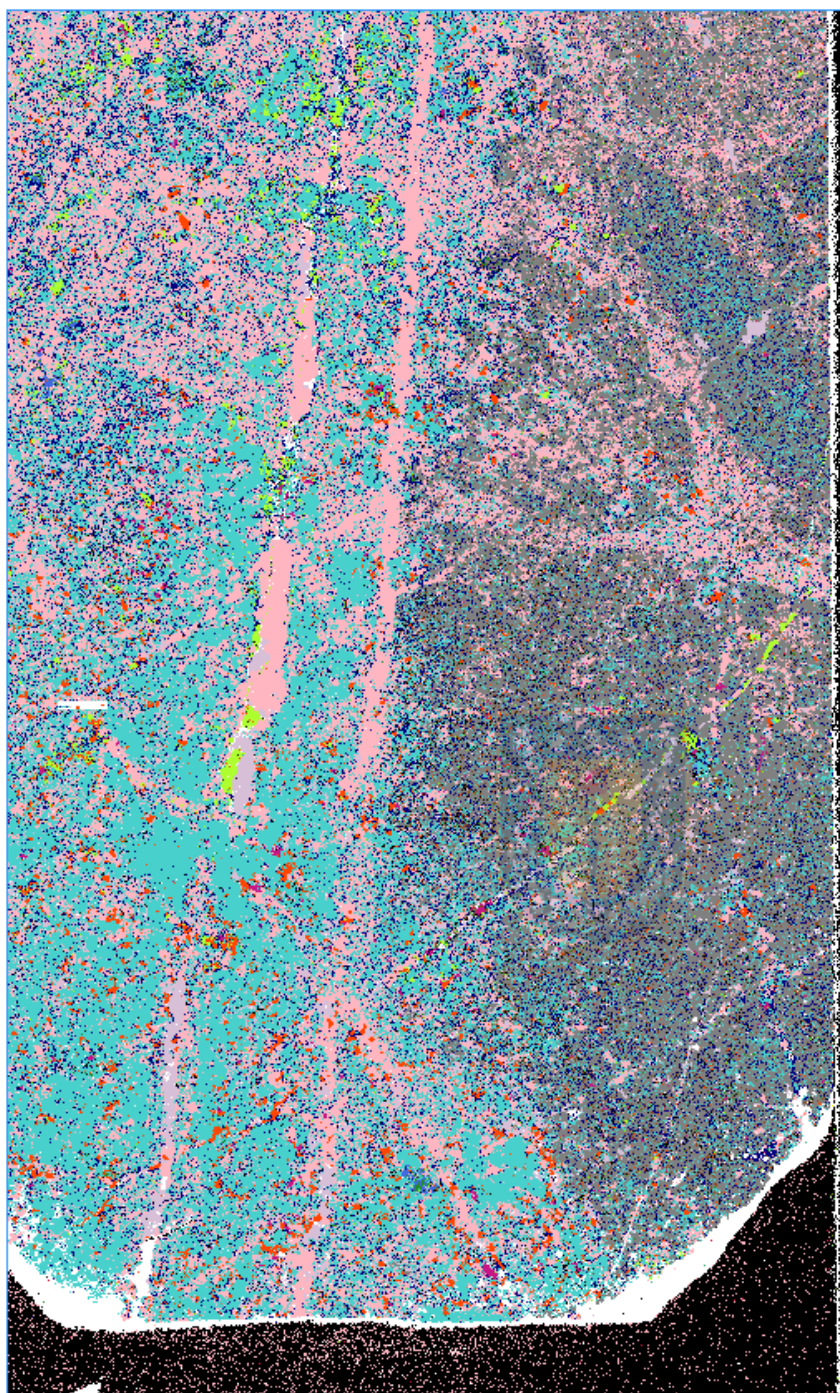
IMAGEN MUESTRA F2C



LEYENDA

- Titanita
- Calcopirita
- Bornita
- Molibdenita
- Calcosina/digenita/covelina
- Óxidos de Cu
- Cuarzo
- Feldespato potásico
- Plagioclasas
- Albita
- Epidota
- Piroxeno – Anfíbola
- Clorita
- Moscovita
- Biotita
- Silicatos accesorios
- Turmalina
- Arcillas
- Anhidrita
- Alunita – jarosita
- Carbonatos (Ca – Fe – Mg)
- Óxidos e hidróxidos de Fe
- Rutilo
- Otros

IMAGEN MUESTRA F3

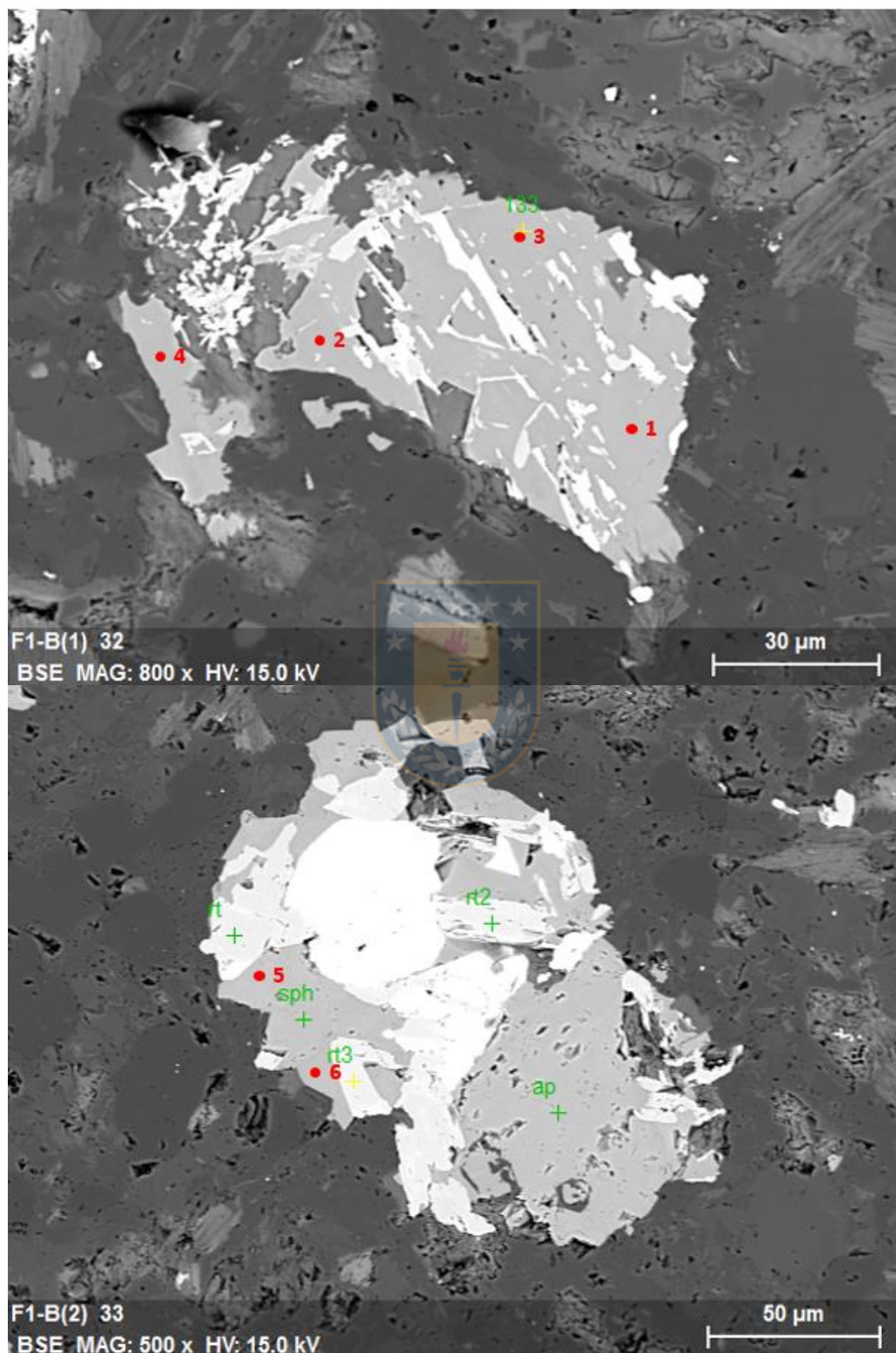


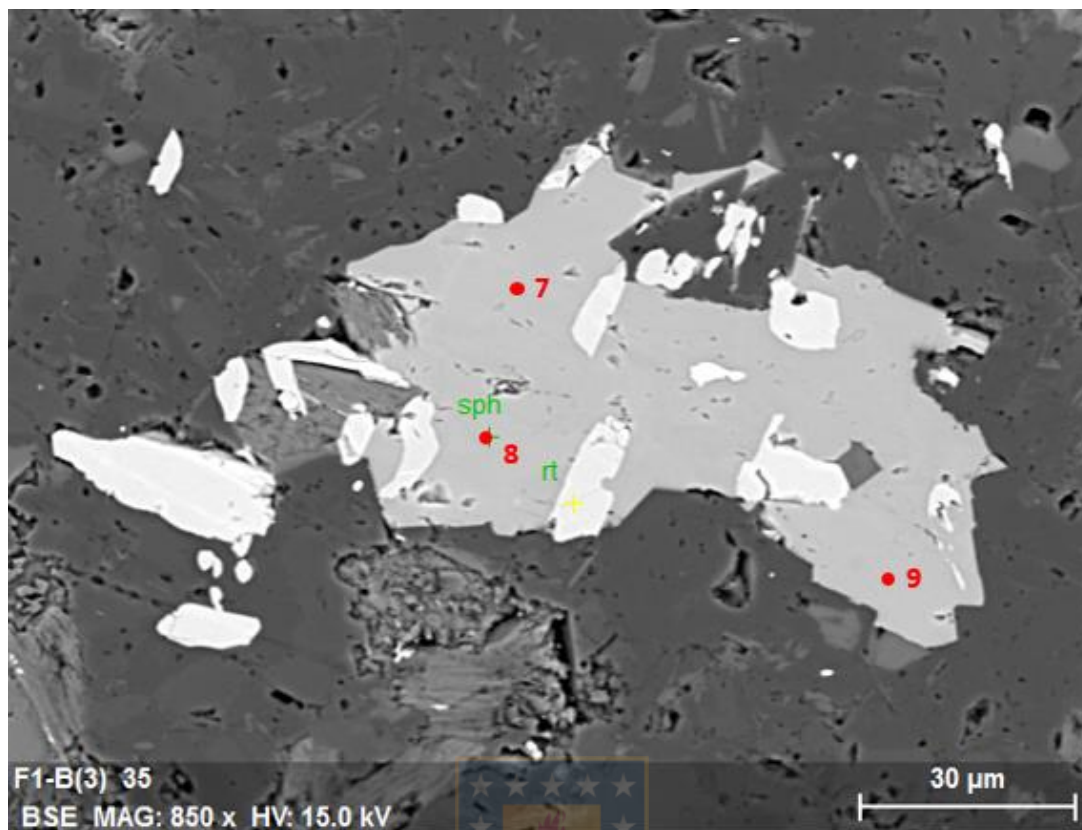
LEYENDA

- Titanita
- Calcopirita
- Bornita
- Molibdenita
- Calcosina/digenita/covelina
- Óxidos de Cu
- Cuarzo
- Feldespato potásico
- Plagioclasas
- Albita
- Epidota
- Piroxeno – Anfíbola
- Clorita
- Moscovita
- Biotita
- Silicatos accesorios
- Turmalina
- Arcillas
- Anhidrita
- Alunita – jarosita
- Carbonatos (Ca – Fe – Mg)
- Óxidos e hidróxidos de Fe
- Rutilo
- Otros

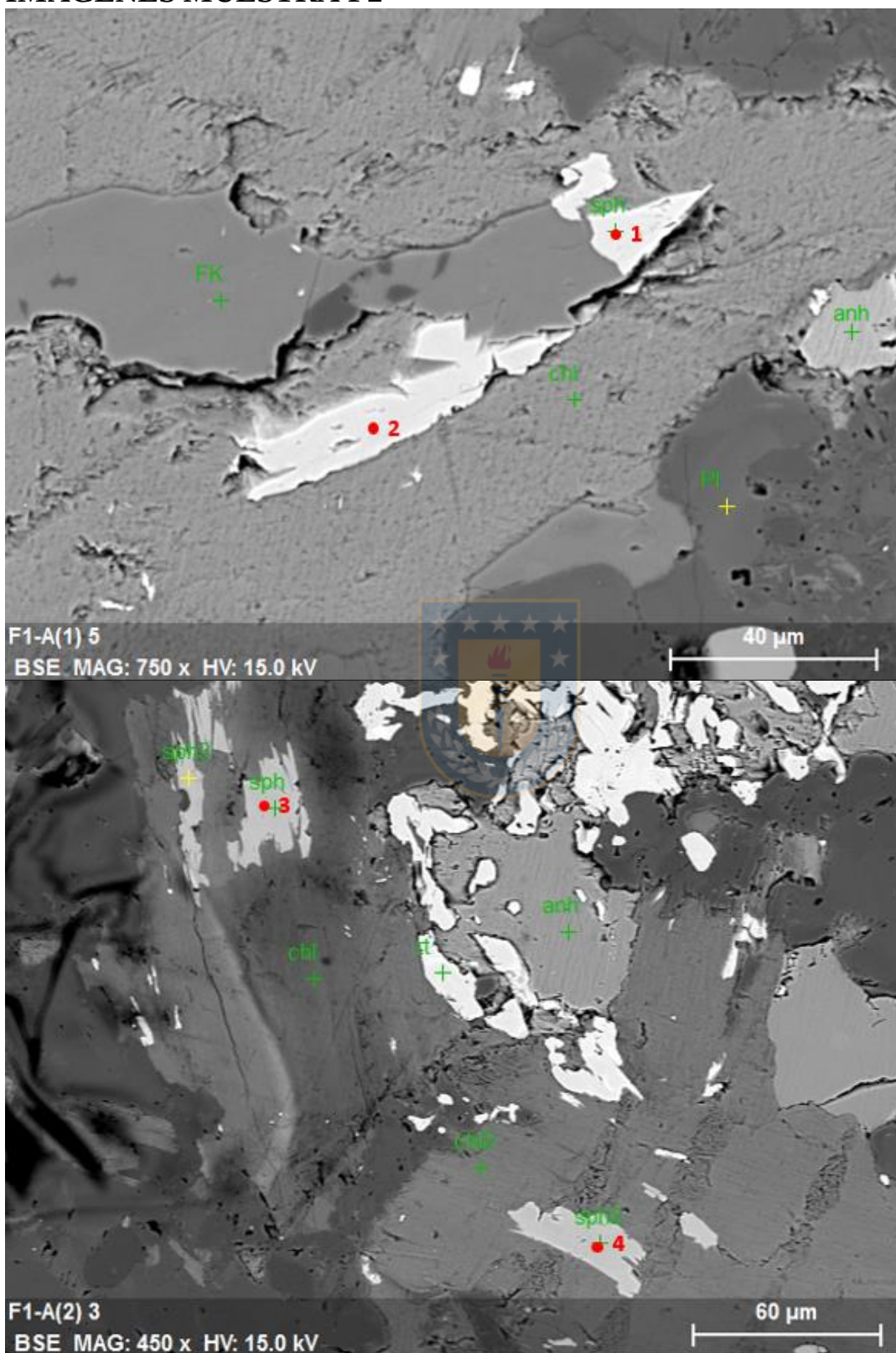


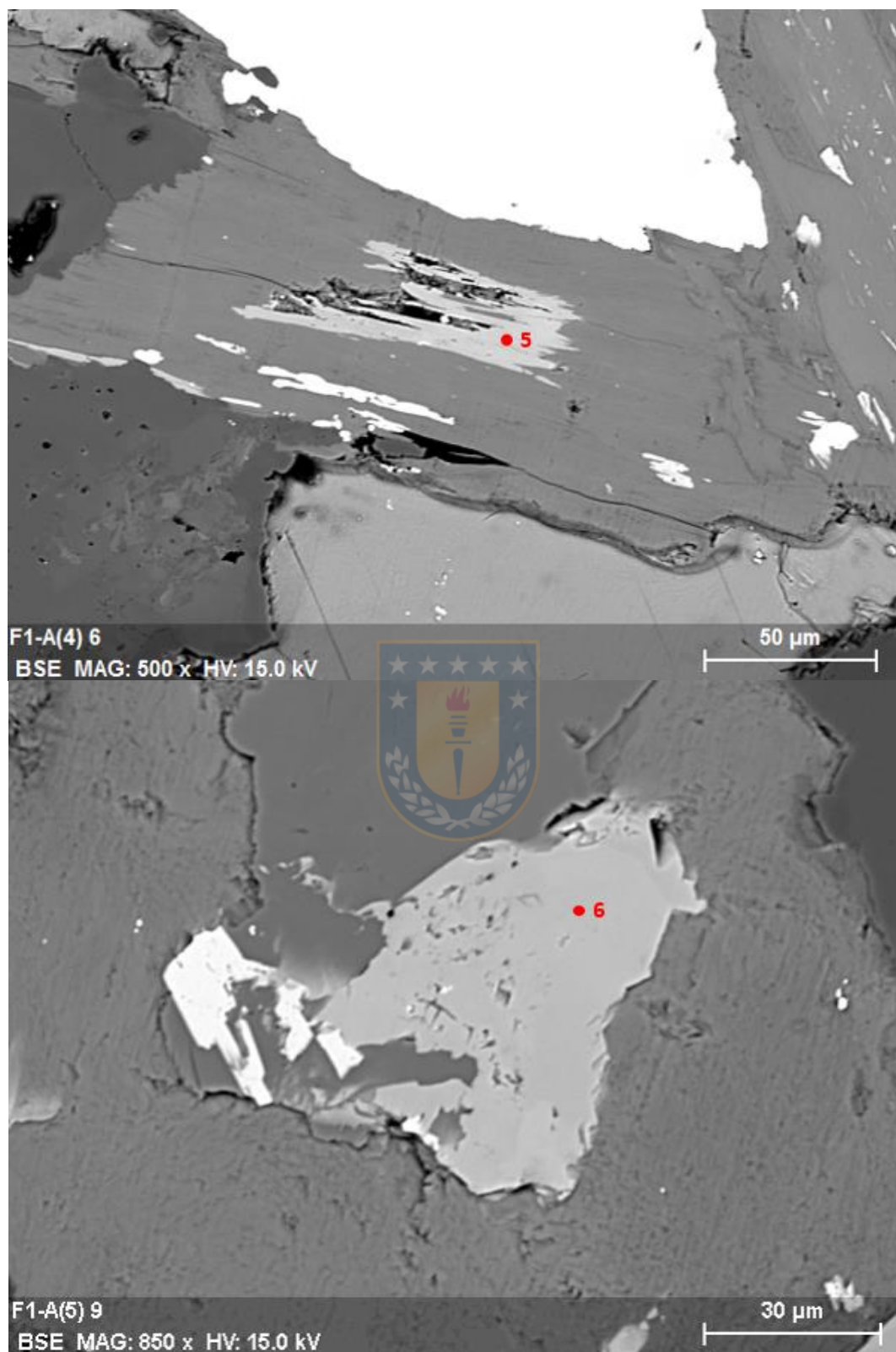
IMÁGENES MUESTRA F1

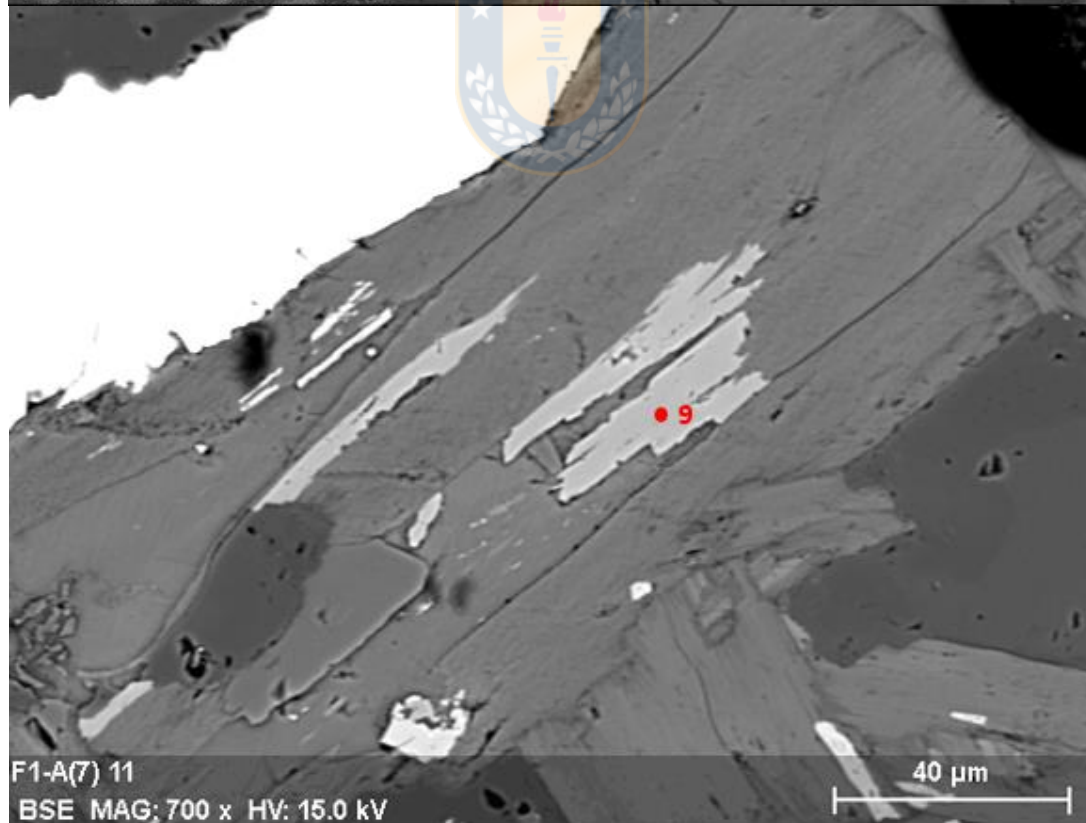
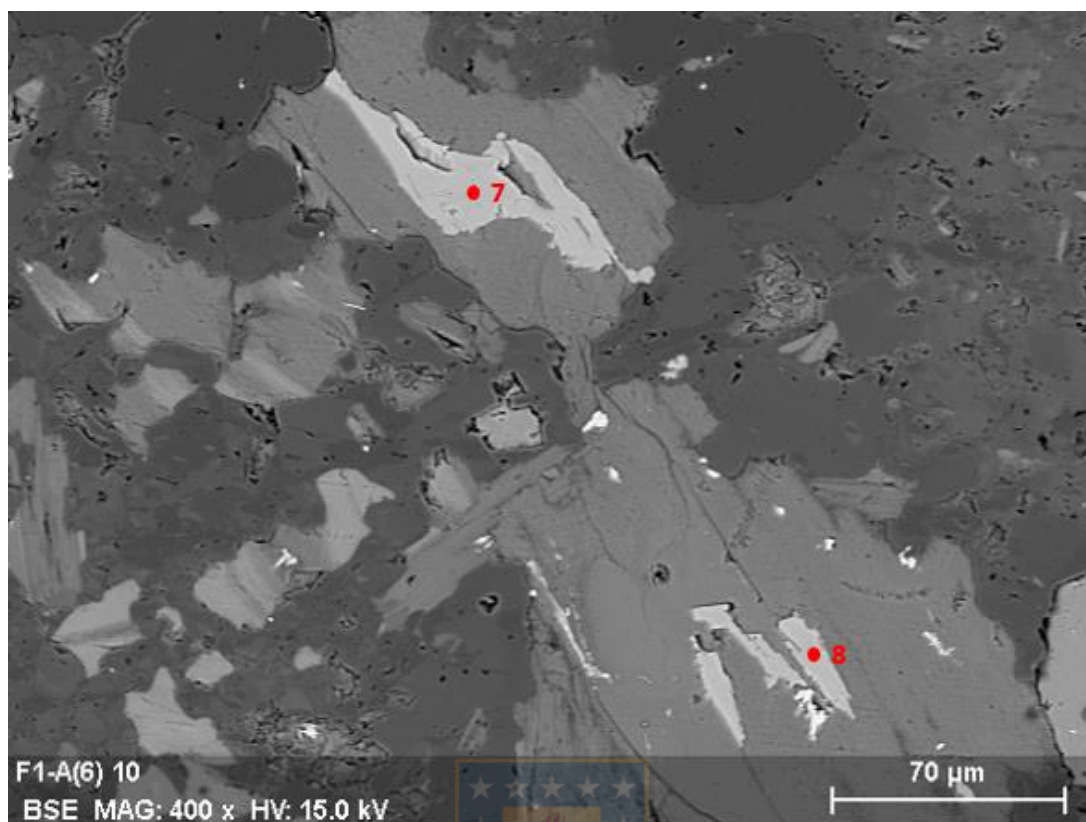


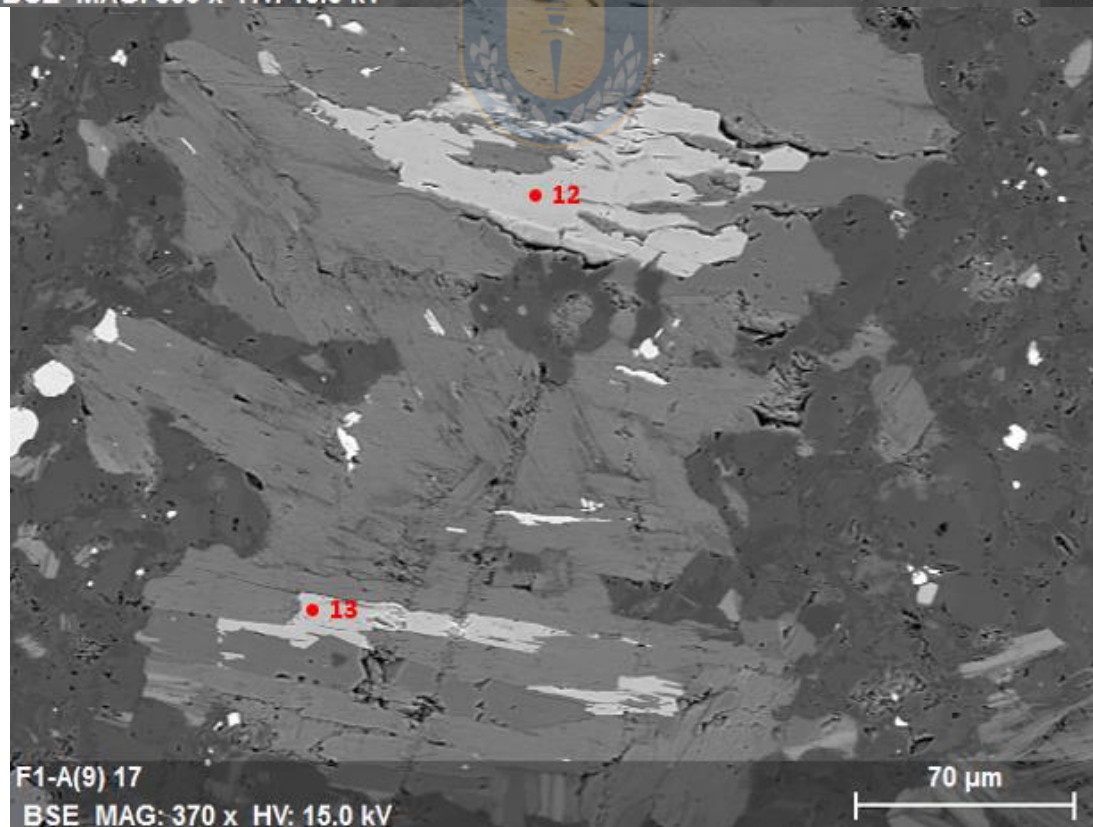
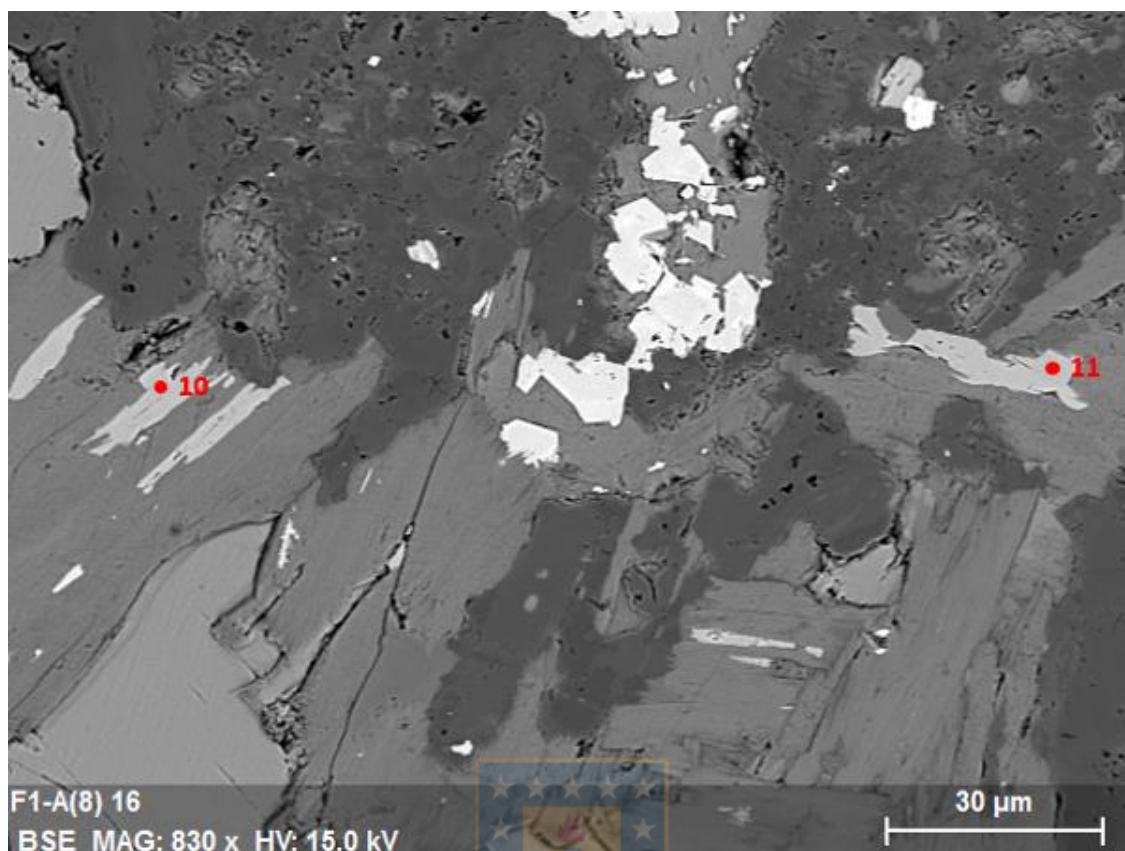


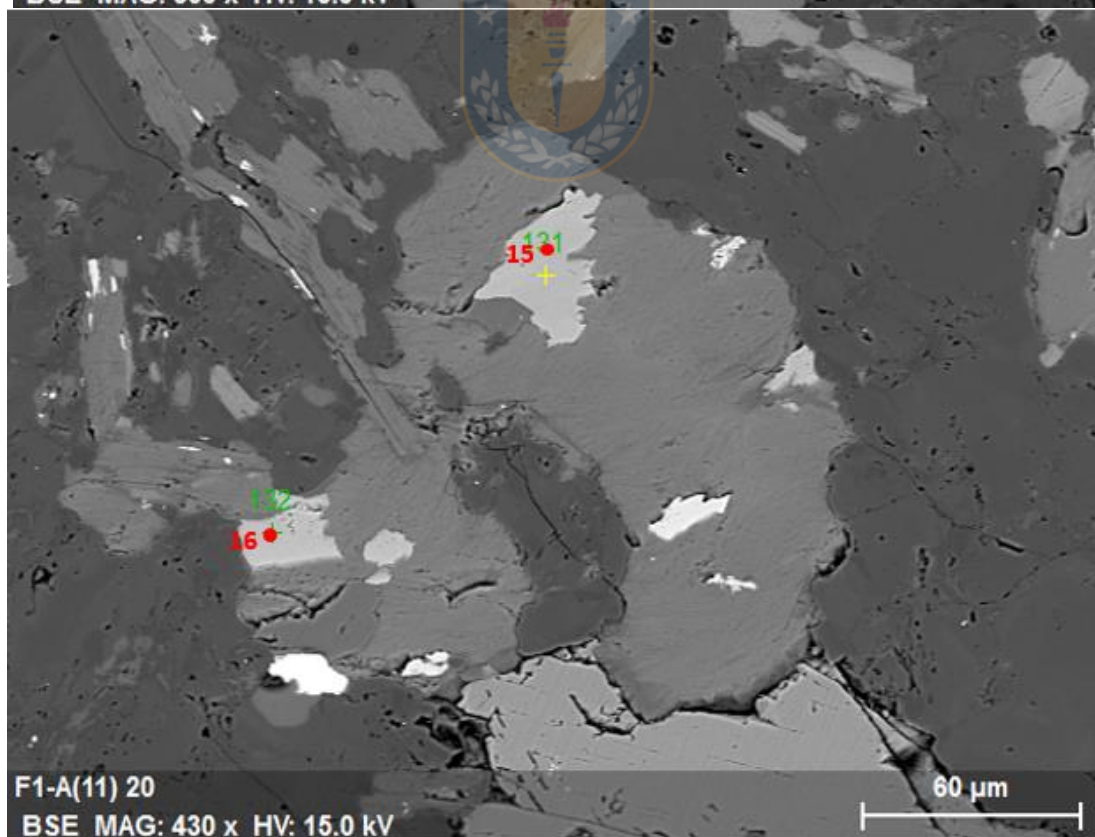
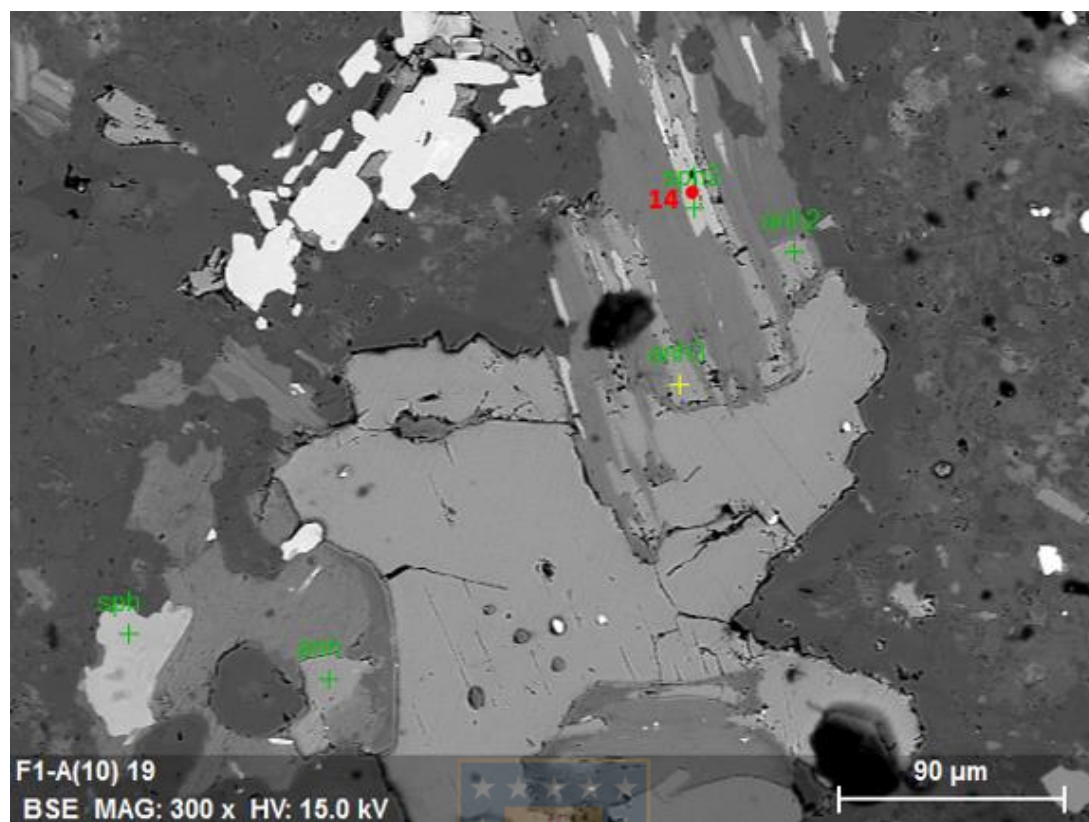
IMÁGENES MUESTRA F2

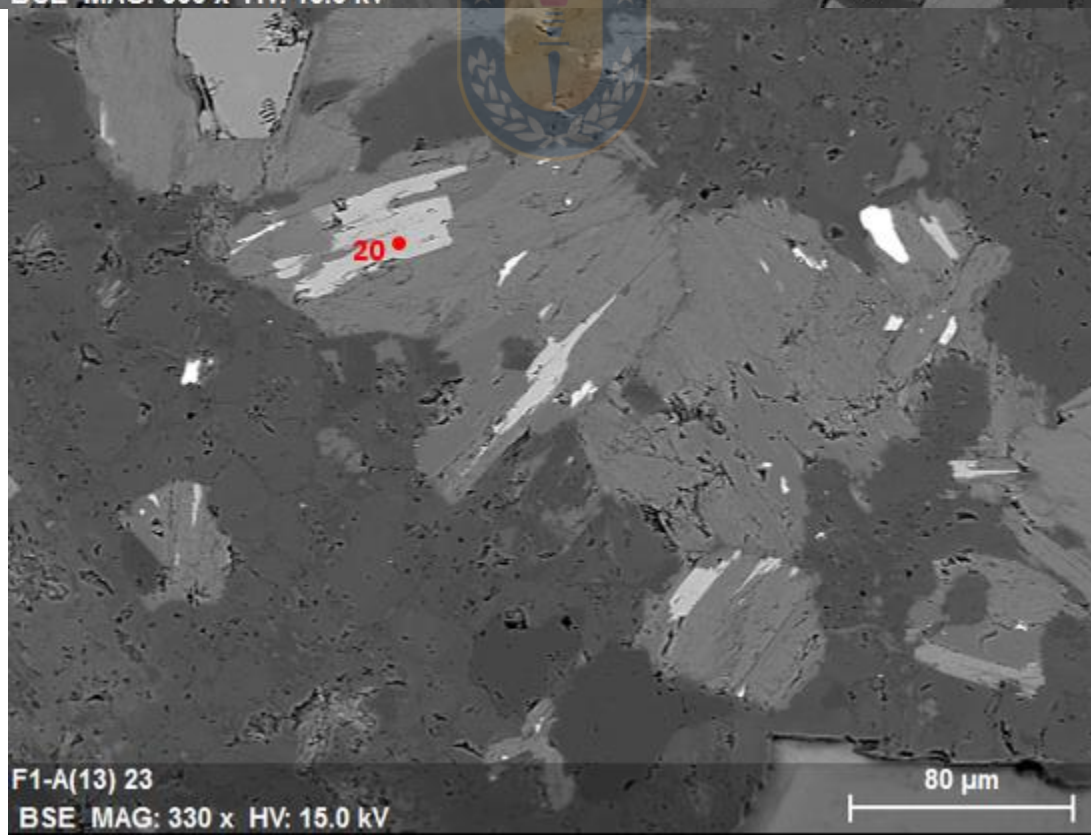


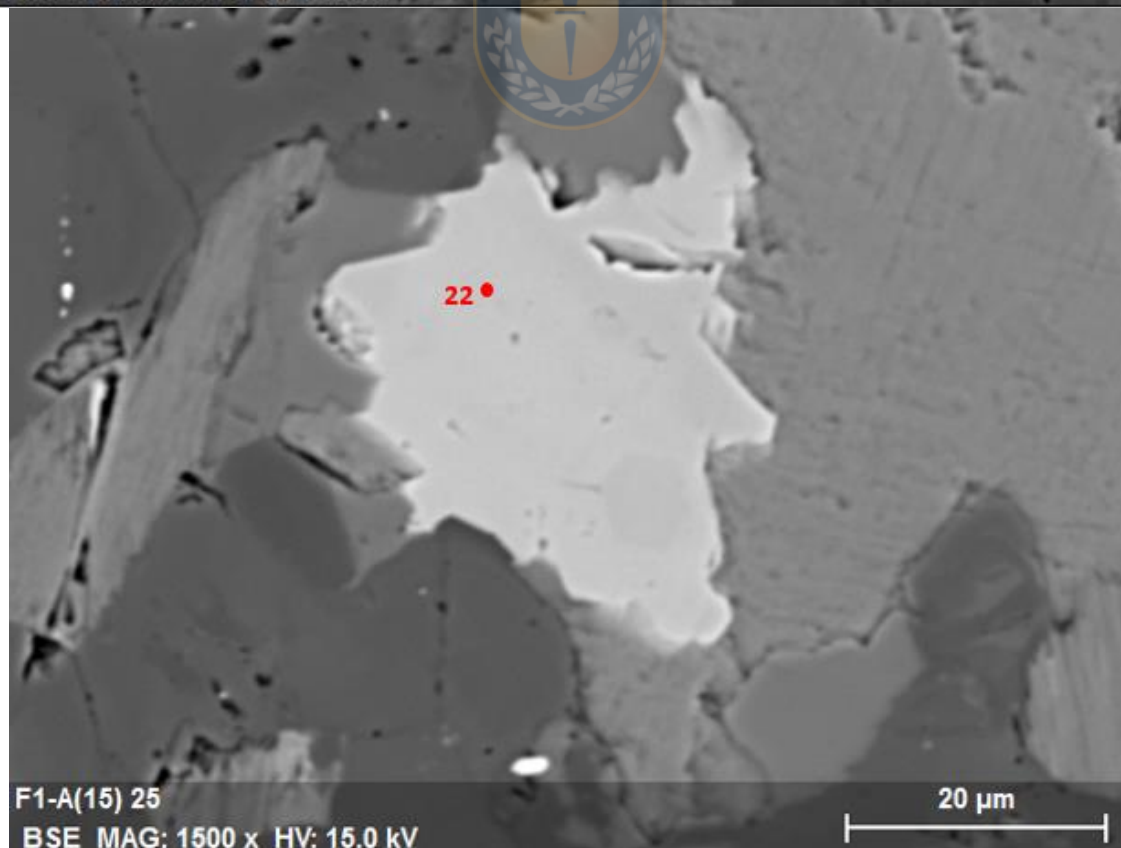
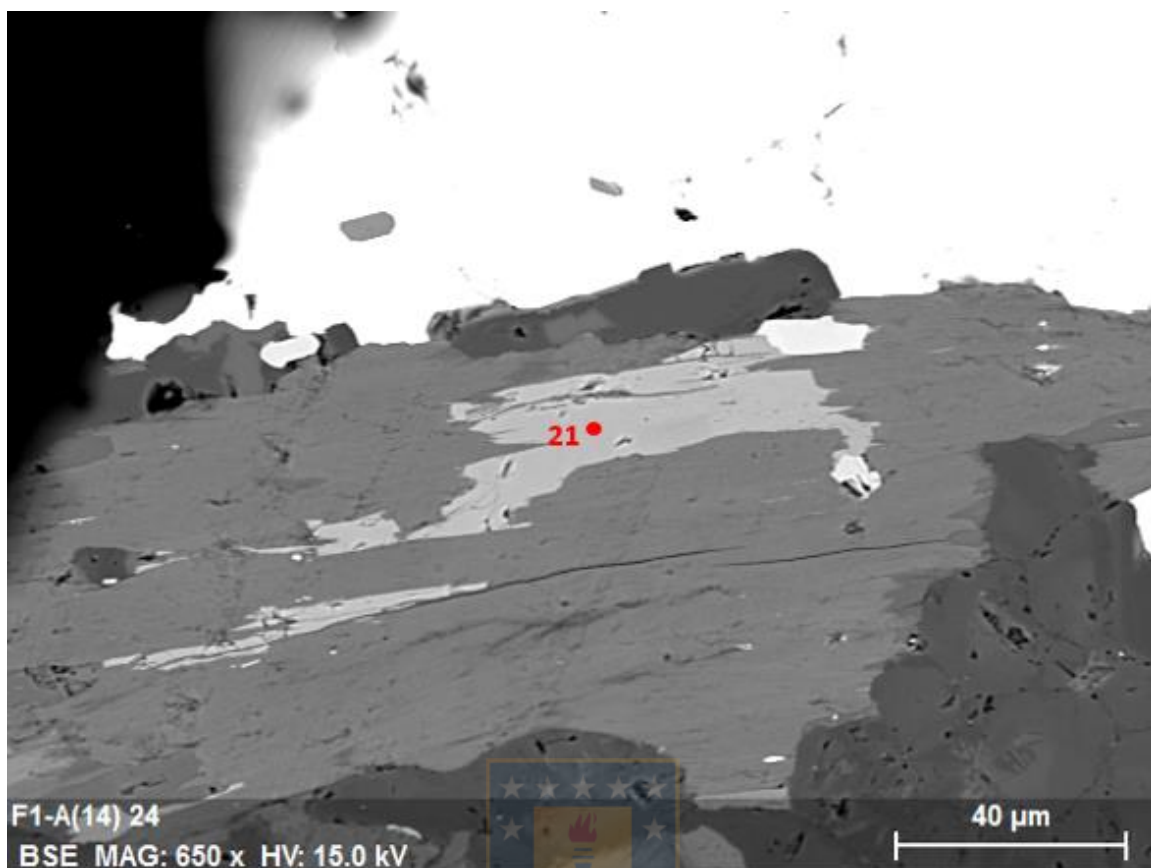


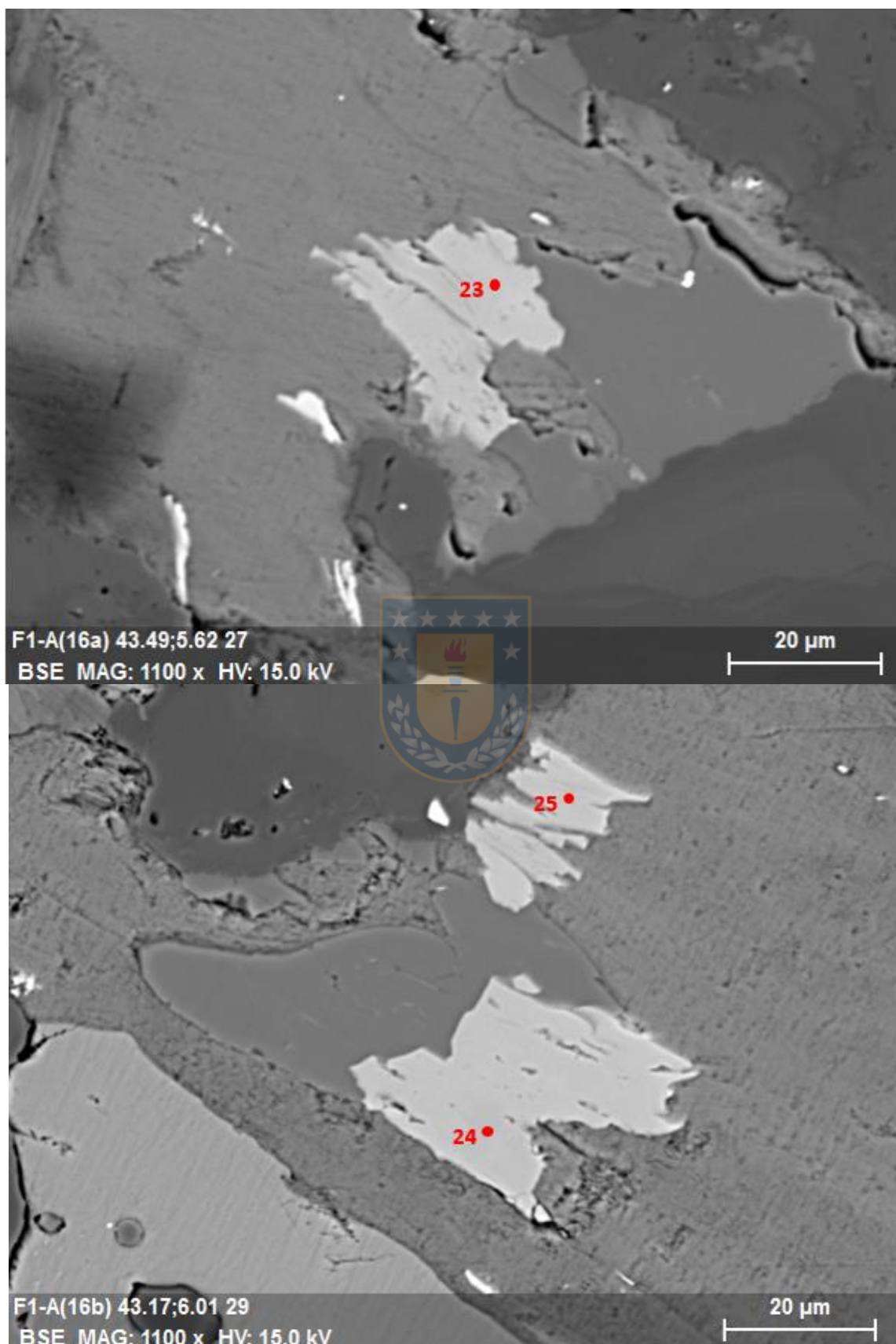














MEDICIONES DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN LAS TITANITAS

Elementos (ppm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Y	277	586	6000	4400	200	1210	570	570	630	1890	88	360	438	294	342	238	324	637	<LD	142	180
Nb	53.9	69	7.9	31.5	51	80	235	45.5	40	18.3	16.5	66	44	82	18	35.8	41.7	40	16	15.3	24.7
Ba	44	11.7	8.4	37	<LD	<LD	46	<LD	3.4	60	10.7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	110	17.4	104	87
La	52.9	57.4	5.2	16.9	40	35.7	133	15.2	55	10.6	6	2.97	11.1	16.2	0.86	1.5	11.8	4.2	5	12.6	3.814
Ce	380	399.9	80.3	231	137	144	520	231	540	200	85	53	156	252	10.3	14.1	120	59	90	110	44.7
Pr	72	71.4	30.4	79	18.7	17.31	87	68	116	63	20.8	17.7	38.7	57	2.82	3.3	23.2	18	24	23.1	12.4
Nd	322	278	240	519	91	80.2	432	409	670	440	106	113	226	290	24	19.1	108	111	140	121	80
Sm	62	50.8	166	216	23.3	50	85	116	176	190	34.4	46.5	58.6	71	16.5	6.8	23.1	43	46	30.9	29.8
Eu	74	64.9	55.4	106	18.2	24.9	193	209	216	143	35	54.8	61.2	72	23.2	26.1	48.4	49	52	58.7	47
Gd	46	57.7	390	360	21.3	112	75	94	136	190	22	48	57.7	43.5	25.9	13.2	31	55	60	21.4	22.7
Tb	7.1	10.1	100	81	3.6	25	13.2	15.6	18.1	38	2.8	8.7	9.91	7.3	5.45	2.89	5.61	10.8	13	4.1	3.6
Dy	45.1	72.8	880	670	30.1	208	80	104	114	250	13.3	60	65.2	42	44.5	22.9	40.5	75	100	21.4	25.7
Ho	8.5	20	211	161	6.7	48	16.1	21	21.1	50	2.76	13.5	14.1	8	11.1	7.8	11.1	19.2	24	5.2	5.8
Er	29.9	62	590	440	19.2	135	35.7	59	48	118	6.48	36.9	37.9	19.9	31.7	19.5	34.7	56	70	11.1	9.7
Tm	4	10.8	95	65	3.36	22	5.74	8.9	6.7	16	1.033	4.2	4.96	2.83	4.86	3.4	5.24	7.7	10	1.72	1.3
Yb	25.2	64.7	640	420	27.5	151	29.7	61	42	110	7	36.4	39.4	19	31.1	26.8	38.7	59	60	12.2	10.9
Lu	4.45	12.3	60	40	3.5	16	3.25	4.8	3.4	9.1	0.76	2.74	3.8	1.7	3.03	3.12	4.22	5.7	7	1.01	0.85
Hf	<LD	15	<LD	5.3	2.1	2.2	<LD	<LD	0.74	4.7	<LD	0.9	0.95	2.54	<LD	<LD	1.02	<LD	<LD	<LD	<LD
Ta	8.2	10.3	0.33	7.9	2.06	3.05	12.7	2.14	2.2	2	<LD	2.22	2.62	2.9	0.91	2.45	2.72	2.38	0.7	1.22	1.23
Pb	3.3	13.1	6.6	7.9	8.9	6.5	69	4.8	10.6	2.53	2.947	1.56	15.7	4.1	0.44	1.83	4.83	10.1	5	8.2	2.18
Th	6.3	5.7	5.8	12.2	4.3	11	5.6	0.3	6	2.3	2.16	0.24	0.87	0.76	1.31	4.1	1.06	1.26	<LD	1.51	0.027
U	2.44	10.2	3.8	11.6	3.1	12.3	9.9	1.94	11.5	5.4	1.99	0.66	2.52	2.1	0.67	1.9	4.08	7.2	0.7	2.9	0.53

<LD: Bajo el límite de detección.

VIDRIO BASÁLTICO PARA CONTROL DE CALIDAD

	BRP1-1	BRP1-2	BRP1-3	BRP1-5	BRP1-6	BRP1-7	BRP1-8	BRP-1		BRP-1	
Elementos (ppm)	BRP-1-1.FIN2	BRP-1-2.FIN2	BRP-1-3.FIN2	BRP-1-5.FIN2	BRP-1-6.FIN2	BRP-1-7.FIN2	BRP-1-8.FIN2	Promedio obtenido	sd	Referencia	Incerteza
Y	37.2	37.7	37.1	37.1	39.9	41	40.1	38.58571429	1.68169416	42	1
Nb	32.2	32.7	32.7	30.2	31.8	33.3	32.4	32.18571429	0.9923517	29.1	0.9
Ba	460	496	485	469	447	453	438	464	20.7846097	555	7
La	37.5	38.7	39.9	36.1	38.7	40.2	40.3	38.77142857	1.5499616	42.1	1
Ce	76.2	80	81.2	80.4	84.5	87.2	88.7	82.6	4.40643469	93.3	1.2
Pr	10.66	10.06	10.38	10.07	9.9	10.5	10.73	10.32857143	0.32292561	12.3	0.2
Nd	52.6	48.8	53.1	50.4	46.4	50.5	49.9	50.24285714	2.26484521	51.9	0.9
Sm	9.15	10.2	10.1	13.3	11	12.1	9.8	10.80714286	1.44638301	11.2	0.2
Eu	3.72	3.3	3.84	3.62	2.83	3	3.9	3.458571429	0.421364	3.42	0.08
Gd	7.7	11.5	10.2	10.97	9.9	9	8.7	9.71	1.33117742	10.4	0.3
Tb	1.28	1.52	1.37	1.26	1.4	1.43	1.24	1.357142857	0.10242303	1.52	0.05
Dy	8.4	8	9.02	7.7	8.3	7.9	7.85	8.167142857	0.45043365	8.5	0.3
Ho	1.37	1.8	1.46	1.52	1.51	2.01	1.85	1.645714286	0.23908556	1.62	0.06
Er	3.7	3.54	4.4	4.08	4	4.6	4.6	4.131428571	0.42171983	4.2	0.1
Tm	0.78	0.44	0.59	0.58	0.7	0.73	0.62	0.634285714	0.11370388	0.57	0.02
Yb	2.62	4.1	4	2.9	5.52	4.5	4.6	4.034285714	1.00304299	3.48	0.09
Lu	0.37	0.33	0.61	0.49	0.435	0.47	0.5	0.457857143	0.09191741	0.5	0.02
Hf	7.1	7.3	9.2	6	8.2	6.9	8.04	7.534285714	1.03869882	8	0.2
Ta	2.08	2	2.26	2.05	1.71	2.08	2.11	2.041428571	0.16687606	1.96	0.08
Pb	6.36	6.1	5.56	7.43	6.69	6.78	6.44	6.48	0.5835809	5.5	0.3
Th	4.47	4.28	3.77	4.32	4.61	4.03	4.5	4.282857143	0.29369566	3.97	0.1
U	0.78	0.84	0.91	0.61	0.66	0.87	0.71	0.768571429	0.11246163	0.82	0.03

NORMALIZACIÓN AL CONDRITO MEDICIONES EN TITANITAS

Normalización al condrito																						
	McDonough W. F. y Sun S.- s. (1995)																					
	condrito	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
La	0.237	223.21	242.19	21.94	71.31	168.78	150.63	561.18	64.14	232.07	44.73	25.32	12.53	46.84	68.35	3.63	6.33	49.79	17.72	21.10	53.16	16.09
Ce	0.613	619.90	652.37	131.00	376.84	223.49	234.91	848.29	376.84	880.91	326.26	138.66	86.46	254.49	411.09	16.80	23.00	195.76	96.25	146.82	179.45	72.92
Pr	0.0928	775.86	769.40	327.59	851.29	201.51	186.53	937.50	732.76	1250.00	678.88	224.14	190.73	417.03	614.22	30.39	35.56	250.00	193.97	258.62	248.92	133.62
Nd	0.457	704.60	608.32	525.16	1135.67	199.12	175.49	945.30	894.97	1466.08	962.80	231.95	247.26	494.53	634.57	52.52	41.79	236.32	242.89	306.35	264.77	175.05
Sm	0.148	418.92	343.24	1121.62	1459.46	157.43	337.84	574.32	783.78	1189.19	1283.78	232.43	314.19	395.95	479.73	111.49	45.95	156.08	290.54	310.81	208.78	201.35
Eu	0.0563	1314.39	1152.75	984.01	1882.77	323.27	442.27	3428.06	3712.26	3836.59	2539.96	621.67	973.36	1087.03	1278.86	412.08	463.59	859.68	870.34	923.62	1042.63	834.81
Gd	0.199	231.16	289.95	1959.80	1809.05	107.04	562.81	376.88	472.36	683.42	954.77	110.55	241.21	289.95	218.59	130.15	66.33	155.78	276.38	301.51	107.54	114.07
Tb	0.0361	196.68	279.78	2770.08	2243.77	99.72	692.52	365.65	432.13	501.39	1052.63	77.56	241.00	274.52	202.22	150.97	80.06	155.40	299.17	360.11	113.57	99.72
Dy	0.246	183.33	295.93	3577.24	2723.58	122.36	845.53	325.20	422.76	463.41	1016.26	54.07	243.90	265.04	170.73	180.89	93.09	164.63	304.88	406.50	86.99	104.47
Y	1.57	176.43	373.25	3821.66	2802.55	127.39	770.70	363.06	363.06	401.27	1203.82	56.05	229.30	278.98	187.26	217.83	151.59	206.37	405.73		90.45	114.65
Ho	0.0546	155.68	366.30	3864.47	2948.72	122.71	879.12	294.87	384.62	386.45	915.75	50.55	247.25	258.24	146.52	203.30	142.86	203.30	351.65	439.56	95.24	106.23
Er	0.160	186.88	387.50	3687.50	2750.00	120.00	843.75	223.13	368.75	300.00	737.50	40.50	230.63	236.88	124.38	198.13	121.88	216.88	350.00	437.50	69.38	60.63
Tm	0.0247	161.94	437.25	3846.15	2631.58	136.03	890.69	232.39	360.32	271.26	647.77	41.82	170.04	200.81	114.57	196.76	137.65	212.15	311.74	404.86	69.64	52.63
Yb	0.161	156.52	401.86	3975.16	2608.70	170.81	937.89	184.47	378.88	260.87	683.23	43.48	226.09	244.72	118.01	193.17	166.46	240.37	366.46	372.67	75.78	67.70
Lu	0.0246	180.89	500.00	2439.02	1626.02	142.28	650.41	132.11	195.12	138.21	369.92	30.89	111.38	154.47	69.11	123.17	126.83	171.54	231.71	284.55	41.06	34.55

NORMALIZACIÓN AL CONDRITO DEL VIDRIO BASÁLTICO

Normalización al condrito									
	McDonough W. F. y Sun S.- s. (1995)								
	condrito	BRP1-1	BRP1-2	BRP1-3	BRP1-5	BRP1-6	BRP1-7	BRP1-8	BRP-1
La	0.237	158.228	163.291	168.354	152.32	163.29	169.62	170.042	163.593
Ce	0.613	124.307	130.506	132.463	131.16	137.85	142.251	144.698	134.747
Pr	0.0928	114.871	108.405	111.853	108.51	106.68	113.147	115.625	111.299
Nd	0.457	115.098	106.783	116.193	110.28	101.53	110.503	109.19	109.941
Sm	0.148	61.8243	68.9189	68.2432	89.865	74.324	81.7568	66.2162	73.0212
Eu	0.0563	66.0746	58.6146	68.206	64.298	50.266	53.286	69.2718	61.4311
Gd	0.199	38.6935	57.7889	51.2563	55.126	49.749	45.2261	43.7186	48.794
Tb	0.0361	35.4571	42.1053	37.9501	34.903	38.781	39.6122	34.349	37.594
Dy	0.246	34.1463	32.5203	36.6667	31.301	33.74	32.1138	31.9106	33.1998
Y	1.57	23.6943	24.0127	23.6306	23.631	25.414	26.1146	25.5414	24.5769
Ho	0.0546	25.0916	32.967	26.7399	27.839	27.656	36.8132	33.8828	30.1413
Er	0.160	23.125	22.125	27.5	25.5	25	28.75	28.75	25.8214
Tm	0.0247	31.5789	17.8138	23.8866	23.482	28.34	29.5547	25.1012	25.6796
Yb	0.161	16.2733	25.4658	24.8447	18.012	34.286	27.9503	28.5714	25.0577
Lu	0.0246	15.0407	13.4146	24.7967	19.919	17.683	19.1057	20.3252	18.6121

ANEXO V

Termodinámica



CÁLCULOS DE CONSTANTES TERMODINÁMICAS PARA LA REACCIÓN (6)

200 bar

		Titanite							Calcite		Quartz				Rutile									
P=200 bar		CaTiSiO ₅	SD*	H+	CO ₂ ,g	SD	Ca ⁺²	SD	CaCO ₃	SD	SiO ₂	SD	SiO ₂ ,aq	SD	TiO ₂	SD	H ₂ O	SD						
T°C	T°K	2		2	1		1		1		1		1		2		1		Gr	SD	log K	SD		
25	298.15	-587084	382	0	-94254	24	-132201	120	-269704	110	-204538	65	-199113	163	-212338	120	-56602	12	-18412	836	13.49	0.61		
200	473.15	-594066	382	0	-103611	24	-129497	121	-274522	110	-206783	65	-201559	239	-215063	121	-60304	12	-11048	855	5.10	0.39		
250	523.15	-596579	383	0	-106420	24	-128492	122	-276211	110	-207598	65	-202373	278	-216037	121	-61605	12	-8775	869	3.67	0.36		
300	573.15	-599291	383	0	-109281	24	-127257	124	-278021	110	-208482	65	-203251	320	-217086	122	-63003	12	-6323	884	2.41	0.34		
350	623.15	-602189	383	0	-112192	24	-124909	126	-279946	110	-209432	65	-204082	364	-218204	122	-64503	13	-2710	901	0.95	0.32		

400 bar

		Titanite							Calcite		Quartz				Rutile									
P=400 bar		CaTiSiO ₅	SD*	H+	CO ₂ ,g	SD	Ca ⁺²	SD	CaCO ₃	SD	SiO ₂	SD	SiO ₂ ,aq	SD	TiO ₂	SD	H ₂ O	SD						
T°C	T°K	2		2	1		1		1		1		1		2		1		Gr	SD	log K	SD		
25	298.15	-586818	382	0	-94254	24	-132280	120	-269528	110	-204430	65	-199034	163	-212249	120	-56517	12	-18397	836	13.48	0.61		
200	473.15	-593800	382	0	-103611	24	-129623	121	-274345	110	-206674	65	-201508	239	-214973	121	-60206	12	-11091	855	5.12	0.39		
250	523.15	-596313	383	0	-106420	24	-128670	122	-276034	110	-207489	65	-202331	278	-215947	121	-61501	12	-8873	869	3.71	0.36		
300	573.15	-599025	383	0	-109281	24	-127561	124	-277845	110	-208374	65	-203229	320	-216996	122	-62889	12	-6559	884	2.50	0.34		
350	623.15	-601923	383	0	-112192	24	-125903	126	-279769	110	-209324	65	-204163	364	-218114	122	-64369	13	-3718	901	1.30	0.32		
400	673.15	-604995	384	0	-115147	24	-122990	128	-281800	110	-210337	65	-204952	409	-219296	123	-65951	13	515	923	-0.17	0.30		
410	683.15	-605629	384	0	-115743	24	-122122	128	-282219	110	-210547	65	-205018	418	-219540	123	-66283	13	1732	927	-0.55	0.30		
420	693.15	-606270	384	0	-116342	24	-121027	128	-282641	110	-210759	65	-204994	427	-219786	123	-66621	13	3268	931	-1.03	0.29		
430	703.15	-606917	384	0	-116941	24	-119514	129	-283068	110	-210974	65	-204846	437	-220035	123	-66966	13	5337	935	-1.66	0.29		
440	713.15	-607571	384	0	-117543	24	-117370	129	-283498	110	-211191	65	-204596	446	-220286	124	-67319	13	8139	940	-2.49	0.29		
450	723.15	-608230	384	0	-118146	24	-114636	130	-283933	110	-211410	65	-204325	455	-220539	124	-67679	13	11545	945	-3.49	0.29		

600 bar

		Titanite							Calcite		Quartz				Rutile									
P=600 bar		CaTiSiO ₅	SD*	H+	CO ₂ ,g	SD	Ca ⁺²	SD	CaCO ₃	SD	SiO ₂	SD	SiO ₂ ,aq	SD	TiO ₂	SD	H ₂ O	SD						
T°C	T°K	2		2	1		1		1		1		1		2		1		Gr	SD	log K	SD		
25	298.15	-586552	382	0	-94254	24	-132354	120	-269351	110	-204321	65	-198955	163	-212159	120	-56432	12	-18373	836	13.47	0.61		
200	473.15	-593534	382	0	-103611	24	-129738	121	-274169	110	-206566	65	-201457	239	-214883	121	-60110	12	-11127	855	5.14	0.39		
250	523.15	-596047	383	0	-106420	24	-128826	122	-275858	110	-207381	65	-202286	278	-215857	121	-61398	12	-8949	869	3.74	0.36		
300	573.15	-598759	383	0	-109281	24	-127806	124	-277668	110	-208265	65	-203198	320	-216906	122	-62777	12	-6727	884	2.56	0.34		
350	623.15	-601657	383	0	-112192	24	-126694	126	-279592	110	-209216	65	-204170	364	-218024	122	-64245	13	-4459	901	1.56	0.32		
400	673.15	-604729	384	0	-115147	24	-125591	128	-281624	110	-210229	65	-205144	409	-219206	123	-65801	13	-2196	923	0.71	0.30		
450	723.15	-607964	384	0	-118146	24	-124957	130	-283756	110	-211302	65	-205950	455	-220449	124	-67454	13	-243	945	0.07	0.29		
500	773.15	-611354	385	0	-121184	24	-124493	132	-285984	111	-212433	65	-206298	502	-221749	125	-69218	13	1968	971	-0.56	0.27		
510	783.15	-612049	385	0	-121797	24	-124074	133	-286440	111	-212665	65	-206329	512	-222016	125	-69583	13	2772	976	-0.77	0.27		
520	793.15	-612751	385	0	-122411	24	-123489	133	-286900	111	-212900	65	-206360	521	-222285	125	-69953	13	3741	981	-1.03	0.27		
530	803.15	-613458	385	0	-123026	24	-122746	134	-287364	111	-213138	65	-206395	531	-222556	125	-70326	13	4861	986	-1.32	0.27		
540	813.15	-614171	385	0	-123643	24	-121865	134	-287831	111	-213377	65	-206438	540	-222829	126	-70703	13	6113	992	-1.64	0.27		
550	823.15	-614889	385	0	-124262	24	-120868	135	-288302	111	-213619	65	-206490	550	-223104	126	-71083	13	7470	997	-1.98	0.26		
600	873.15	-618562	386	0	-127375	24	-114843	138	-290706	111	-214858	65	-206928	598	-224510	127	-73025	14	15119	1027	-3.78	0.26		

CÁLCULOS DE CONSTANTES TERMODINÁMICAS PARA LA REACCIÓN (3)

200 bar

		Titanite							Calcite				Quartz				Rutile							
P=200 bar		CaTiSiO ₅	SD*	H+	HCO ₃ ⁻	SD	Ca ⁺²	SD	CaCO ₃	SD	SiO ₂	SD	SiO ₂ ,aq	SD	TiO ₂	SD	H ₂ O	SD						
T°C	T°K	2		3	1		1		1		1		1		2		2		Gr	SD	log K	SD		
25	298.15	-587084	382	0	-140162	36	-132201	120	-269704	110	-204538	65	-199113	163	-212338	120	-56602	12	-29106	837	21.33	0.61		
200	473.15	-594066	382	0	-143990	37	-129497	121	-274522	110	-206783	65	-201559	239	-215063	121	-60304	12	-30973	856	14.30	0.40		
250	523.15	-596579	383	0	-144852	38	-128492	122	-276211	110	-207598	65	-202373	278	-216037	121	-61605	12	-31948	869	13.34	0.36		
300	573.15	-599291	383	0	-145383	39	-127157	124	-278021	110	-208482	65	-203251	320	-217086	122	-63003	12	-33124	885	12.63	0.34		
350	623.15	-602189	383	0	-144573	41	-124909	126	-279946	110	-209432	65	-204082	364	-218204	122	-64503	13	-34832	902	12.21	0.32		

400 bar

		Titanite							Calcite				Quartz				Rutile							
P=400 bar		CaTiSiO ₅	SD*	H+	HCO ₃ ⁻	SD	Ca ⁺²	SD	CaCO ₃	SD	SiO ₂	SD	SiO ₂ ,aq	SD	TiO ₂	SD	H ₂ O	SD						
T°C	T°K	2		3	1		1		1		1		1		2		2		Gr	SD	log K	SD		
25	298.15	-586818	382	0	-140044	36	-132280	120	-269528	110	-204430	65	-199034	163	-212249	120	-56517	12	-29124	837	21.34	0.61		
200	473.15	-593800	382	0	-143912	37	-129623	121	-274345	110	-206674	65	-201508	239	-214973	121	-60206	12	-30996	856	14.31	0.40		
250	523.15	-596313	383	0	-144836	38	-128670	122	-276034	110	-207489	65	-202331	278	-215947	121	-61501	12	-31958	869	13.35	0.36		
300	573.15	-599025	383	0	-145535	39	-127561	124	-277845	110	-208374	65	-203229	320	-216996	122	-62889	12	-33194	885	12.65	0.34		
350	623.15	-601923	383	0	-145621	41	-125903	126	-279769	110	-209324	65	-204163	364	-218114	122	-64369	13	-34658	902	12.15	0.32		
400	673.15	-604995	384	0	-143730	42	-122990	128	-281800	110	-210337	65	-204952	409	-219296	123	-65951	13	-36853	923	11.96	0.30		
410	683.15	-605629	384	0	-142608	43	-122122	128	-282219	110	-210547	65	-205018	418	-219540	123	-66283	13	-37686	928	12.05	0.30		
420	693.15	-606270	384	0	-140822	43	-121027	128	-282641	110	-210759	65	-204994	427	-219786	123	-66621	13	-38873	932	12.25	0.29		
430	703.15	-606917	384	0	-138062	43	-119514	129	-283068	110	-210974	65	-204846	437	-220035	123	-66966	13	-40508	936	12.59	0.29		
440	713.15	-607571	384	0	-134386	44	-117370	129	-283498	110	-211191	65	-204596	446	-220286	124	-67319	13	-42337	941	12.97	0.29		
450	723.15	-608230	384	0	-130308	44	-114636	130	-283933	110	-211410	65	-204325	455	-220539	124	-67679	13	-43972	946	13.29	0.29		

600 bar

		Titanite							Calcite				Quartz				Rutile							
P=600 bar		CaTiSiO ₅	SD*	H+	HCO ₃ ⁻	SD	Ca ⁺²	SD	CaCO ₃	SD	SiO ₂	SD	SiO ₂ ,aq	SD	TiO ₂	SD	H ₂ O	SD						
T°C	T°K	2		3	1		1		1		1		1		2		2		Gr	SD	log K	SD		
25	298.15	-586552	382	0	-139923	36	-132354	120	-269351	110	-204321	65	-198955	163	-212159	120	-56432	12	-29136	837	21.35	0.61		
200	473.15	-593534	382	0	-143825	37	-129738	121	-274169	110	-206566	65	-201457	239	-214883	121	-60110	12	-31023	856	14.33	0.40		
250	523.15	-596047	383	0	-144797	38	-128826	122	-275858	110	-207381	65	-202286	278	-215857	121	-61398	12	-31970	869	13.35	0.36		
300	573.15	-598759	383	0	-145606	39	-127806	124	-277668	110	-208265	65	-203198	320	-216906	122	-62777	12	-33179	885	12.65	0.34		
350	623.15	-601657	383	0	-146130	41	-126694	126	-279592	110	-209216	65	-204170	364	-218024	122	-64245	13	-34766	902	12.19	0.32		
400	673.15	-604729	384	0	-146081	42	-125591	128	-281624	110	-210229	65	-205144	409	-219206	123	-65801	13	-37063	923	12.03	0.30		
450	723.15	-607964	384	0	-144586	44	-124957	130	-283756	110	-211302	65	-205950	455	-220449	124	-67454	13	-41257	946	12.47	0.29		
460	733.15	-608630	384	0	-143934	44	-124938	130	-284194	110	-211523	65	-206060	465	-220705	124	-67798	13	-42527	950	12.67	0.28		
470	743.15	-609302	384	0	-143112	45	-124928	131	-284636	111	-211747	65	-206148	474	-220963	124	-68146	13	-43961	955	12.93	0.28		
480	753.15	-609980	384	0	-142106	45	-124884	131	-285081	111	-211973	65	-206214	483	-221223	124	-68499	13	-45530	960	13.21	0.28		
490	763.15	-610664	385	0	-140920	45	-124754	132	-285531	111	-212202	65	-206262	493	-221485	125	-68856	13	-47183	967	13.51	0.28		
500	773.15	-611354	385	0	-139573	46	-124493	132	-285984	111	-212433	65	-206298	502	-221749	125	-69218	13	-48861	972	13.81	0.27		
510	783.15	-612049	385	0	-138095	46	-124074	133	-286440	111	-212665	65	-206329	512	-222016	125	-69583	13	-50513	977	14.09	0.27		
520	793.15	-612751	385	0	-136527	46	-123489	133	-286900	111	-212900	65	-206360	521	-222285	125	-69953	13	-52096	982	14.35	0.27		
530	803.15	-613458	385	0	-134896	47	-122746	134	-287364	111	-213138	65	-206395	531	-222556	125	-70326	13	-53595	987	14.58	0.27		
540	813.15	-614171	385	0	-133235	47	-121865	134	-287831	111	-213377	65	-206438	540	-222829	126	-70703	13	-54998	993	14.78	0.27		
550	823.15	-614889	385	0	-131571	48	-120868	135	-288302	111	-213619	65	-206490	550	-223104	126	-71083	13	-56304	998	14.95	0.27		
600	873.15	-618562	386	0	-123669	50	-114843	138	-290706	111	-214858	65	-206928	598	-224510	127	-73025	14	-61612	1028	15.42	0.26		

CÁLCULOS DE CONSTANTES TERMODINÁMICAS PARA LA REACCIÓN (7)

200 bar

Quartz					
Gr	SD	log K	SD	SiO ₂ ,aq	log[SiO ₂ ,aq]
5425	175.48	-3.98	0.13	0.000106	-3.9758377
5224	247.68	-2.41	0.11	0.003868	-2.412504002
5225	285.50	-2.18	0.12	0.006571	-2.182346889
5231	326.53	-1.99	0.12	0.010133	-1.994252485
5350	369.76	-1.88	0.13	0.013306	-1.875965734

400 bar

Quartz					
Gr	SD	log K	SD	SiO ₂ ,aq	log[SiO ₂ ,aq]
5396	175.48	-3.95	0.13	0.00011102	-3.954584374
5166	247.68	-2.39	0.11	0.00411416	-2.39
5158	285.50	-2.15	0.12	0.0070087	-2.15
5145	326.53	-1.96	0.12	0.01092783	-1.96
5161	369.76	-1.81	0.13	0.01549911	-1.81
5385	414.13	-1.75	0.13	0.01786551	-1.75
5529	423.02	-1.77	0.14	0.01704292	-1.77
5765	431.92	-1.82	0.14	0.01522866	-1.82
6128	441.81	-1.90	0.14	0.01246533	-1.90
6595	450.71	-2.02	0.14	0.00953498	-2.02
7085	459.62	-2.14	0.14	0.0072311	-2.14

600 bar

Gr	SD	log K	SD	SiO ₂ ,aq	log[SiO ₂ ,aq]
5366	175.48	-3.93	0.13	0.00011679	-3.932598175
5109	247.68	-2.36	0.11	0.00437124	-2.359395664
5095	285.50	-2.13	0.12	0.00744648	-2.128049263
5067	326.53	-1.93	0.12	0.01170228	-1.931729563
5046	369.76	-1.77	0.13	0.01700714	-1.769368802
5085	414.13	-1.65	0.13	0.02235611	-1.650603744
5352	459.62	-1.62	0.14	0.02414603	-1.617154199
5463	469.52	-1.63	0.14	0.0235408	-1.628178742
5599	478.44	-1.65	0.14	0.02258098	-1.646257263
5759	487.35	-1.67	0.14	0.02133936	-1.670818659
5940	497.27	-1.70	0.14	0.01991824	-1.700749121
6135	506.19	-1.73	0.14	0.01845602	-1.733861988
6336	516.11	-1.77	0.14	0.01706855	-1.767803278
6540	525.04	-1.80	0.14	0.01578646	-1.801715183
6743	534.96	-1.83	0.15	0.01463826	-1.834510554
6939	543.90	-1.86	0.15	0.01365783	-1.86461829
7129	553.83	-1.89	0.15	0.01281145	-1.892401793
7930	601.52	-1.98	0.15	0.01036368	-1.984486037



COMPOSICIÓN DE FLUIDO REACCIÓN (6) PARA GENERACIÓN DE DIAGRAMAS

200 bar

P=200 bar				T°C	log K	SD							log[Ca2+]	log[SiO2,aq]	Kw	pH_neutral	
log[Ca2+]	-2	-3		200	5,10	0,39								-2,41	11,21	5,61	
				250	3,67	0,36								-2,18	11,08	5,54	
				300	2,37	0,34								-1,99	11,18	5,59	
				350	0,95	0,32								-1,88	11,73	5,86	
	Ca-min	Calcita		pH				Titanita			Ca-min	Titanita		log[CO2,g]			Calcita
		3	4	5	6	7	8				4	2	0	-2	-4	-6	
log[CO2,g]	200	-4,51	-2,51	-0,51	1,49	3,49	5,49	pH	200	7,26	6,26	5,26	4,26	3,26	2,26		
	250	-2,85	-0,85	1,15	3,15	5,15	7,15		250	6,42	5,42	4,42	3,42	2,42	1,42		
	300	-1,37	0,63	2,63	4,63	6,63	8,63		300	5,68	4,68	3,68	2,68	1,68	0,68		
	350	0,17	2,17	4,17	6,17	8,17	10,17		350	4,91	3,91	2,91	1,91	0,91	-0,09		
	Ca-max	Calcita		pH				Titanita			Ca-max	Titanita		log[CO2,g]			Calcita
		3	4	5	6	7	8				4	2	0	-2	-4	-6	
log[CO2,g]	200	-3,51	-1,51	0,49	2,49	4,49	6,49	pH	200	6,76	5,76	4,76	3,76	2,76	1,76		
	250	-1,85	0,15	2,15	4,15	6,15	8,15		250	5,92	4,92	3,92	2,92	1,92	0,92		
	300	-0,37	1,63	3,63	5,63	7,63	9,63		300	5,18	4,18	3,18	2,18	1,18	0,18		
	350	1,17	3,17	5,17	7,17	9,17	11,17		350	4,41	3,41	2,41	1,41	0,41	-0,59		

400 bar

P= 400 bar				T°C	log K	SD							log[SiO ₂ ,aq]	Kw	pH_neutral	
log[Ca ²⁺]	-2	-3		200	5,12	0,39							-2,39	11,12	5,56	
				250	3,71	0,36							-2,15	10,96	5,48	
				300	2,50	0,34							-1,96	10,98	5,49	
				350	1,30	0,32							-1,81	11,22	5,61	
				400	-0,17	0,30							-1,75	11,97	5,98	
				450	-3,49	0,29							-2,14	14,25	7,13	
	Ca-min	Calcita		pH			Titanita			Ca-min	Titanita		log[CO ₂ ,g]			Calcita
		3	4	5	6	7	8				4	2	0	-2	-4	-6
log[CO ₂ ,g]	200	-4,51	-2,51	-0,51	1,49	3,49	5,49	pH		200	7,25	6,25	5,25	4,25	3,25	2,25
	250	-2,86	-0,86	1,14	3,14	5,14	7,14			250	6,43	5,43	4,43	3,43	2,43	1,43
	300	-1,46	0,54	2,54	4,54	6,54	8,54			300	5,73	4,73	3,73	2,73	1,73	0,73
	350	-0,11	1,89	3,89	5,89	7,89	9,89			350	5,06	4,06	3,06	2,06	1,06	0,06
	400	1,42	3,42	5,42	7,42	9,42	11,42			400	4,29	3,29	2,29	1,29	0,29	-0,71
	450	4,35	6,35	8,35	10,35	12,35	14,35			450	2,83	1,83	0,83	-0,17	-1,17	-2,17
	Ca-max	Calcita		pH			Titanita			Ca-max	Titanita		log[CO ₂ ,g]			Calcita
		3	4	5	6	7	8				4	2	0	-2	-4	-6
log[CO ₂ ,g]	200	-3,51	-1,51	0,49	2,49	4,49	6,49	pH		200	6,75	5,75	4,75	3,75	2,75	1,75
	250	-1,86	0,14	2,14	4,14	6,14	8,14			250	5,93	4,93	3,93	2,93	1,93	0,93
	300	-0,46	1,54	3,54	5,54	7,54	9,54			300	5,23	4,23	3,23	2,23	1,23	0,23
	350	0,89	2,89	4,89	6,89	8,89	10,89			350	4,56	3,56	2,56	1,56	0,56	-0,44
	400	2,42	4,42	6,42	8,42	10,42	12,42			400	3,79	2,79	1,79	0,79	-0,21	-1,21
	450	5,35	7,35	9,35	11,35	13,35	15,35			450	2,33	1,33	0,33	-0,67	-1,67	-2,67

600 bar

P= 600 bar				T°C	log K	SD							log[SiO ₂ ,aq]	Kw	pH_neutral	
log[Ca ²⁺]	-2	-3		200	5,14	0,39							-2,36	11,03	5,52	
				250	3,74	0,36							-2,13	10,84	5,42	
				300	2,56	0,34							-1,93	10,82	5,41	
				350	1,56	0,32							-1,77	10,95	5,48	
				400	0,71	0,30							-1,65	11,31	5,65	
				450	0,07	0,29							-1,62	12,02	6,01	
				500	-0,56	0,27							-1,73	13,11	6,56	
				550	-1,98	0,26							-1,89	14,03	7,01	
				600	-3,78	0,26							-1,98	14,64	7,32	
	Ca-min	Calcita		pH			Titanita			Ca-min	Titanita		log[CO ₂ ,g]			Calcita
		3	4	5	6	7	8				4	2	0	-2	-4	-6
log[CO ₂ ,g]	200	-4,50	-2,50	-0,50	1,50	3,50	5,50	pH	200	7,25	6,25	5,25	4,25	3,25	2,25	
	250	-2,87	-0,87	1,13	3,13	5,13	7,13		250	6,43	5,43	4,43	3,43	2,43	1,43	
	300	-1,50	0,50	2,50	4,50	6,50	8,50		300	5,75	4,75	3,75	2,75	1,75	0,75	
	350	-0,33	1,67	3,67	5,67	7,67	9,67		350	5,17	4,17	3,17	2,17	1,17	0,17	
	400	0,64	2,64	4,64	6,64	8,64	10,64		400	4,68	3,68	2,68	1,68	0,68	-0,32	
	450	1,31	3,31	5,31	7,31	9,31	11,31		450	4,35	3,35	2,35	1,35	0,35	-0,65	
	500	1,82	3,82	5,82	7,82	9,82	11,82		500	4,09	3,09	2,09	1,09	0,09	-0,91	
	550	3,09	5,09	7,09	9,09	11,09	13,09		550	3,45	2,45	1,45	0,45	-0,55	-1,55	
	600	4,80	6,80	8,80	10,80	12,80	14,80		600	2,60	1,60	0,60	-0,40	-1,40	-2,40	
	Ca-max	Calcita		pH			Titanita			Ca-max	Titanita		log[CO ₂ ,g]			Calcita
		3	4	5	6	7	8				4	2	0	-2	-4	-6
log[CO ₂ ,g]	200	-3,50	-1,50	0,50	2,50	4,50	6,50	pH	200	6,75	5,75	4,75	3,75	2,75	1,75	
	250	-1,87	0,13	2,13	4,13	6,13	8,13		250	5,93	4,93	3,93	2,93	1,93	0,93	
	300	-0,50	1,50	3,50	5,50	7,50	9,50		300	5,25	4,25	3,25	2,25	1,25	0,25	
	350	0,67	2,67	4,67	6,67	8,67	10,67		350	4,67	3,67	2,67	1,67	0,67	-0,33	
	400	1,64	3,64	5,64	7,64	9,64	11,64		400	4,18	3,18	2,18	1,18	0,18	-0,82	
	450	2,31	4,31	6,31	8,31	10,31	12,31		450	3,85	2,85	1,85	0,85	-0,15	-1,15	
	500	2,82	4,82	6,82	8,82	10,82	12,82		500	3,59	2,59	1,59	0,59	-0,41	-1,41	
	550	4,09	6,09	8,09	10,09	12,09	14,09		550	2,95	1,95	0,95	-0,05	-1,05	-2,05	
	600	5,80	7,80	9,80	11,80	13,80	15,80		600	2,10	1,10	0,10	-0,90	-1,90	-2,90	

COMPOSICIÓN DE FLUIDO REACCIÓN (3) PARA GENERACIÓN DE DIAGRAMAS

200 bar

P=200 bar				T°C	log K	SD								log[SiO2,a	Kw	pH_neutral
log[Ca2+]	-2	-3		200	14.30	0.40								-2.41	11.21	5.61
				250	13.34	0.36								-2.18	11.08	5.54
				300	12.63	0.34								-1.99	11.18	5.59
				350	12.21	0.32								-1.88	11.73	5.86
	Ca-min	Calcita		pH				Titanita			Ca-min	Titanita		log[HCO ₃ ⁻]		Calcita
		3	4	5	6	7	8					2	0	-2	-4	-6
log[HCO ₃ ⁻]	200	-13.72	-11.72	-9.72	-7.72	-5.72	-3.72		pH	200	10.86	9.86	8.86	7.86	6.86	5.86
	250	-12.53	-10.53	-8.53	-6.53	-4.53	-2.53			250	10.26	9.26	8.26	7.26	6.26	5.26
	300	-11.62	-9.62	-7.62	-5.62	-3.62	-1.62			300	9.81	8.81	7.81	6.81	5.81	4.81
	350	-11.09	-9.09	-7.09	-5.09	-3.09	-1.09			350	9.54	8.54	7.54	6.54	5.54	4.54
	Ca-max	Calcita		pH				Titanita			Ca-max	Titanita		log[HCO ₃ ⁻]		Calcita
		3	4	5	6	7	8					2	0	-2	-4	-6
log[HCO ₃ ⁻]	200	-12.72	-10.72	-8.72	-6.72	-4.72	-2.72		pH	200	10.36	9.36	8.36	7.36	6.36	5.36
	250	-11.53	-9.53	-7.53	-5.53	-3.53	-1.53			250	9.76	8.76	7.76	6.76	5.76	4.76
	300	-10.62	-8.62	-6.62	-4.62	-2.62	-0.62			300	9.31	8.31	7.31	6.31	5.31	4.31
	350	-10.09	-8.09	-6.09	-4.09	-2.09	-0.09			350	9.04	8.04	7.04	6.04	5.04	4.04

400 bar

P= 400 bar				T°C	log K	SD							log[SiO ₂ ,aq]	Kw	pH_neutral	
log[Ca ²⁺]	-2	-3		200	14.31	0.40							-2.39	11.12	5.56	
				250	13.35	0.36							-2.15	10.96	5.48	
				300	12.65	0.34							-1.96	10.98	5.49	
				350	12.15	0.32							-1.81	11.22	5.61	
				400	11.96	0.30							-1.75	11.97	5.98	
				410	12.05	0.30							-1.77	14.25	7.13	
				420	12.25	0.29							-1.82			
				430	12.59	0.29							-1.90			
				440	12.97	0.29							-2.02			
				450	13.29	0.29							-2.14			

	Ca-min	Calcita		pH			Titanita			Ca-min	Titanita		log[HCO ₃]			Calcita
		3	4	5	6	7	8				2	0	-2	-4	-6	-8
log[HCO ₃]	200	-13.70	-11.70	-9.70	-7.70	-5.70	-3.70	pH	200	10.85	9.85	8.85	7.85	6.85	5.85	
	250	-12.50	-10.50	-8.50	-6.50	-4.50	-2.50		250	10.25	9.25	8.25	7.25	6.25	5.25	
	300	-11.62	-9.62	-7.62	-5.62	-3.62	-1.62		300	9.81	8.81	7.81	6.81	5.81	4.81	
	350	-10.96	-8.96	-6.96	-4.96	-2.96	-0.96		350	9.48	8.48	7.48	6.48	5.48	4.48	
	400	-10.71	-8.71	-6.71	-4.71	-2.71	-0.71		400	9.36	8.36	7.36	6.36	5.36	4.36	
	410	-10.82	-8.82	-6.82	-4.82	-2.82	-0.82		410	9.41	8.41	7.41	6.41	5.41	4.41	
	420	-11.07	-9.07	-7.07	-5.07	-3.07	-1.07		420	9.54	8.54	7.54	6.54	5.54	4.54	
	430	-11.49	-9.49	-7.49	-5.49	-3.49	-1.49		430	9.75	8.75	7.75	6.75	5.75	4.75	
	440	-11.99	-9.99	-7.99	-5.99	-3.99	-1.99		440	10.00	9.00	8.00	7.00	6.00	5.00	
	450	-12.43	-10.43	-8.43	-6.43	-4.43	-2.43		450	10.21	9.21	8.21	7.21	6.21	5.21	

	Ca-max	Calcita		pH			Titanita			Ca-max	Titanita		log[HCO ₃]			Calcita
		3	4	5	6	7	8				2	0	-2	-4	-6	-8
log[HCO ₃]	200	-12.70	-10.70	-8.70	-6.70	-4.70	-2.70	pH	200	10.35	9.35	8.35	7.35	6.35	5.35	
	250	-11.50	-9.50	-7.50	-5.50	-3.50	-1.50		250	9.75	8.75	7.75	6.75	5.75	4.75	
	300	-10.62	-8.62	-6.62	-4.62	-2.62	-0.62		300	9.31	8.31	7.31	6.31	5.31	4.31	
	350	-9.96	-7.96	-5.96	-3.96	-1.96	0.04		350	8.98	7.98	6.98	5.98	4.98	3.98	
	400	-9.71	-7.71	-5.71	-3.71	-1.71	0.29		400	8.86	7.86	6.86	5.86	4.86	3.86	
	410	-9.82	-7.82	-5.82	-3.82	-1.82	0.18		410	8.91	7.91	6.91	5.91	4.91	3.91	
	420	-10.07	-8.07	-6.07	-4.07	-2.07	-0.07		420	9.04	8.04	7.04	6.04	5.04	4.04	
	430	-10.49	-8.49	-6.49	-4.49	-2.49	-0.49		430	9.25	8.25	7.25	6.25	5.25	4.25	
	440	-10.99	-8.99	-6.99	-4.99	-2.99	-0.99		440	9.50	8.50	7.50	6.50	5.50	4.50	
	450	-11.43	-9.43	-7.43	-5.43	-3.43	-1.43		450	9.71	8.71	7.71	6.71	5.71	4.71	

600 bar

P= 600 bar				T°C	log K	SD							log[SiO ₂ ,aq]	Kw	pH_neutral	
log[Ca ²⁺]	-2	-3		200	14,33	0,40							-2,36	11,03	5,52	
				250	13,35	0,36							-2,13	10,84	5,42	
				300	12,65	0,34							-1,93	10,82	5,41	
				350	12,19	0,32							-1,77	10,95	5,48	
				400	12,03	0,30							-1,65	11,31	5,65	
				450	12,47	0,29							-1,62	12,02	6,01	
				500	13,81	0,27							-1,73	13,11	6,56	
				550	14,95	0,27							-1,89	14,03	7,01	
				600	15,42	0,26							-1,98	14,64	7,32	
	Ca-min	Calcita		pH			Titanita			Ca-min	Titanita		log[HCO ₃ -]			Calcita
		3	4	5	6	7	8				2	0	-2	-4	-6	-8
log[HCO ₃ -]	200	-13,69	-11,69	-9,69	-7,69	-5,69	-3,69	pH		200	10,84	9,84	8,84	7,84	6,84	5,84
	250	-12,48	-10,48	-8,48	-6,48	-4,48	-2,48			250	10,24	9,24	8,24	7,24	6,24	5,24
	300	-11,58	-9,58	-7,58	-5,58	-3,58	-1,58			300	9,79	8,79	7,79	6,79	5,79	4,79
	350	-10,96	-8,96	-6,96	-4,96	-2,96	-0,96			350	9,48	8,48	7,48	6,48	5,48	4,48
	400	-10,68	-8,68	-6,68	-4,68	-2,68	-0,68			400	9,34	8,34	7,34	6,34	5,34	4,34
	450	-11,08	-9,08	-7,08	-5,08	-3,08	-1,08			450	9,54	8,54	7,54	6,54	5,54	4,54
	500	-12,54	-10,54	-8,54	-6,54	-4,54	-2,54			500	10,27	9,27	8,27	7,27	6,27	5,27
	550	-13,84	-11,84	-9,84	-7,84	-5,84	-3,84			550	10,92	9,92	8,92	7,92	6,92	5,92
	600	-14,40	-12,40	-10,40	-8,40	-6,40	-4,40			600	11,20	10,20	9,20	8,20	7,20	6,20
	Ca-max	Calcita		pH			Titanita			Ca-max	Titanita		log[HCO ₃ -]			Calcita
		3	4	5	6	7	8				2	0	-2	-4	-6	-8
log[HCO ₃ -]	200	-12,69	-10,69	-8,69	-6,69	-4,69	-2,69	pH		200	10,34	9,34	8,34	7,34	6,34	5,34
	250	-11,48	-9,48	-7,48	-5,48	-3,48	-1,48			250	9,74	8,74	7,74	6,74	5,74	4,74
	300	-10,58	-8,58	-6,58	-4,58	-2,58	-0,58			300	9,29	8,29	7,29	6,29	5,29	4,29
	350	-9,96	-7,96	-5,96	-3,96	-1,96	0,04			350	8,98	7,98	6,98	5,98	4,98	3,98
	400	-9,68	-7,68	-5,68	-3,68	-1,68	0,32			400	8,84	7,84	6,84	5,84	4,84	3,84
	450	-10,08	-8,08	-6,08	-4,08	-2,08	-0,08			450	9,04	8,04	7,04	6,04	5,04	4,04
	500	-11,54	-9,54	-7,54	-5,54	-3,54	-1,54			500	9,77	8,77	7,77	6,77	5,77	4,77
	550	-12,84	-10,84	-8,84	-6,84	-4,84	-2,84			550	10,42	9,42	8,42	7,42	6,42	5,42
	600	-13,40	-11,40	-9,40	-7,40	-5,40	-3,40			600	10,70	9,70	8,70	7,70	6,70	5,70

TABLAS DE CORRELACIÓN ENTRE VALORES ΔG° , CONSTANTE DE EQUILIBRIO ($\log K$) Y TEMPERATURA PARA LA REACCIÓN (6).

200 bar		
Temperatura (°C)	ΔG° (cal/mol)	$\log K$
200	-11048	5.10
250	-8775	3.67
300	-6323	2.41
350	-2710	0.95

400 bar		
Temperatura (°C)	ΔG° (cal/mol)	$\log K$
200	-11091	5.12
250	-8873	3.71
300	-6559	2.50
350	-3718	1.30
400	515	-0.17
450	11545	-3.49

600 bar		
Temperatura (°C)	ΔG° (cal/mol)	$\log K$
200	-11127	5.14
250	-8949	3.74
300	-6727	2.56
350	-4459	1.56
400	-2196	0.71
450	-243	0.07
500	1968	-0.56
550	7470	-1.98
600	15119	-3.78



TABLAS DE CORRELACIÓN ENTRE VALORES ΔG° , CONSTANTE DE EQUILIBRIO ($\log K$) Y TEMPERATURA PARA LA REACCIÓN (3).

200 bar			400 bar		
Temperatura (°C)	ΔG° (cal/mol)	$\log K$	Temperatura (°C)	ΔG° (cal/mol)	$\log K$
200	-30973	14.30	200	-30996	14.31
250	-31948	13.34	250	-31958	13.35
300	-33124	12.63	300	-33194	12.65
350	-34832	12.21	350	-34658	12.15
			400	-36853	11.96
			450	-43972	13.29

600 bar		
Temperatura (°C)	ΔG° (cal/mol)	$\log K$
200	-31023	14.33
250	-31973	13.35
300	-33188	12.65
350	-34788	12.19
400	-37107	12.03
450	-41338	12.47
500	-32629	13.81
550	-31120	14.95

COMPOSICIÓN FLUIDO INICIAL DEL MODELAMIENTO GEOQUÍMICO

Fluid composition

	ppm, Klemm et al., 2007	M (mol kg H ₂ O ⁻¹)	Initial fluid, M
C	-	1*	0.01223
Na	35200	2.531**	1.5349
Mg	520	0.02139	0.02139
Al	-	1**	0.003756
Si	-	3**	0.01127
S	-	0.6549***	0.2398
Cl	-	0.5****	0.5
K	17000	0.4348	0.4348
Ca	13330	1*	0.01223
Fe	21000	0.3760	0.3760
Ti	-	0.00006*****	0.00006
pH			3.762
I			0.142
pO₂			9e-11

* Saturated to calcite (+ 1 mol)

** Saturated to albite (+ 1 mol)

*** S = Bulk mineralization (12.4 NaCl eq, wt.%) – Σ all components

**** Cl = Cl in seawater 0.5 M

***** Saturated to rutile at 600°C and 600 bar