Enriquecimiento supergénico y análisis de balance de masa en el yacimiento de pórfido cuprífero Milpillas, Distrito Cananea, Sonora, México

Benito Noguez-Alcántara^{1,2,*}, Martín Valencia-Moreno³, Jaime Roldán-Quintana³ y Thierry Calmus³

¹ Servicios Industriales Peñoles S.A. de C.V., Leona Vicario 259 Pte., Barrio Coaxustenco, 52140 Metepec, Edo. de México, México.

² Posgrado en Ciencias de la Tierra, Estación Regional del Noroeste, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 1039, 83000 Hermosillo, Sonora, México. Estación Regional del Noroeste, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 1039, 83000 Hermosillo, Sonora, México. * Benito_Noguez@penoles.com.mx

RESUMEN

El yacimiento de Milpillas es un pórfido cuprífero con enriquecimiento supergénico ubicado en la provincia metalogénica de Sonora-Arizona-Nuevo México, y se caracteriza por una mineralización hipogénica con leyes de 0.1-0.15% Cu, asociada al emplazamiento de plutones laramídicos. La tectónica extensional post-laramídica que afectó esta región facilitó una rápida exposición de las zonas mineralizadas hipogénicas al intemperismo, favoreciendo el desarrollo de capotes lixiviados y formando horizontes de enriquecimiento supergénico de Cu en la base de las zonas oxidadas. Estos procesos postminerales fueron indispensables para la formación de las concentraciones supergénicas de cobre, y la subsecuente preservación por hundimiento y sepultamiento por gravas recientes del semigraben Cuitaca Norte. Actualmente, la zona de mena supergénica está cubierta por una columna post-mineral y un capote lixiviado que en conjunto tienen entre 150 y 700 m de espesor. La alteración supergénica es pervasiva y está caracterizada por sílice, arcillas y alunita, que reemplazaron la mineralogía de alteración hipogénica previa, inicialmente de tipo potásica-propilítica, con fases subsecuentes intensas de tipo fílica y argílica. Esta mineralogía constituye una ganga poco reactiva al efecto de las soluciones supergénicas ácidas, y favoreció el desarrollo de potentes capotes lixiviados zonificados y la concentración secundaria de cobre. La mineralización supergénica está caracterizada por calcosita y, en menor proporción, covelita, así como por sus equivalentes oxidados en las porciones superiores de los horizontes de calcosita, que son convertidos a sulfatos y carbonatos accesorios de cobre. El capote lixiviado es de tipo hematítico caracterizado por limonitas y caolinita. El estudio de balance de masa permitió reconstruir la geometría original del sistema hipogénico, el cual está incompleto al sureste, interrumpido y posiblemente desplazado por la falla Milpillas Oeste. También se estimaron la altura total de la columna lixiviada original, la porción erosionada de ésta, y se determinaron zonas de acumulación y de pérdida de cobre. El resultado obtenido es negativo, lo que sugiere que hubo fuga considerable de Cu del sistema supergénico, por lo que es posible que exista una concentración de Cu exótico en un área adyacente al yacimiento principal.

Palabras clave: balance de masa, pórfidos cupríferos, enriquecimiento supergénico, Cu exótico, Milpillas, Sonora, México.

ABSTRACT

Milpillas is a porphyry copper deposit with supergene enrichment located in the Sonora-Arizona-New Mexico metallogenic province, which is characterized by low-grade (0.1–0.15% Cu) hypogene copper mineralization associated with the emplacement of Laramide plutons. The post-Laramide extensional tectonics promoted a rapid exposure of the hypogene mineralized zones to the weathering environment. This favored the development of outstanding leached caps and formation of supergene enriched chalcocite blankets at the base of the oxidized zones. The supergene ore zone occurs at depth under a postmineral column and a leached cap, which jointly accumulate from 150 to 700 m of vertical extent. This zone was preserved due to subsidence and burial by gravels of the Cuitaca Norte semigraben, a regional basin structure typical of the Basin and Range province. The dominant supergene alteration is characterized by pervasive clays, which overprint an earlier intense hypogene alteration. The latter was initially of potassic-propylitic nature, followed by moderate to strong phyllic and argillic phases, overlapping the earlier alteration. These mineral assemblages constitute a poor or non-reactive gangue with supergene acid solutions, which facilitated the development of the thick, zoned leached cap and secondary copper concentration. The supergene mineralization is characterized by chalcocite and minor covellite, as well as their oxidized counterparts in the upper portions of the chalcocite blankets, which are typically replaced by copper sulphates and accessory copper carbonates. The leached cap is of the hematitic type, characterized by limonitic iron oxides and kaolinite. This mass balance study allowed reconstruction of the original geometry of the hypogene system, which is incomplete to the southeast because it is possibly interrupted and displaced along the Milpillas Oeste fault. The estimation of the total heights of the original leached column and the eroded leached column, were used to determine the zones where Cu was accumulated and those where it was lost. The results show a negative copper balance, which supports the possible occurrence of exotic copper concentration adjacent to the main ore deposit.

Key words: Mass balance, porphyry copper, supergene enrichment, exotic Cu, Milpillas, Sonora, México.

INTRODUCCIÓN

Milpillas es un yacimiento de tipo pórfido cuprífero (PC) que se localiza en la porción norte del distrito de Cananea, en el noreste de Sonora, México, dentro de la provincia geológica Basin and Range del suroeste de Norteamérica (Figura 1). El distrito minero de Cananea y el vacimiento Milpillas forman parte de la importante franja de pórfidos cupríferos denominada Lineamiento Cananea (Hollister, 1978), que se extiende desde Silver Bell a Red Mountain en Arizona, y continua al sur hacia Cananea y La Caridad, en Sonora (Figura 2). Esta franja es parte de la reconocida provincia metalogenética cuprífera Larámide de Sonora-Arizona-Nuevo México, la cual se distingue no sólo por una historia geológica común durante el Cretácico, sino también por una evolución subsecuente similar. Su historia post-Larámide es compleja, y está caracterizada por varios períodos de extensión regional que removieron tectónicamente la cubierta rocosa post-mineral y expusieron las zonas mineralizadas de los depósitos porfídicos a los procesos de intemperismo, y en consecuencia favoreció el desarrollo de cuerpos supergénicos enriquecidos en cobre.

El yacimiento Milpillas se encuentra oculto debajo de una cubierta clástica post-mineral y un potente capote lixiviado estéril; sin embargo, se considera un depósito de tamaño importante con un contenido de cobre de alrededor de 1.0 Mt. La ley hipogénica de cobre en este yacimiento es baja (alrededor de 0.1 a 0.15% Cu) y actualmente es subeconómica. Sin embargo, la concentración en sus menas secundarias alcanza un promedio de 2.3 % Cu contenido en más de 35 millones de toneladas de mineral, localmente alcanzando valores superiores a 7 % Cu. Estos contenidos altos fueron alcanzados gracias al efecto de los procesos supergénicos cíclicos, los cuales reconcentraron el cobre original, convirtiendo este yacimiento en uno de interés económico.

La preservación del capote lixiviado de Milpillas lo convierte en un caso ideal para estudiar y comprender los procesos de lixiviación y enriquecimiento supergénico que lo formaron, lo cual constituye el principal objetivo de este trabajo. En este artículo se describen brevemente la geología del yacimiento Milpillas, y el modelo de alteración-mineralización tanto hipogénico como supergénico, así como un análisis de balance de masa del enriquecimiento supergénico para cuantificar el comportamiento del cobre. El estudio está basado en geología superficial a detalle y el estudio de los núcleos de los barrenos existentes, con apoyo en técnicas petrológicas y mineralógicas (megascópicas, microscópicas y espectrométricas), así como estudios estructurales y geoquímicos. Los estudios detallados del perfil supergénico de Milpillas (i.e., alteraciones, mineralización, zoneamiento, geometría, y ciclos), así como el modelado por balance de masa químico, realizados en este trabajo, fueron encaminados a investigar dos aspectos: (a) en el sistema supergénico del yacimiento, determinar en tres dimensiones (3D) el fenómeno de redistribución metálica del Cu, el cual

es causado por transferencia de masa durante el intemperismo; y (b) reconstruir las superficies originales, tanto la geometría 3D de la cima original del sistema mineralizado, como la columna erosionada, y con estos datos evaluar si el sistema está o no completo, y además si hubo migración lateral de cobre y sus implicaciones.

Entre los estudios previos sobre el enriquecimiento en la región del distrito Cananea están el de Virtue (1996), para la mina de Cananea; y el de Woodburne (2000), para la mina Mariquita (Figura 2). Ambos trabajos incluyen buenos intentos sobre estimaciones de balance de masa. Sin embargo, este estudio sobre Milpillas es el primer trabajo realizado con detalle en la región, para el cual, conjuntamente con el principio geoquímico de conservación de la masa, se utilizaron los fundamentos planteados por Brimhall et al. (1985), y desarrollados después por Alpers y Brimhall (1989), Ague y Brimhall (1989), y Mote et al. (2001). Adicionalmente, esta reconstrucción se apoyó en una integración de datos del vacimiento completo conocido, y modelación de bloques 3D realizada con un software comercial llamado Datamine®. El entendimiento logrado con este estudio tiene implicaciones muy útiles para entender la evolución postmineral del yacimiento, y no sólo tiene aplicación directa en la exploración de las áreas circundantes a Milpillas, sino que también contribuye a reconstruir la historia geológica reciente del distrito Cananea Norte y de la región.

GEOLOGÍA REGIONAL

La región mineralizada de Milpillas se ubica sobre el cratón de Norteamérica y cerca de su borde suroeste. Este ha sido un margen continental activo a partir del Mesozoico, con una historia geológica compleja. La estratigrafía incluye rocas diversas de edades desde el Proterozoico al Reciente. En el distrito de Cananea aflora el basamento proterozoico constituido por el Granito Cananea, un granito anorogénico cuya edad es de $1,440 \pm 15$ Ma, fechado por U-Pb en circones (Anderson y Silver, 1973). La estructura subyacente en el basamento precámbrico está dominada por la orientación de dos lineamientos principales: la familia más antigua tiene una orientación NE 40° – 50° SW, y corresponde a las zonas de sutura resultado de la acreción entre los terrenos Mojave, Yavapai y Mazatzal, al ensamblarse el cratón proterozoico de esta porción de Norteamérica (Shaw et al., 2002); la otra familia de cizallas, el llamado Lineamiento Texas (Texas Lineament, Keith y Swan, 1996), es transversal al primero, más tardío, y tiene una orientación NW 60° – 70° SE. Estas zonas de debilidad en el basamento han sido reactivadas por las deformaciones más recientes y pueden haber ejercido un control estructural en el magmatismo Larámide y el emplazamiento de los depósitos tipo PC (Tosdal y Richards, 2001; Keith y Swan, 1996).

En Cananea, discordantemente sobre el Precámbrico, yace una secuencia sedimentaria deformada del Paleozoico que comprende dos ambientes de depósito: uno de plata-



Figura 1. Mapa de México mostrando las ubicaciones de Sonora (negro), la del yacimiento Milpillas y su posición respecto a la provincia *Basin and Range* (zona gris).

forma principalmente calcárea que abarca formaciones desde el Cámbrico al Misisípico, y otro de cuenca intracontinental calcáreo-arcilloso que corresponde al Grupo Naco del Carbonífero-Pérmico (Dickinson, 1989). Ambas unidades tienen alrededor de 1,000 m de espesor conjunto y se reconocen en la región por ser favorables para una mineralización tipo skarn (Meinert, 1982; Einaudi, 1982). Más arriba estratigráficamente y en discordancia erosional ocurren dos secuencias volcanoplutónicas que dominan la fisiografía: una es la secuencia del Jurásico Medio y Tardío, y la otra es la secuencia del evento magmático Larámide del Cretácico Tardío-Terciario temprano (Figura 2). Las secuencias de rocas volcánicas y plutónicas del Jurásico se reconocen ampliamente en el norte de México, y el sur y suroeste de Arizona. Se trata de secuencias volcániclásticas continentales e intrusivos calcialcalinos y alcalinos cuyas edades isotópicas, mediante TIMS U-Pb en circones, varían entre alrededor de 190 y 165 Ma para el sur de Arizona (Tosdal et al., 1989; Anderson et al., 2005). En la región de Cananea es notoria la ausencia de rocas del Grupo Bisbee del Cretácico Temprano, las cuales afloran extensivamente en las regiones vecinas (Dickinson y Lawton, 2001).

La secuencia característica volcánica y volcanosedimentaria del evento magmático Larámide es típica de un margen continental, debido a la serie litológica dominada por andesitas y su carácter geoquímico de tipo calcialcalino metaluminoso. Estas rocas afloran extensamente en el noreste de Sonora y porciones adyacentes del sureste de



Figura 2. Lineamiento Cananea, que incluye la franja mineralizada del noreste de Sonora: minas Milpillas, Mariquita, Cananea, Pilares y La Caridad, y los depósitos El Pilar, El Alacrán, La Florida y El Barrigón (Modificado de Hollister, 1978).

Arizona (montañas Patagonia, Santa Rita, y Canelo Hills, donde se conocen espesores superiores a 1,500 m y hasta cerca de 2,500 m, por ejemplo, Safford y Copper Creek, en Arizona (Drewes, 2001), y la región de Cananea y Nacozari, en Sonora (Figura 2), donde presentan edades isotópicas mediante ICPMS-MC U-Pb en circones, entre 75 y 54 Ma (Barra et al., 2005; Valencia et al., 2005). Las rocas plutónicas incluyen los grandes complejos de batolitos y los pórfidos a los que se asocia la mineralización tipo PC, los cuales en Cananea intrusionan rocas volcanosedimentarias cogenéticas de gran espesor (Valentine, 1936). La historia terciaria estuvo dominada por la fase de extensión regional Basin and Range que se manifestó en la corteza inferior y media por la formación de fallas dúctiles de bajo ángulo con metamorfismo dinámico y formación de milonitas, y, en la corteza superior por la formación de cuencas y sierras alargadas perpendiculares a la dirección máxima de extensión (Stewart, 1998). El fallamiento estuvo acompañado por basculamiento de bloques y por una sedimentación continental sintectónica principalmente conglomerática (Formación Báucarit), localmente con un volcanismo bimodal intercalado (McDowell *et al.*, 1997; González-León *et al.*, 2000). A partir del final del Mioceno, prosiguió el relleno clástico correspondiente al Grupo Sonora (Grijalva-Noriega y Roldán-Quintana, 1998) en las cuencas preexistentes.

GEOLOGÍA LOCAL

Las rocas huésped más relevantes para la mineralización diseminada tipo pórfido cuprífero, tanto en Milpillas como en Cananea son volcaniclásticas, e incluyen secuencias del evento magmático jurásico, y del evento Larámide (Figura 3). Estas secuencias están intrusionadas regionalmente por plutones laramídicos que también afectan a las rocas del Paleozoico y al basamento. En las sierras de la Elenita y del Cobre, aflora una secuencia volcaniclástica de alrededor de 1,800 m de espesor denominada Formación Elenita que incluye tobas y flujos, riolíticos y andesíticos, con areniscas intercaladas con una inclinación de 60° al NE-E (Valentine, 1936). Sobreyaciéndo a la Formación Elenita se ubica la Formación Henrietta que consiste de una secuencia volcaniclástica de edad probable Jurásico Tardío con alrededor de 1,700 m de espesor. Son tobas dacíticas a riolíticas calcialcalinas con potasio medio a alto, latitas y andesitas; las capas tienen una inclinación de 30° al NE-E. También aflora un *stock* sienítico denominado El Torre (~175 \pm 25 Ma, ⁴⁰Ar/³⁹Ar en hornblenda), que no afecta a las rocas volcánicas laramídicas, pero sí intrusiona a la Formación Elenita (Wodzicki, 2001).

Las rocas volcaniclásticas laramídicas afloran extensivamente en el distrito, y comprenden una secuencia de alrededor de 1,700 m de espesor denominada Formación Mesa (Valentine, 1936), que incluye además a la Diabasa Mariquita. Son rocas calcialcalinas de composición andesítica a riolítica con inclinación de 15° al NE-E, en un rango de edad de 75–69 Ma, (69.0 \pm 0.2 Ma, ⁴⁰Ar/³⁹Ar en biotita (Wodzicki, 1995), lo cual permite concluir que la Formación Mesa es parcialmente contemporánea tanto del grupo Cabullona, como de las rocas andesíticas que afloran entre Arizpe y Bacanuchi (González-León et al., 2000). Los depósitos son de intrarco continental y arco frontal a partir de centros eruptivos de larga duración, como lo evidencian las edades (Gray, F., 1997; datos no publicados, ⁴⁰Ar/³⁹Ar en biotita) y los espesores de estas secuencias volcanoplutónicas. La litología que aflora en Milpillas está dominada por rocas volcaniclásticas y pórfidos laramídicos. Los primeros incluyen tobas andesíticas, dacíticas, riolíticas y domos de la



Figura 3. Planta simplificada de la geología de superficie y zonas de alteración en Milpillas, mostrando la ubicación de la sección de la Figura 5. Los contornos tanto del cuerpo mineralizado como de los pórfidos están proyectados del subsuelo, ya que no afloran.

Formación Mesa, la cual está infrayacida discordantemente por tobas y flujos traquíticos y andesitas de la Formación Henrietta (Figura 3). El plutonismo Larámide, que incluye batolitos, stocks, pórfidos, diques máficos y domos, es un poco más jóven pero de la misma afinidad petrogenética que las rocas volcánicas. Entre los plutones del distrito Cananea-Milpillas destacan la Monzodiorita El Chivato $(69 \pm 1.0 \text{ Ma}, \text{U-Pb en circones}; \text{Anderson y Silver, 1977}),$ la Diorita Tinaja y la Granodiorita Cuitaca (64 ± 3 Ma, U-Pb en circones; Anderson y Silver, 1977). Los pórfidos monzoníticos y cuarzomonzoniticos mineralizados tienen edades un poco más jóvenes entre 63-58 Ma (Wodzicky, 2001, K-Ar en flogopita y Re-Os en molibdenita), la más antigua correspondiendo a Milpillas (Valencia et al., 2006, ICPMS-MCU-Pb en circones). Otros cuerpos intrusivos de menor tamaño son más jóvenes, como los diques Campana $(58.4 \pm 0.6 \text{ Ma}, \text{K-Ar en biotita}; \text{Carreón}, 2002)$, que afloran en casi todo el distrito pero no aparecen en Milpillas. Tanto en Cananea y Milpillas como en Nacozari existe una secuencia Larámide tardía (56-43 Ma), de tobas riolíticas y domos, la cual es posterior a la mineralización cuprífera principal (Gray, F., 1997; datos no publicados, 40Ar/39Ar en biotita, hornblenda, sanidino y roca total).

En cuanto a las estructuras presentes en el área de estudio, Milpillas se ubica en una zona de transferencia (acomodamiento) sobre la porción sur del semigraben Cuitaca Norte, cuyo desarrollo estructural en gran medida estuvo controlado por reactivación de fallas profundas preexistentes, según evidencias geofísicas (magnetometría y gravimetría) y análisis estructural regional. Este último ha permitido identificar cinco fases principales de deformación (Carreón, 2002). Las tres primeras son compresivas y las dos restantes extensionales. La primera fase compresiva posiblemente pertenece a la orogenia meso-cretácica y las otras dos son atribuidas a la orogenia Larámide. Las estructuras resultantes son los controles más importantes para el emplazamiento de los plutones que dieron origen a los pórfidos mineralizados. Las fases extensionales del Terciario medio y tardío son posteriores a la mineralización. En muchos distritos de Arizona dicha extensión causó un basculamiento considerable, desmembró y desplazó porciones de algunos depósitos porfídicos, tales como: Pima-Mission, Ajo Este, Sacatón-Santa Cruz, San Manuel- Kalamazoo (Wilkins y Heidrick, 1995). En contraste, el área del distrito Cananea que incluye Milpillas, presenta un grado menor de basculamiento (entre 10° y 12°), aun cuando la región fue afectada por una extensión similar a la observada en Arizona. Ésta provocó la formación de cuencas, y el desmembramiento, la separación y el destechamiento tectónico de los sistemas tipo PC (Carreón, 2002). Los efectos del fallamiento y desplazamiento de bloques causaron la rápida exposición de la mineralización al intemperismo, lo cual favoreció el desarrollo de los capotes lixiviados y cuerpos enriquecidos de cobre supergénico. La estructura subvacente dominante en Milpillas consiste de lineamientos antiguos con orientación NW-SE dominante, con reactivaciones recientes como las fallas Hammer y Stanton (Figura 3), y combinados con otros lineamientos NS más sutiles a los cuales se superponen otros más jóvenes de orientación NE-SW (*i.e.*, falla Milpillas Oeste), que representan las distintas fases extensionales mencionadas.

MINERALIZACIÓN Y ALTERACIÓN HIPOGÉNICA

La alteración-mineralización dominante en Milpillas es de origen supergénico y es pervasiva; está superpuesta a un patrón hipogénico anterior, el cual está pobremente preservado. Cada patrón posee distintas zonas con una mineralogía (mena, ganga y alteración) característica y una posición espacial relacionada a sus respectivas fuentes. El patrón hipogénico fue inicialmente de alteraciones potásica y propilítica, seguido por alteraciones hidrotermales filico-argílicas pervasivas. La zona potásica incluye biotitacuarzo-feldespato K±sulfuros y se ubica hacia el centro del sistema, y hacia la periferia se ubica la zona propilítica caracterizada por cuarzo-albita-clorita±calcita-epidota±pirita. Las alteraciones fílica y argílica son pervasivas e incluyen cuarzo-sericita-pirita la primera, y alunita-caolinita-sílice la segunda. Esta mineralogía constituye una ganga no-reactiva muy favorable para el enriquecimiento supergénico del cobre.

Este patrón hipogénico está evidenciado por la presencia de abundantes vetillas tempranas de cuarzo-feldespato K±sericita preservadas, y por los contenidos de sulfuros relictos encapsulados en cuarzo. La mineralización hipogénica es de baja ley (entre 0.1 y 0.15% Cu), y su mineralogía simple; el sulfuro más abundante es pirita, que varía entre alrededor de 3% hasta más de 10%, seguida por calcopirita que reemplaza biotita y plagioclasa y es el sulfuro primario de Cu más importante. La bornita, aunque en cantidad mucho menor, aparece hacia el centro del sistema y como intercrecimientos por exsolución en la calcopirita. La molibdenita es un constituyente menor que ocurre comúnmente en vetillas tardías con cuarzo, turmalina y muscovita. La covelita y la digenita aparecen en cantidades traza, al igual que la tenantita, la esfalerita y la galena. En las porciones superficiales ocurre una paragénesis freática tardía de enargita-alunita en cantidades muy pequeñas.

MINERALIZACIÓN Y ALTERACIÓN SUPERGÉNICA

La mineralogía supergénica en Milpillas domina tanto el zoneamiento vertical, como la distribución actual de la mineralización de cobre de interés económico. Las litologías observadas son en gran medida producto de alteración supergénica que se superpone a la alteración hipogénica (Figura 3). Los cuerpos de mineral se ubican a una profundidad entre los 150 y 700 m. Ocurren hacia la base de la zona oxidada de un extenso perfil intemperizado de alrededor de 150 m hasta más de 600 m de espesor, el cual a su vez está cubierto por una columna post-mineral de gravas recientes subhorizontales de 20 hasta unos 350 m de espesor. El perfil supergénico fue preservado en el semigraben Cuitaca Norte por sepultamiento sedimentario debajo de estas gravas, las cuales pertenecen al Grupo Sonora del Mioceno Tardío-Plioceno (Grijalva-Noriega y Roldán-Quintana, 1998).

El porcentaje total de sulfuros formadores de ácido (alrededor de 10% en volumen, principalmente pirita y calcopirita) contenido originalmente en el sistema mineralizado de Milpillas, al oxidarse, desarrollaron el capote lixiviado que dio lugar a la zona enriquecida con Cu subyacente. Desde la superficie hasta la transición entre la zona de enriquecimiento y los sulfuros hipogénicos, el perfil intemperizado comprende cuatro zonas principales: una zona de lixiviación y una zona de óxidos por arriba del nivel freático, una zona de enriquecimiento supergénico, y una zona hipogénica por debajo del nivel freático, con las correspondientes subzonas de mezcla sobre los contactos transicionales entre zonas (Figura 4). Esta configuración se reproduce con cada nuevo ciclo, lixiviándose los cuerpos superiores y redepositándose más abajo, con mayor espesor y más alta ley de Cu (Anderson, 1983). Cada zona supergénica se caracteriza por sus asociaciones mineralógicas de mena, ganga y alteración generalmente pervasivas en diversas escalas. Estas zonas ocurren superpuestas y modifican la paragénesis hipogénica original (mena, ganga y alteración). La mineralogía característica resultante en cada zona es muy distinta de la original, pero depende en gran medida de la composición global inicial (reactividad) de dichas zonas.

Zona de lixiviación. Esta zona y el 'sombrero' de hierro (gossan), son las porciones rocosas superficiales oxidadas y lixiviadas más intensamente modificadas en el perfil



Figura 4. Perfil de intemperismo de Milpillas. Las distintas zonas se caracterizan por su mena-ganga-alteración y contenido metálico. Se ilustra una columna de control para análisis de balance de masa y las abreviaciones son las mismas que se utilizan y explican en el texto. En o potencial de óxido reducción, ++: alto (positivo); +: moderado (positivo); -: bajo; =: negativo. pH o potencial de hidrógeno, =: muy bajo (ácido); ~: neutro; ~+: neutro o alcalino moderado. Entre paréntesis se indican los distintos minerales arcillosos. Adaptado y modificado de Anderson (1983) y Brimhall et al. (1985).



Figura 5. Sección transversal E-06 norte-sur de Milpillas que ilustra las concentraciones de óxidos de Cu, los cuerpos de sulfuros secundarios (calcosita), el capote o zona lixiviada, los sulfuros hipogénicos (zona de sulfuros), y la cubierta de gravas recientes (Qal). Nótese el espesor del capote lixiviado respecto al espesor de la zona de calcosita, y el control de las fallas (líneas punteadas color gris) sobre la geometría de los cuerpos. Las fallas están proyectadas de los barrenos y de superficie, y no se ilustran sus relaciones de corte porque no se conocen aún. Los números corresponden a los barrenos. Elevaciones en msnm.

de intemperismo de Milpillas (Figura 4). Los afloramientos lixiviados son escasos y la mayor parte del capote lixiviado ocurre sepultado debajo de gravas (Figura 5). Se trata de un capote hematítico-jarosítico típico, el cual, de acuerdo con Anderson (1983), representa la fuente de metales y de los fluidos, así como de generación de ácido (Eh alto positivo y pH muy bajo). Esta zona es casi completamente estéril, con una ley menor de 0.05 % Cu remanente, debido a varios ciclos de lixiviación, alcanzando profundidades normalmente entre 100 y 300 m debajo del substrato rocoso, y en casos extremos (en zonas de falla) hasta cerca de 500 m. En este capote lixiviado ocurren pequeñas bolsadas de óxidos de Cu y mineral mixto (Figura 4). La alteración supergénica consiste de montmorillonita, sericita y caolinita pervasivas, con zonas localizadas de silicificación y vetillas de alunita secundaria. Además presenta contenidos importantes de óxidos de Fe en forma de limonita típica con hematita (dominante), jarosita (abundante), y goethita (menor). Las estimaciones de los barrenos indican un contenido variable para los óxidos de Fe, desde alrededor de 1% hasta más de 15%, pero normalmente entre 3 y 8% en volumen.

Zona de óxidos. Se ubica hacia la porción más baja de la zona lixiviada en el perfil intemperizado (Figura 4). En esta zona las concentraciones de óxidos de Cu ocurren como cuerpos mantiformes y bolsadas ricas en Cu dispuestos subhorizontalmente (Figura 5). Además de las especies de óxidos se incluyen sulfuros hipogénicos residuales (sin reaccionar), constituyendo porciones mixtas. Ésta es una zona de acumulación cuyo ambiente es oxidante (Eh moderado positivo y pH moderado bajo), y cuando la ganga es reactiva se redeposita parte del cobre extraído de la región fuente. Como en Milpillas la ganga es no-reactiva, las especies de esta zona son residuales, en su mayoría formadas por oxidación in situ de cuerpos de calcosita preexistentes. Debido a que la calcosita no contiene suficiente azufre para movilizar todo su Cu, la oxidación de calcosita pura resulta en la fijación de la mitad del Cu como cuprita, tenorita o sulfatos de Cu (Titley y Marozas, 1995). La calcosita está reemplazada principalmente por brocantita mezclada con cantidades menores de malaquita, tenorita y cuprita. Dicha mezcla es evidencia de un traslape de ambientes en al menos tres ciclos sucesivos, en los que primero se reemplazó la calcosita por sulfatos (ambiente ácido), después se neutralizó a carbonatos (ambiente alcalino) y finalmente las soluciones supergénicas terminaron oxidando y destruyendo parcialmente los cuerpos de calcosita y sulfatos originales. La alteración supergénica consiste de sericita y caolinitaalunita pervasivas, con algo de silicificación. Las especies de minerales oxidados de Cu y óxidos de Fe (limonita), más comunes se muestran en la Tabla 1. Dichas especies son características de las zonas de oxidación y lixiviación de este y muchos otros depósitos tipo PC intemperizados, y también pueden encontrarse en concentraciones exóticas derivadas de estos depósitos. En el Apéndice A se describe el significado de los depósitos de Cu exótico.

Zona de enriquecimiento supergénico. La zona de sulfuros supergénicos o zona de calcosita se ubica hacia la base del perfil de intemperismo, y representa el ambiente reductor por debajo del paleo-nivel freático (Figura 4). En este ambiente, el Cu pierde su solubilidad y se redeposita sobre los sulfuros hipogénicos enriqueciéndolos por procesos de reemplazamiento del Fe contenido en ellos. Contrariamente al Cu, el Fe es soluble bajo estas condiciones de Eh bajo y pH bajo a neutro. El principal constituyente de esta zona es calcosita (djurleita), que predomina en las porciones superiores, y cantidades menores de covelita secundaria hacia la base. La covelita predomina donde el enriquecimiento es menor ya que los cocientes de Cu²⁺/HS⁻ son más bajos (Xu et al., 1999). Estas especies supergénicas resultan del reemplazamiento de sulfuros hipogénicos preexistentes principalmente calcopirita y en menor grado pirita, con enriquecimiento variable (Figura 6). La alteración supergénica consiste de caolinita-alunita pervasivas, con zonas discretas de silicificación y de sericitización. El modelo completo de alteración se ilustra en la Figura 7. Las muestras de menas enriquecidas estudiadas al microscopio indican que la calcopirita es el sulfuro hipogénico de Cu más común, y que la bornita es escasa. También ocurren otros sulfuros hipogénicos remanentes en cantidades traza, como covelita, digenita, enargita, cubanita y tetrahedrita. En la Tabla 2 se muestran los minerales comunes de la zona supergénica y algunas de sus características mineralógicas. La calcosita está depositada en cuerpos diseminados y en vetillas, con forma de horizontes subhorizontales, desde unas decenas hasta cientos de metros de extensión, con espesores variables relativamente delgados, desde alrededor de 10 metros hasta más de 100 metros (Figura 5). Los cuerpos ricos en Cu están parcialmente destruidos (lixiviados), por fluctuaciones regionales del nivel freático, formando bolsadas cuyos límites son zonas lixiviadas controladas por fallas y zonas de fracturamiento. El perfil supergénico de Milpillas presenta más de tres ciclos de enriquecimiento repetidos, los cuales ocurren ya sea por un ajuste local en el nivel freático, o por un levantamiento regional. Cuando esto ocurrió, los límites de las zonas del perfil de intemperismo se ajustaron gradualmente a las nuevas condiciones, al igual que su mineralogía de mena-alteración, redistribuyendo los metales y provocando traslapes en las asociaciones mineralógicas

Tabla 1. Especies minerales de Cu y Fe comunes en la zona de oxidación y capote lixiviado de Milpillas y otros depósitos similares.

Especie mineral	Composición	~ pH	Características
Óxidos "verdes" de Cu			
antlerita	$Cu_3SO_4(OH)_4$	< 5	59.7% Cu
azurita	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$		Azul, 55% Cu
atacamita ⁺ (~exótico)	Cu ₂ Cl(OH) ₃		Paratacamita y botallaquita
brocantita	CuSO ₄ (OH) ₆	5-6	56% Cu; oxidación de calcosita
calcantita	Cu_3SO_4 ·5H ₂ O	< 4	35% Cu; soluble en H ₂ O
crisocola* (~exótico)	Cu(Fe,Mn)Ox-SiO ₃ ·H ₂ O		Contenido de ~20 - 40% Cu
calcosiderita	CuFe ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ ·4H ₂ O		Del grupo de la turquesa
malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_2$	6-8	57.3% Cu
seudomalaquita	$Cu_5(PO_4)_2(OH)_4$		Similar a la libetenita
turquesa ⁺ (~exótico)	$CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8\cdot 4H_2O$		5.5–7.8% Cu y 28–35% P ₂ O ₃
Óxidos "rojos" de Cu			
cuprita	Cu ₂ O	4-12	88.8% Cu; oxidación de cocosita
cobre nativo	Cu0	4-12	Del grupo de la cuprita
delafosita	CuFeO ₂		
limonita pitch (Cu-Pitch)	H(Fe,Cu)O ₂		Beer bottle oxide; oxidación de calcopirita
Óxidos "negros" de Cu			
melaconita* (Cu-wad)	Mezcla (crisocola + tenorita)		Puede ser exótico
neotocita*	CuMnFeSiO ₂		Tenorita + paramelaconita + FeOx + MnOx; < 21% Cu
Cu-wad* (~ exótico)	hidróxidos de Mn y CuO		25-48% Mn; (criptomelano + birnessita)
paramelaconita	Cu ₄ O ₃		Familia de cuprita y tenorita
tenorita	CuO	8-12	79.9% Cu; oxidación de calcosita y cuprita
Óxidos de hierro			
alunita	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	< 4	Mezcla común con jarosita
borgstromita	$(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	< 2.2	Del grupo de la jarosita
copiapita ⁺ (raro)	Fe ₅ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·2H ₂ O		Con 17H ₂ O es soluble en agua
escorodita	Fe ⁺³ AsO ₄ ·2H ₂ O		Similar a chenevixita
jarosita	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	< 2.2	Oxidación de pirita y silicatos de K
goethita	α-FeOOH ó HFeO ₂	3-6	Limonita por oxidación de jarosita o cualquier óxido o silicato de Fe
lepidocrosita (~ exótico)	FeO(OH)	3-6	En suelos; del grupo de la goethita
hematita (viva ó 'liberada') Fe ₂ O ₃ (igual a martita y especularita)			Limonita viva, cuando es derivada de calcosita
hematita ⁺ (~exótico)	Fe ₂ O ₃ (maghemita)		Fuente diversa; estable en suelos lateríticos a partir de goethita

*: mineraloides (mezclas); +: mineral de aridez extrema. Características mineralógicas a partir de Anderson (1983); Thornber (1985); Guilbert y Park (1986); Münchmeyer (1996); Chávez (2000).



Figura 6. Fotomicrografías de mena de la zona de enriquecimiento de Milpillas en microscopio electrónico de barrido (SEM), mostrando distintos grados de reemplazamiento de pirita por calcosita. a: El cristal de pirita está reemplazado en su periferia por calcosita; el grado de reemplazamiento es inferior a 10%. b: La pirita está reemplazada en un grado superior al 60% por calcosita; nótense los remanentes de pirita encapsulados en calcosita (arriba) y remanentes de galena (derecha). Imágenes obtenidas en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDT) de Peñoles en el año 2001.

características. Los efectos netos son un perfil mayor de intemperismo (alrededor de 700 m), produciendo incrementos tanto en el contenido de Cu, como en el espesor de las zonas de enriquecimiento sucesivo, es decir el espesor de la columna lixiviada respecto al espesor de la zona de calcosita. Los parámetros de medición se denominan taza o ritmo de enriquecimiento en el primer caso, y proporción de enriquecimiento en el segundo.

Sulfuros hipogénicos y zonas mixtas. La base del enriquecimiento es el límite inferior del ambiente supergénico y es una superficie irregular debajo de la cual predominan los sulfuros primarios y los minerales de alteración hipogénicos. Esta zona se denomina zona primaria (*protore*) o zona hipogénica. Las zonas de mezcla (mixtas) son comunes en



Figura 7. Sección idealizada del perfil intemperizado de Milpillas, mostrando las paragénesis de alteración para los ambientes supergénico e hipogénico. En el capote lixiviado y la zona de oxidación, las alteraciones hipogénicas (porción inferior) están superpuestas y obliteradas por las paragénesis supergénicas (porción superior). Las distintas flechas indican el flujo principal de las soluciones ácidas. Adaptada y modificada de Gilmour (1995).

Noguez-Alcántara et al.

Mineral y composición	Estabilidad térmica máx/min (°C)	Estructura cristalina	Características	
Calcosita Cu ₂ S	103/x	Monoclínica; se invierte a forma hexagonal	Supergénica, comúnmente es blanda y pulverulenta, negra, untuosa al tacto, se denomina calcosita sooty (ceniza). No siempre es ceniza, puede también ser masiva y megascópicamente indiferenciable de la calcosita hipogénica. Color gris oscuro medio al microscopio.	
	~435/103	Hexagonal; se invierte a forma cúbica	Hipogénica, cristalina gris masiva, llamada calcosita steely (acerada). Bajo el microscopio es de tamaño de grano más grueso que la supergénica y muestra fracciones de exsolución de bornita y digenita en superficie pulida.	
	1129/~435	Cúbica; solución sólida completa con digenita Cu_9S_5 $$		
	500/x	Tetragonal; es estable sólo a > 1 kbar		
Djulerita Cu _{1.96} S	93/x	Ortoclínica	Supergénica, llamada 'calcosita gris oscuro' por su color al microscopio	
Digenita Cu _{1.80} S ó Cu ₉ S ₅	83/x	Cúbica; es estabilizada por Fe (?)	Supergénica, llamada también 'calcosita blanquecina gris medio' por su color al microscopio	
	1129/83	Cúbica; solución sólida completa con calcosita	Hipogénica	
Anilita Cu _{1.75} S ó Cu ₇ S ₅	70/x	Ortoclínica	Supergénica, llamada 'calcosita gris azuloso' por su color metálico al microscopio.	
Covelita (blaubleibender) $Cu_{1+x}S$	157/x	Hexagonal; estable	Supergénica, color azul índigo oscuro, submetálica	
Covelita CuS	507/x	Hexagonal	Hipogénica	
Covelita CuS ₂	550/x	Cúbica	Sintética de alta presión, seudocúbica (?)	

Tabla 2. Principales minerales del sistema Cu-S en Milpillas, con sus equivalentes supergénicos.

*Los datos de las fases y los datos termoquímicos tomados de Craig y Scott, 1974; Guilbert y Park, 1986; y Enders, 2000.

perfiles supergénicos con desarrollo cíclico y/o considerable desarrollo vertical. En Milpillas ocurren ambas condiciones y por eso son comunes distintas zonas de mezcla sobre los límites de las zonas principales, ya sea entre minerales oxidados de diferentes tipos (Tabla 1), o bien entre minerales oxidados y calcosita, o entre los distintos minerales oxidados y los sulfuros hipogénicos (sulfuros colgados o perched sulfides), y entre los sulfuros supergénicos y los sulfuros hipogénicos. Sus límites son irregulares y transicionales a causa de las variaciones físico-químicas cambiantes (Eh y pH) entre los distintos medios. (Figura 4). Las zonas de mezcla normalmente ocurren en volúmenes comparativamente poco importantes, respecto a las zonas principales. La transición entre la zona de oxidación y los sulfuros secundarios (techo de la zona de calcosita), es un ambiente favorable para la formación de cobre nativo mezclado con cuprita ± delafosita (óxidos rojos de Cu). Esta zona se caracteriza por combinaciones de estos óxidos con tenorita ± neotocita (óxidos negros de Cu), en conjunto con proporciones variables principalmente de sulfatos como brocantita o

antlerita, y malaquita (óxidos verdes de Cu) que reemplazan *in situ* a la calcosita y en ocasiones a la cuprita. Los óxidos y minerales oxidados de Cu suelen contener remanentes de calcosita que a su vez contiene centros remanentes de pirita y otros sulfuros hipogénicos.

ESTUDIO DE BALANCE DE MASA QUÍMICO

El procedimiento de modelado por balance de masa se basa en el principio geoquímico fundamental de conservación de la masa de los elementos químicos, el cual aplica en la redistribución de metales en sistemas mineralizados tipo PC, cuya disposición original es afectada y modificada por los procesos químicos naturales. En este caso se aplicó al perfil vertical de intemperismo de Milpillas. Esta evaluación permitió ubicar las zonas fuente (de pérdida de cobre o flujo negativo) y trazar los trayectos de las soluciones supergénicas. Esto último sirvió para definir los sitios principales de precipitación y acumulación (*i.e.*, las zonas reactivas de fijación del Cu). También permitió encontrar los posibles canales de fuga de soluciones hacia fuera del sistema mineralizado y los sitios favorables para concentraciones exóticas de cobre en las áreas cercanas. Según Brimhall *et al.* (1985), la función más simple que refleja las relaciones entre los cambios de masa y la concentración metálica en las distintas zonas de un perfil de intemperismo, sin considerar la densidad, se expresa como sigue: $b = p + LT^0/B$ (p-l); pero considerando la densidad, la ecuación general de balance de masa queda: B ($b\rho_b - p\rho_p$) = LT ($p\rho_p - l\rho_l$) + FLUJO. Las principales variables que se encuentran en esta expresión y otras relacionadas, se ilustran en la Figura 4 y son:

- b = Ley promedio de Cu (% peso) del horizonte enriquecido (sulfuros y óxidos)*.
- p = Ley promedio de Cu (% peso) original del *protore* o protomena*.
- 1 = Ley promedio de Cu (% peso) de la zona lixiviada* o Lix.
- LT⁰ = Altura total (espesor calculado) de columna de la zona lixiviada, asumiendo un sistema cerrado (*i.e.*, sin flujo lateral).
- B = Espesor del manto enriquecido*.
- LT⁰/B = Relación o cociente que expresa el ritmo de enriquecimiento, el cual en condiciones geológicas propicias tiende a mantenerse constante, indicando que la profundización de la zona de oxidación ocurre simultáneamente al aumento de espesor en el manto de enriquecimiento supergénico al descender el nivel freático.
- $\rho_b = Densidad global promedio del manto enriquecido (en gr/cm³)*.$
- $\rho_p = Densidad global promedio de la zona$ *protore*(en gr/cm³)*.
- ρ_1 = Densidad global promedio de la zona lixiviada (en gr/cm³)*.
- LT = Espesor o altura total de la zona del capote lixiviado,incluyendo L + LE, en un sistema abierto.
- LE = Espesor o altura de columna erosionada.
- L = Espesor o altura preservada de la zona lixiviada*.
- SLT⁰ = Superficie topográfica construida de alturas calculadas de columna LT⁰, más la elevación de la cima del manto (ETB).
- SLT = Superficie topográfica construida de alturas interpretadas de columna LT, más la elevación de la cima del manto (ETB), es decir L + LE, este último estimado con criterios geológicos (limonitas, arcillas y sulfuros relictos).
- ETB = Elevación de cima del horizonte enriquecido*.
- EBB = Elevación de base del horizonte enriquecido*.
- EBG = Elevación en la base de las gravas (o cima del substrato rocoso)*.
- W = posición del nivel freático actual*.

Nota: Los datos marcados con (*) son conocidos en Milpillas, principalmente a partir de barrenos.

Para realizar el ejercicio de modelado en Milpillas fue necesario conjuntar todos los parámetros arriba anotados. Éstos se obtuvieron a partir de la base de datos general del proyecto, la cual consiste principalmente de información de la barrenación existente predominantemente de diamante. Dentro del área a evaluar se consideraron 202 barrenos, con un total de 110,385.56 m perforados, que incluyen los antepozos de circulación inversa (CI), hasta alcanzar el horizonte rocoso y después de ahí la profundización continuó con broca de diamante (BDD). El espaciamiento medio de la barrenación es generalmente de 40 a 70 m., aunque en algunas áreas existen barrenos separados más de 130 m. Para la selección del área de interés a modelar se consideró un polígono que circunscribe los cuerpos (Figura 8), e incluye todos los barrenos existentes con mineralización supergénica significativa, la cual está limitada aproximadamente por la curva de valor cero del factor metálico (espesor × ley de Cu). Para simplificar el manejo de ubicación X-Y de los barrenos se aplicó un recorte ad hoc a cada una de las coordenadas de brocales y puntos espaciales de desviaciones a lo largo de cada barreno, así como de los vértices del polígono que encierra el área mineralizada (Figura 8), cubriendo las secciones W15 a la E18 y de la N07 a la N35. Las dimensiones del modelo elegido fueron: eje X = 1,700m, eje Y = 1,450 m y eje Z = 900 m.

Los estudios de modelado por balance de masa químico de primer orden realizados en Milpillas buscaron resolver cuatro aspectos principales: 1) Confirmar si el sistema está completo, como sugieren los estudios geoquímicos y de sulfuros relictos realizados. En caso contrario, si éste se conoce sólo parcialmente y puede haber segmentos del sistema hipogénico desplazados por fallas que permanecen aún sin descubrir, como han sugerido algunos autores (Carreón, 2002); 2) determinar la altura original de columna mineralizada hipogénica (LT), antes de que ésta fuera afectada por lixiviación y enriquecimiento, dato con el cual fue posible reconstruir la geometría de la superficie original del techo de sulfuros (SLT) sobre la zona modelada; 3) evaluar la cantidad de columna mineralizada erosionada (LE), al comparar la altura de la superficie original reconstruida con la altura de columna lixiviada aún preservada (L) en distintas partes del yacimiento. Con esta información fue posible inferir ritmos de erosión y apoyar la reconstrucción de los distintos ciclos supergénicos asociados a la tectónica extensional del Terciario medio y tardío en la región; 4) Predecir posibles casos de migración lateral (o vertical) significativa de fluidos supergénicos con Cu y anticipar la posible formación de concentraciones exóticas importantes en espacios cercanos a los horizontes conocidos. En el Apéndice B se detalla el procedimiento utilizado para realizar el modelado de balance de masa de primer orden.

Resultados

Para este estudio de Milpillas, los volúmenes referidos en los párrafos anteriores y sus atributos se calcularon e integraron a partir del modelado combinado de las Fases I



Figura 8. Planta indicando área barrenada y límites de los cuerpos mineralizados en Milpillas (línea puntada, lados norte y este). La línea punteada, lados noreste y noroeste, indica el límite del área del modelo de bloques para análisis de balance de masa, la cual ha sido rotada 50° respecto al eje X.

y II como se explica en el Apéndice B, tanto para las áreas fuente (flujo negativo) como de las áreas de acumulación (flujo positivo) o no flujo. Estos volúmenes resultaron de las siguientes magnitudes: 1) Contenido de Cu positivo o en zonas de acumulación: 302,239 toneladas; 2) contenido de Cu negativo (flujo), en áreas fuente: 575,403 toneladas. Estos contenidos representan sólo una parte del sistema, y corresponden a aquellos sectores que han sufrido movilización de Cu, sea esta fijación (+) o pérdida (-), (Figura B2 en el Apéndice B). En la planta de la Figura 9 se ilustra la ubicación más probable de las zonas de acumulación y las zonas fuente, así como las direcciones de flujo más probables de los fluidos supergénicos que redistribuyeron la masa en el último ciclo ocurrido. También se interpretan e ilustran las posibles trayectorias de fuga de fluidos fuera del sistema.

El balance de masa de las zonas fuente y de acumulación en Milpillas resultó negativo en 273,163 toneladas de Cu. Esto significa que, según el modelo, hubo una pérdida de Cu del sistema de una magnitud considerable. Esta pérdida de Cu es evidencia de que, durante sus múltiples ciclos de oxidación y enriquecimiento, el sistema no se comportó siempre como un sistema cerrado. El balance negativo, con mucha probabilidad, indica que el sistema permaneció abierto intermitentemente, en o después de la madurez de cada ciclo cuando la alteración supergénica pervasiva bloquea (al menos parcialmente) el flujo del Cu hacia abajo del nivel freático.

DISCUSIÓN

La disposición de las zonas de hematita en el capote lixiviado y la geometría de los cuerpos de calcosita y óxidos de Cu actuales en Milpillas, indican al menos cuatro posibles ciclos intermitentes de lixiviación y enriquecimiento supergénico. La duración de estos ciclos estuvo limitada por varios cambios de estilo en la tectónica extensiva: *e.g., me*- tamorphic core complex (dúctil), Basin and Range (frágil), volcanismo y sedimentación asociados que interrumpieron los procesos de intemperismo de modo intermitente. Las estructuras Basin and Range ejercieron algún control sobre la redistribución del cobre durante cada ciclo. El último ciclo es el que pudo haber tenido el mayor gradiente geohidrológico y es el responsable de la destrucción parcial de los horizontes mineralizados previamente formados, y de fuga de soluciones cupríferas supergénicas. Éste fue un ciclo reciente, parcial e incompleto, interrumpido por hundimiento y sepultamiento subsecuente al formarse la estructura del semigraben Cuitaca.

La evidencia mineralógica, geoquímica y de alteraciones en el zoneamiento hipogénico del sistema mineralizado en Milpillas indica que el sistema pudiera estar completo, ya que no se encontró evidencia clara de interrupciones bruscas en la geometría zonal que indiquen que algún segmento importante pudo desplazarse por falla. Sin embargo, la reconstrucción de la geometría en 3D de la zona mineralizada original realizada en este estudio de balance



Figura 9. Configuración topográfica del contacto aluvión-roca (curvas gris claro) para la zona modelada por balance de masa. □ columnas de zonas fuente con la mayor aportación de Cu. ▲ columnas de zonas de fijación o mayor acumulación de Cu. ○ columnas de zonas donde hubo una redistribución mínima de Cu. Las flechas señalan las posibles trayectorias de redistribución o de fuga de soluciones. La orientación y ubicación de las distintas zonas demuestran el control estructural en la redistribución del Cu. Las zonas de mínimo cambio son de baja capacidad de fijación y/o generación de ácido.

de masa (Figura B3b en el Apéndice B), sugiere que es posible que una porción significativa en el sector sureste del yacimiento esté desplazada y aún se ignore su ubicación. Los límites de la zona mineralizada en esta porción sureste son muy rectilíneos y abruptos, coincidiendo además con la ubicación de la traza de la falla Milpillas Oeste. Con esta evidencia queda abierta la posibilidad de un desplazamiento de parte del sistema mineralizado, la cual fue analizada en la tesis de Carreón (2002).

Este estudio también demuestra que el perfil de intemperismo de Milpillas no siempre se comportó como un sistema cerrado y que sí hubo fuga significativa de Cu. La magnitud estimada para la columna vertical mineralizada, reconstruida para el sistema original, es de un promedio de 1,100 m por arriba del techo actual del manto enriquecido. Considerando que en el capote lixiviado actual están preservados alrededor de 350 m, significa que se ha erosionado una columna de al menos 750 m de altura, la cual contribuyó con sus contenidos de Cu al sistema supergénico. Con un modelado de SLT menos conservador que el realizado en este caso, la cantidad de Cu que se fugó del sistema estudiado podría resultar mayor que las cerca de 270,000 toneladas anotadas antes, por lo que esta cifra representa un mínimo.

En un estudio previo de balance de masa efectuado para Cananea, Virtue (1996), reporta solamente dos ciclos principales de enriquecimiento que dieron como resultado una ley enriquecida promedio de $\sim 0.7\%$ Cu en ese yacimiento. Además estimó que previamente a la exposición del techo de la zona mineralizada hipogénica al intemperismo, se tuvo que erosionar una columna vertical de roca estéril entre 1.0 y 2.0 km. También calculó que una columna original mineralizada de 400 m de altura fue lixiviada, de los cuales 300 m ya fueron erosionados y sólo 100 m están preservados. El resultado de su estudio indica que el cobre que se fugó del sistema es insignificante (<1% Cu movilizado por el intemperismo). Por otro lado, en un estudio previo para Mariquita, Woodburne (2000) indica también dos ciclos de enriquecimiento y sugiere que la zona supergénica actual de Cu pertenece al segundo ciclo, el cual fue incompleto y dio como resultado una ley enriquecida promedio de ~0.4% Cu para el yacimiento. Esta zona pudiera correlacionarse con el último ciclo (parcial) en la zona más profunda de Milpillas, con una ley similar. Claramente, los niveles de preservación y erosión son distintos en los tres yacimientos.

La debilidad principal de los estudios de balance de masa es que se basan en premisas que son burdamente representativas de la realidad de los yacimientos. La principal limitación es que se asume uniformidad vertical en la ley hipogénica, y pocos yacimientos se aproximan a esa configuración, siendo Milpillas un buen ejemplo. La premisa inicial de un sistema cerrado también representa un factor de incertidumbre. Sin embargo, los resultados globales, obtenidos apropiadamente, representan hasta ahora las mejores aproximaciones posibles para determinar los parámetros de interés (alturas de columna y volúmenes de Cu removilizado). Una limitación importante en este estudio es que el balance de masa resultante en Milpillas se calculó a partir del Cu retenido en el horizonte supergénico actual, asumiendo que está completo, cuando en realidad está parcialmente destruido; i.e., está lixiviado en más de 15% de su volumen original, lo cual representa al menos unas 150,000 toneladas de Cu adicionales a lo considerado. Esta masa perdida pudiera agregarse a las alrededor de 270,000 toneladas de Cu perdido calculadas antes. También permite suponer que el Cu fugado del sistema, en caso de haber sido retenido en alguna concentración exótica, agregaría al tamaño potencial de los posibles blancos, e incrementar el interés por explorarlos. En adición, el balance realizado no considera la porción de Cu supergénico del quasi-protore que fue compensada (descontada) de las leves del protore, para hacer a este último representativo de la ley de Cu original. Dicha compensación fue realizada siguiendo las reglas del balance de masa químico. Aunque dicha porción representa una cantidad poco importante de Cu, de cualquier modo implica que este estudio es un balance conservador y refuerza la idea de una cifra mínima.

CONCLUSIONES

El estudio realizado permitió reconstruir y visualizar la probable geometría original del techo del sistema mineralizado antes de la erosión y el enriquecimiento supergénico, para evaluar si el actual sistema mineralizado está completo o incompleto. También fue posible reconstruir la altura de la columna mineralizada original, total y erosionada, lo cual hizo posible tanto la citada evaluación, como la determinación de fugas significativas de Cu ocurridas en el sistema. Una comparación directa entre los resultados de los estudios de balance de Milpillas con los previamente efectuados en Mariquita y en Cananea no es representativa, debido a las diferencias en nivel de erosión y a su distinta ubicación respecto a la cuenca extensional Cuitaca y al batolito generador de los pórfidos.

Respecto a la formación de concentraciones exóticas de Cu en la vecindad de Milpillas, los resultados del modelado indican que existieron las condiciones propicias (fuga de soluciones y gradiente), por lo que la probabilidad es favorable. Sin embargo, la formación de concentraciones exóticas de ese metal depende también de otros factores, como sitios propicios y condiciones de acumulación (incluyendo estabilidad) coincidiendo con el aporte por fuga de fluidos mineralizados. Según la evidencia observada en el capote lixiviado preservado, es muy posible que la fuga de soluciones supergénicas haya ocurrido también en varias fases, siendo la principal quizá la última, previa al sepultamiento. La relativa inestabilidad que este factor cíclico está indicando, implica que al menos alguna parte de los fluidos pudo haberse dispersado y no necesariamente contribuyó a formar parte de las concentraciones referidas. En resumen, con los resultados de este estudio aún es posible especular

sobre dos temas: uno es que una porción significativa del sistema pudo haber sido desplazada y aún no se conoce hacia donde, lo cual justifica su exploración. El otro es que el área vecina circundante a Milpillas podría contener alguna concentración de Cu exótico de importancia (más de 270,000 toneladas de Cu). Sin embargo, ninguna de estas dos posibilidades por sí mismas representa un blanco de alto interés para la exploración, pero sí para una operación ya establecida. Las limitantes de este estudio son que no proporciona evidencia ni de la dirección del desplazamiento por falla, ni de que todo el Cu que se fugó haya sido canalizado por un solo paleodrenaje y concentrado en un solo lugar (Figura 9).

AGRADECIMIENTOS

El tema de este artículo es parte de los trabajos de investigación del posgrado realizados por el primer autor y formará parte de su tesis doctoral. Agradecemos al Dr. Carlos González León sus valiosas observaciones al manuscrito. La mayor parte de la información utilizada fue obtenida de la base de datos del proyecto Milpillas, razón por la cual agradecemos el importante apoyo de Servicios Industriales Peñoles S.A. de C.V. que nos permitió el uso de dicha información. El procesado de datos del modelo de bloques en Datamine, contó con la apreciable colaboración del Ing. Martín Casillas V. a quién también le manifestamos nuestro agradecimiento. Finalmente expresamos nuestro reconocimiento y aprecio a los Dres. Víctor Maksaev y Víctor Valencia, quienes revisaron minuciosamente el artículo, por sus atinadas sugerencias que nos permitieron mejorar el contenido del manuscrito.

APÉNDICE A. SIGNIFICADO DE LOS DEPÓSITOS DE COBRE EXÓTICO

Los depósitos de Cu exótico (transportado) son concentraciones de minerales de este metal en forma de óxidos, y mezclas de éstos con FeO_x, MnO_x, SiO₂, Na, SO₄, P, Cl, y U. Unos 6 a 8 km al sur de la mina de Cananea se descubrió recientemente mineralización significativa de Cu exótico. El depósito El Pilar, ubicado a unos 40 km al noroeste de Cananea (Figura 2), es una concentración importante de Cu derivada de mineralización exótica, proveniente de un depósito adyacente ya erosionado. También hay concentraciones predominantemente de hierro de origen similar conocidos como ferricretas o seudogossans. Ambos son producto de la migración lateral y escape de fluidos supergénicos que se originan de manera simultánea con los procesos de oxidación y enriquecimiento que afectan a los depósitos de PC. Las soluciones ácidas (Eh positivo y pH bajo), conteniendo Cu se escapan, y pueden migrar lateralmente hasta 6 a 8 km de la fuente (Münchmeyer, 1996; Mote et al., 2001), siguiendo el gradiente del agua subterránea dentro de la zona de oxidación y sobre la interfase con el nivel freático. Cada especie mineralógica exótica (Tabla 1) alcanza su neutralización y se deposita bajo las condiciones fisicoquímicas propicias. El flujo de fluidos que escapan de los sistemas de PC sujetos a lixiviación se canaliza hacia el paleodrenaje circundante, sobre los contactos entre el aluvión y el substrato rocoso. Los márgenes de ambos medios son los sitios propicios para la redepositación de Cu, produciendo mineralización continua exótica de minerales oxidados (Münchmeyer, 1996).

APÉNDICE B. PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO DEL BALANCE DE MASA

Modelado de primer orden

El modelo numérico del balance de masa de primer orden en sistemas supergénicos en su forma más simple se expresa en la ecuación siguiente: $LT^{0}(p\rho_{p} - l\rho_{l}) = B(b\rho_{b})$ - $p\rho_p$), donde el primer término (izquierda) es el volumen de Cu removido del capote lixiviado, y el segundo termino (derecha) es la cantidad de Cu agregado al horizonte enriquecido (Mote et al., 2001). Éste método se caracteriza porque en la reconstrucción del sistema hipogénico se utilizan proyecciones constantes hacia arriba de la ley de Cu del protore. Este análisis de balance de masa de primer orden consistió en realizar una estimación de la altura total de columna (LT), incluyendo el material erosionado (LE), como sigue: LT = L + LE (Figura 4). Las estimaciones se realizaron a partir tanto de las leyes y densidades del protore conocidas a profundidad (p), como de las leyes y densidades en el horizonte enriquecido. Estas últimas se redistribuyeron verticalmente de manera constante hacia arriba a través del capote lixiviado hasta agotar su contenido. En este caso se asumió que las características del perfil original de Milpillas fueron similares a las actuales medidas para el *protore*, donde éste todavía existe. Así se restauraron los parámetros del perfil completo en sus posibles condiciones antes de la lixiviación y el enriquecimiento. El modelado de primer orden consistió de dos fases como sigue:

Fase I. Estimación asumiendo un sistema cerrado (i.e., sin flujo lateral). Se buscó construir un modelo de leyes y densidades por celdas integradas a partir de columnas de control verticales (área de 50×50 m y longitud L + B). Las superficies DTM (configuraciones en estructura de malla o *wireframe* construidas en el software Datamine) utilizadas como límites de interpolación del modelo son cuatro: la topografía del terreno, el techo del sustrato rocoso (EBG), la base del capote lixiviado (ETB) y el techo de los sulfuros hipogénicos (EBB) (Figura 4). En este modelo, las leyes de Cu y densidades para cada celda de las columnas de control se estimaron interpolando los resultados de las muestras de los barrenos con ancho promedio de 2.0 m (o menor), dentro de cada dominio mineral, cuyo volumen fue definido por las estructuras de malla, construidos para los tres dominios minerales principales (i.e., LIX = lixiviado, SULS = sulfuros supergénicos y SULP = sulfuros hipogénicos). La ley de Cu se interpoló con base en el método Kriging ordinario en cada dominio por separado, y la densidad por el inverso de la distancia al cuadrado. Se utilizaron tres radios de búsqueda (i.e., proximal, medio y distal), los cuales fueron de 90×90×10 m el primero, 150×150×16 m el segundo y 210×210×23 m el tercero. El número mínimo de muestras fue de 2, 3 y 4 respectivamente, con máximo de 10 muestras en los tres casos. A partir de las estructuras en malla del Datamine, se generaron los modelos de bloques para cada tipo de dominio y roca, con celdas padres de 50×50×10 m. Estas celdas al integrarse verticalmente completaron un total de 844 columnas, de las cuales solo 799 presentaron suficientes datos para el cálculo de LT^o. Para obtener la superficie SLT^o se procedió como sigue: a) Se efectuó una configuración topográfica de la base del capote lixiviado (ETB) y otra del techo de los sulfuros hipogénicos (EBB), que sirven como fronteras o límites para el modelo de bloques; b) con esas fronteras se generaron por interpolación la ley de Cu hipogénico original, el PE (peso específico o densidad, ρ), y la UGM (dominio mineral); c) una vez interpolados los valores de Cu y PE para cada una de las unidades, se interpolaron los atributos de leyes de Cu (p, b, l), PE ($\rho_p \rho_b \rho_l$), UGM (SULP, SULS, LIX), para bloques con X, Y, Z de 50 m×50 m×10 m; d) se realizaron los cálculos de promedios por columnas de las densidades y leyes de Cu para los tres dominios minerales, así como el cálculo de anchos para B del horizonte supergénico, y L de la zona lixiviada; e) subsecuentemente, con las ecuaciones de balance de masa, se realizaron los cálculos para un sistema cerrado (flujo lateral = 0). Así se calculó un campo LTº para cada columna del modelo, es decir, se estimó la altura total de la zona lixiviada original, incluyendo la parte erosionada LE (Fase I); f) posteriormente con el apoyo de Datamine, se generó la superficie DTM (wireframe), denominada SLTº, o superficie topográfica configurada de las alturas calculadas de columna LTº más elevación de la cima del manto (ETB); g) finalmente se construyeron los perfiles geoquímicos balanceados de SLTº en juegos de secciones sistemáticas ortogonales (Figura B1).

Fase II. Estimación del flujo lateral de Cu y distribución. En la Fase II se buscó determinar la superficie original SLT, o superficie topográfica construida a partir de alturas interpretadas de columna LT, más la elevación de la cima del manto (ETB), es decir L + LE, este último dato estimado con criterios geológicos del capote lixiviado (*i.e.*, tipo de limonitas, arcillas, vetillas y sulfuros relictos). La superficie SLT representa el techo original de los sulfuros hipogénicos y pretende ser una aproximación más cercana a la verdadera que SLT⁰. Ésta última es en realidad un cálculo fiel de la distribución actual del Cu fijado en el horizonte enriquecido, y representa una redistribución vertical simple de este metal, utilizando la ley del *protore*. El procedimiento para obtener la superficie SLT es a partir de los perfiles que representan los siguientes cuatro horizontes: TOPO (topografía actual);



Figura B1. Modelado de primer orden Fase I. Sección N 27 con la curva SLT⁰ (sistema cerrado), que representa el techo original de los sulfuros hipogénicos. Nótese la zona de flujo negativo (área fuente) dentro de la columna lixiviada preservada. La interpretación de la curva por arriba de la superficie rocosa actual es sin flujo lateral, y sus irregularidades pueden ser causadas tanto por la fijación diferencial del Cu en la zona enriquecida, como por fuerte redistribución de este metal como resultado de ciclos supergénicos repetidos.

QAL (configuración del substrato rocoso con elevaciones EBG); B o Blanket (definido por ETB - EBB), y SLT^o. Utilizando en cada perfil la curva resultante de SLTº se realizó una interpretación del perfil SLT con criterios geológicos, buscando reconstruir la posible geometría del techo original de los sulfuros hipogénicos. La interpretación consideró tres factores: a) La posición de zonas de flujo negativo, tanto las conocidas en las porciones preservadas de la columna lixiviada (Figura B1), como otras interpretadas en zonas significativamente deprimidas o valles en la superficie SLT°; b) la posición de las zonas de alta fijación de Cu (no flujo). que están representadas por los picos mayores de SLT⁰, que en general coinciden con zonas dentro del horizonte enriquecido donde el reemplazamiento de sulfuros hipogénicos por calcosita es muy efectivo y completo, señalando condiciones de buena fijación de Cu (Figura B1); y c) consideraciones geológicas de la geometría del sistema hipogénico, la cual se interpretó con criterios como la posición del pórfido productivo y el zoneamiento reconstruido con intensidad de vetillas y halos de alteración hipogénica; en este último caso con apoyo en la distribución de limonitas y sulfuros relictos. Esta curva interpretada se dibujó en cada sección y se editó en tres dimensiones para generar la superficie faltante SLT (Figura B2).

Cálculo de volúmenes y balance de masa: contenidos de Cu

Al comparar las curvas de las dos superficies generadas SLTº y SLT se procede a identificar las áreas fuente (zonas de flujo negativo) y las áreas de acumulación (zonas de no flujo). Para calcular los volúmenes respectivos, previamente se definió un nuevo modelo de blogues, en este caso de 5,000 metros de altura (lo que se estimó suficiente para alcanzar el techo original del sistema mineralizado), partiendo de la misma base del modelo anterior (i.e., de interpolación de leyes y densidades) y extendiéndolo en la vertical. En este modelo se delimitaron y se separaron los volúmenes de ambas áreas y se cubicaron para cada columna los volúmenes respectivos bajo las superficies de referencia (i.e., SLTº y SLT). Después se procedió a calcular los volúmenes respectivos de Cu para cada una de las dos zonas así definidas. Tanto los volúmenes y tonelajes como los contenidos de Cu se calcularon utilizando los mismos



Figura B2. Modelado de primer orden Fase II. Sección N 27 con las curvas de las superficies SLT^o calculada (sin flujo lateral), y SLT interpretada con criterios geológicos. Las zonas fuente (flujo negativo) están representadas por las áreas bajo la curva SLT y limitadas por encima de los bajos de la curva SLT^o. Las zonas de acumulación son sectores del manto con alta fijación del Cu (flechas de color gris), redistribuido por fluidos canalizados estructuralmente.

promedios de ley de Cu (protore menos Lix) y densidades respectivas para cada columna, que fueron utilizados para el cálculo de LT⁰. Estos cálculos se realizaron para los volúmenes por arriba (negativos) y por debajo (positivos) de la superficie SLT⁰, dividida ésta por la superficie SLT (Figura B3). Estas superficies delimitaron las dos zonas de interés (i.e., fuente y acumulación) y circunscribieron los volúmenes en cuestión como sigue: 1) El volumen circunscrito debajo de la superficie SLT, y por encima de la superficie SLT^o corresponde a zonas fuente (flujo negativo); y 2) el volumen delimitado por encima de la superficie SLT y por debajo de la superficie SLT⁰, corresponde a zonas de acumulación o áreas de no flujo, donde la fijación del Cu a partir de los fluidos supergénicos fue eficiente y por lo general alta. Para obtener los contenidos de Cu respectivos se procedió como sigue: a) Se calculó el volumen de zonas de acumulación o positivo: $V(+) = A(LT^0 - LT)$, donde A es el área de columna de control 50×50 m; y b) se calculó el volumen de zonas fuente o negativo: $V(-) = A (LT - LT^{0})$. A partir de estos datos se derivaron los respectivos contenidos, los cuales fueron sumados algebráicamente o balanceados, con objeto de dilucidar si los movimientos de masa (Cu) ocurrieron sólo dentro del sistema (cerrado), o bien si hubo escape de fluidos y contenidos fuera del sistema (área de control del modelo), obteniendo dos resultados (uno positivo y otro negativo), como sigue: c) Contenido de Cu positivo o $Cu(+) = V(+) (\rho_p p - \rho_l l); y d)$ contenido de Cu negativo o $Cu(-) = V(-) \rho_p p - \rho_1 l$. Al balancear estos contenidos se pudo dilucidar que en este caso sí existió pérdida significativa de Cu (balance negativo), y significa que el área modelada no se comportó siempre como un sistema cerrado y que sí hubo fuga de soluciones.

Modelos 3D y secciones

En la preparación de los modelos y para presentar la información se construyeron los perfiles sistemáticos ortogonales cada 50 m, en los sentidos noreste y noroeste, según la cuadrícula mostrada en la Figura 8. Para cada uno de los perfiles se confeccionaron tres tipos de secciones como sigue: 1) Una sección que ilustra la curva de la superficie SLT^o (Fase I), con las zonas del perfil de intemperismo, incluyendo el manto supergénico (Figura B1); 2) en otra sección se muestra la curva de la superficie SLTº (Fase I) con la litología y las estructuras para determinar y mostrar relaciones y controles (sección geológica-estructural con SLTº no ilustrada). Ambas secciones sirvieron como base para la interpretación de la curva SLT de la Fase II subsiguiente; y 3) en la sección correspondiente a la Fase II (Figura B2), se ilustran las curvas de ambas superficies (i.e., SLTº y SLT), combinadas con el zoneamiento del perfil de intemperismo, incluyendo el horizonte enriquecido. Ambas superficies SLT^o y SLT se ilustran en forma tridimensional en los esquemas de la Figura B3. Las irregularidades que presenta la superficie SLT⁰, y que se reflejan también en la SLT, se deben a los cambios en la redistribución de los contenidos de Cu por la combinación de tres factores: a) Variaciones



Figura B3. Modelado de Primer Orden. a: Modelo isométrico Fase I, configuración topográfica 3D de la superficie SLT⁰ (sin flujo lateral), o techo original de los sulfuros hipogénicos; b: Modelo isométrico Fase II, configuración topográfica 3D de la superficie SLT, interpretada asumiendo pérdida de Cu por posible flujo lateral, con criterios principalmente geológicos. Ambas son superficies TDM (*wireframes*) generadas en Datamine.



Figura B4. Modelo tridimensional Fase II, combinando las dos superficies de la Figura B3. El volumen circunscrito debajo de la superficie SLT, y por encima de la superficie SLT⁰, corresponde a zonas fuente (flujo negativo); mientras que el volumen delimitado encima de la superficie SLT, y por debajo de la superficie SLT⁰, corresponde a zonas de acumulación o áreas de no flujo.

por contenido original de sulfuros hipogénicos y Cu en el horizonte enriquecido, y fijación diferencial de este metal a partir de los fluidos supergénicos; b) la redistribución del Cu como resultado de ciclos repetidos (al menos tres) de oxidación y enriquecimiento supergénico; y c) la destrucción parcial por lixiviación que presenta el horizonte enriquecido actual, la cual se estima en una pérdida de alrededor de 15% en volumen, o mayor del Cu contenido originalmente. Una combinación de las dos superficies arriba referidas se muestra en forma también tridimensional en el esquema de la Figura B4, de donde se obtienen los datos para construir los perfiles como el mostrado en la Figura B2.

REFERENCIAS

- Ague, J.J., Brimhall, G.H., 1989, Geochemical modeling of steady state fluid flow and chemical reaction during supergene enrichment of porphyry copper deposits: Economic Geology, 84, 506-528.
- Alpers, C.N., Brimhall, G.H., 1989, Paleohydrologic evolution and geochemical dynamics of cumulative supergene metal enrichment at La Escondida, Atacama Desert, Northern Chile: Economic Geology, 84, 229-255.

- Anderson, J.A., 1983, Characteristics of leached capping and techniques of appraisal, *en* Titley, S.R. (ed.), Advances in Geology of the Porphyry Copper Deposits: Southwestern North America: The University of Arizona Press, 275-295.
- Anderson, T.H., Silver, L.T., 1973, The Cananea granite: implications of its Precambrian age: Geological Society of America, Abstracts with Programs, 5, 534.
- Anderson, T.H., Silver, L.T., 1977, U-Pb isotope ages of granitic plutons near Cananea, Sonora: Economic Geology, 72, 827-836.
- Anderson, T.H., Rodríguez-Castañeda, J.L., Silver, L., 2005, Jurassic rocks in Sonora, Mexico: relations to the Mojave-Sonora megashear and its inferred northwestward extension, *en* Anderson, T.H., Nourse, J.A., McKee, J.W., Steiner, M.B. (eds.), The Mojave-Sonora Megashear hypothesis: Development, assessment, and alternatives: Geological Society of America, Special Paper, 393, 51-95.
- Barra, F., Ruiz, J., Valencia, V.A., Ochoa-Landin, L., Chesley, J.T., Zurcher, L., 2005, Laramide porphyry Cu-Mo mineralization in northern Mexico: Age constraints from Re-Os geochronology in molybdenite: Economic Geology, 100, 1605–1616
- Brimhall, G.H., Alpers, C.N., Cunningham, A.B., 1985, Analysis of supergene ore-forming processes and ground water solute transport using mass balance principles: Economic Geology, 80, 1227-1256.
- Carreón, P.N., 2002, Structure and Tectonic History of the Milpillas Porphyry Copper District, Sonora, Mexico: Utah, U.S.A., The University of Utah, tesis de maestría, 72 p.
- Chávez, W.X., Jr., 2000, Supergene oxidation of copper deposits: Zoning

and distribution of copper oxide minerals: Society of Economic Geologists, Newsletter, Abril 2000, 10-22.

- Craig, J.R., Scott, S.D., 1974, Sulfide phase equilibria, *en* Ribbe, P.H. (ed.), Sulfide Mineralogy: Mineralogical Society of America Short Course Notes, 1, 1-104.
- Dickinson, W.R., Lawton, T.F., 2001, Tectonic setting and sandstone petrofacies of the Bisbee Basin (USA - Mexico): Journal of South American Earth Sciences 14, 475-504.
- Dickinson, W.R., 1989, Tectonic setting of Arizona through geologic time, *en* Jenny, J.P., Reynolds, S.J. (eds.), Geologic Evolution of Arizona: Tucson, Az., Geological Society Digest, 17, 1-16.
- Drewes, H., 2001, Tectonic Map of Southern Arizona: A digital Database for the west part: United States Geological Survey, Series Map I-1109.
- Einaudi, M.T., 1982, Description of skarns associated with porphyry copper plutons, south-western North America, *en* Titley S.R. (ed.), Advances in Geology of the Porphyry Copper Deposits, South-western North America: The University of Arizona Press, 139-175.
- Enders, M.S., 2000, The Evolution of Supergene Enrichment in the Morenci Porphyry Copper Deposit, Greenly County, Arizona: Arizona, U.S.A., The University of Arizona, tesis doctoral, 234 p.
- Gilbert, J.M., Park Jr, C.F., 1986, The Geology of Ore Deposits: New York, W.H. Freeman, 985 p.
- Gilmour, P., 1995, A field guide to leached capping interpretation, *en* Pierce, F.W., Bolm, J.G. (eds.), Porphyry Copper Deposits of the American Cordillera: Arizona Geological Society Digest, 20, 169-179.
- González-León, C., McIntosh, W.C., Lozano-SantaCruz, R., Valencia-Moreno, M., Amaya-Martínez, R., and Rodríguez-Castañeda, J.L., 2000, Cretaceous and Tertiary sedimentary, magmatic, and tectonic evolution of north-central Sonora (Arizpe and Bacanuchi Quadrangles), northwest Mexico: Geological Society of America Bulletin, 112, 600-610.
- Grijalva-Noriega, F.J., Roldán-Quintana, J., 1998, An overview of the Cenozoic tectonic and magmatic evolution of Sonora, northwestern México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 15(2), 145-156.
- Hollister, V.F., 1978, Geology of the Porphyry Copper Deposits of the Western Hemisphere: New York, Society of Mining Engineers y American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 219 p.
- Keith, S.B., Swan, M.M., 1996, The great Laramide porphyry copper cluster of Arizona, Sonora, and New México: The tectonic setting, petrology and genesis of the world class metal cluster, *en* Coyner, A.R., Fahey, P.L. (eds.), Geology and Ore Deposits of the American Cordillera: Geological Society of Nevada, Symposium Proceedings, Reno/Sparks, Nevada, April 1995, 1667-1747.
- McDowell, F.W., Roldán-Quintana, J., Amaya-Martínez, R., 1997, Interrelationship of sedimentary and volcanic deposits associated with Tertiary extension in Sonora, Mexico: Geological Society of America Bulletin, 109(10), 1349-1360.
- Meinert, L.D., 1982, Skarn, manto, and breccia pipe formation in sedimentary rocks of the Cananea mining district, Sonora, México: Economic Geology, 77, 919-949.
- Mote, T.I., Brimhall, G.H., Tidy-Finch, E., Muller, G., Carrasco, P., 2001, Application of mass-balance modeling of sources, pathways, and sinks of supergene enrichment to exploration and discovery of the Quebrada Turquesa exotic copper orebody, El Salvador District, Chile: Economic Geology, 96, 367-386.
- Münchmeyer, C., 1996, Exotic Deposits Products of lateral migration of supergene solutions from porphyry copper deposits, *en* Camus, F., Sillitoe, R.H., Petersen, R. (eds.), Andean Copper Deposits: New Discoveries, Mineralization Styles and Metallogeny: Society of Economic Geologists, Special Publication, 5, 43-58.
- Shaw, C.A., Karlstrom, K.E., McCoy, A., Williams, M.L., Jercinovic, M.J., Dueker, K., 2002, Proterozoic Shear Zones in the Colorado Rocky Mountains: From Continental Assembly to Intracontinental Reactivation: Geological Society of America, Field Guide 3, 102–117.

- Stewart, J.H., 1998, Regional characteristics, tilt domains, and extensional history of the late Cenozoic Basin and Range province, western North America; Geological Society of America, Special Paper 323, p. 47-69.
- Titley, S.R., Marozas, D.C., 1995, Process and products of supergene copper enrichment, *en* Pierce, F.H., Bolm, J.G. (eds.), Porphyry Copper Deposits of the American Cordillera: Arizona Geological Society Digest, 20, 156-168.
- Thornber, M.R., 1985, Supergene alteration of sulphides, VII. Distribution of elements during the gossans-forming process: Chemical Geology, 53, 279-301.
- Tosdal, R.M., Haxel, G.B., Wrigth, J.E., 1989, Jurassic geology of the Sonoran Desert region, southern Arizona, southeastern California, and northernmost Sonora: Construction of a continental magmatic arc, *en* Jenny, J.P., Reynolds, S.J. (eds.) Geologic Evolution of Arizona: Arizona Geological Society Digest, 17, 397-434.
- Tosdal, R.M., Richards, J.P., 2001, Magmatic and structural controls on the development of porphyry Cu+Mo+Au deposits: Society of Economic Geologists, Reviews, 14, 157-181.
- Valencia, V.A., Ruiz, J., Barra, F., Geherls, G., Ducea M., Titley, S.R., Ochoa-Landin, L., 2005, U–Pb zircon and Re–Os molybdenite geochronology from La Caridad porphyry copper deposit: insights for the duration of magmatism and mineralization in the Nacozari District, Sonora, Mexico: Mineralium Deposita, 20(2), 175-191.
- Valencia, V.A., Noguez-Alcántara, B., Barra, F., Ruiz, J., Gehrels, G., Quintanar, F., Valencia-Moreno, M., 2006, Re-Os molybdenite and LA-ICPMS-MC U-Pb zircon geochronology for the Milpillas porphyry copper deposit: insights for the timing of mineralization in the Cananea District, Sonora, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 23(1), 39-53.
- Valentine, W.G., 1936, Geology of the Cananea Mountains, Sonora, México: Geological Society of America Bulletin, 47, 53-63.
- Virtue, T.L., 1996, Geology, Mineralogy, and Genesis of Supergene Enrichment at the Cananea Porphyry Copper Deposit, Sonora, México: Texas, U.S.A., The University of Texas en El Paso, tesis de maestría, 261 p.
- Wilkins, Jr., J., y Heidrick, T.L., 1995, Post Laramide Extension and rotation of Porphyry Copper Deposits, Southwestern United States, *en* Pierce F.W., Bolm, J.G. (eds.), Porphyry Copper Deposits of the American Cordillera: Arizona Geological Society Digest, 20, 156-168.
- Wodzicki, W.A., 1995, The Evolution of Laramide Igneous Rocks and Porphyry Copper Mineralization in the Cananea District, Sonora México: Arizona, U.S.A. The University of Arizona en Tucson, Tesis de doctorado, 181 p.
- Wodzicki, W.A., 2001, The Evolution of Magmatism and Mineralization in the Cananea District, Sonora, México: Society of Economic Geologists, Special Publication, 8, 243-263.
- Woodburne, K. L., 2000, Post-mineral structural controls on supergene enrichment at the Mariquita porphyry copper deposit, Sonora, México: Arizona, U.S.A., The University of Arizona, tesis de maestría, 61 p.
- Xu, T., Pruess, K., Brimhall, G., 1999, Oxidative weathering chemical migration under variably saturated conditions and supergene copper enrichment: Berkeley, California, U.S.A., Lawrence Berkeley National Laboratory, Report LBNL-43129.

Manuscrito recibido: Abril 27, 2007 Manuscrito corregido recibido: Septiembre 21, 2007

Manuscrito aceptado: Septiembre 28, 2007