# Mineralogía de skarn y fluidos asociados a los yacimientos de Cu-Zn-Ni-Co de La Esperanza, Sonora, México

# Efrén Pérez-Segura<sup>1,\*</sup> y Eduardo González-Partida<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Rosales y Boulevard Luis Encinas s/n, 83000 Hermosillo, Sonora, México. <sup>2</sup> Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Blvd. Juriquilla 3001, Querétaro, Qro., México. \*efrenpese@yahoo.com

#### RESUMEN

Los depósitos de La Esperanza contienen una paragénesis metálica con Cu-Zn-Ni-Co, singular en el contexto metalogenético del noroeste de México. La mineralización se encuentra relacionada con el contacto entre un pórfido de 89-90 Ma y rocas carbonatadas del Paleozoico tardío. El depósito es de tipo skarn y permite distinguir una etapa de mineralización prograda de granate y piroxeno cálcico y una fase retrogradante con calcita, epidota, cuarzo, clorita, feldespato y sulfuros. Los minerales metálicos son calcopirita, esfalerita, pirita, siegenita  $(Ni,Co)_3S_4$ , hematita y magnetita. Los datos de inclusiones fluidas obtenidos en granate (de la etapa prograda) indican un fluido con 12.8–20.2 % de NaCl eq. y temperaturas de homogeneización  $(T_h)$  de 480 – 680 °C. Las inclusiones en cuarzo y calcita del skarn retrogradante indican un fluido con 12.8–18.6 % de NaCl eq. y  $T_h$  entre 180 °C y 190 °C. Las inclusiones primarias en fenocristales de cuarzo del pórfido, permiten identificar un fluido sobresaturado, con una composición de 36–44 % NaCl eq. y  $T_h$  totales de 270–370 °C. La composición mineralógica de los cristales de granate y las  $T_h$  en sus inclusiones fluidas, sugieren que la formación del skarn progrado tuvo lugar a altas temperaturas, entre 500 °C y 680 °C y presiones del fluido inferiores a 600 bar. Las temperaturas en cuarzo y calcita del skarn retrogradante son consistentes con una formación a temperaturas inferiores a 380 °C y presiones de fluido inferiores a 50 bar. Se considera que los fluidos que ocasionaron la depositación de granate, cuarzo y calcita proceden de una misma fuente, de origen magmático, y que fueron mezclados durante las etapas más tardías de mineralización con aguas meteóricas. Los datos de inclusiones fluidas en los fenocristales de cuarzo del pórfido se vinculan a fluidos magmáticos previos a la formación de los skarns.

Palabras clave: skarn, inclusiones fluidas, yacimientos minerales, calcosilicatos, análisis de minerales, La Esperanza, Sonora, México.

#### ABSTRACT

The La Esperanza deposits in Sonora contain a metallic Cu-Zn-Ni-Co paragenesis, which is singular in the metallogenetic setting of northwestern Mexico. The mineralization is related to a contact metamorphic halo developed between a 89–90 Ma porphyry and late Paleozoic carbonated rocks. These skarn-type deposits, are characterized by a prograde stage represented by calcic garnet and pyoxene, and a retrograde stage contaning calcite, epidote, quartz, chlorite, feldspar and sulfides. Ore minerals are chalcopyrite, sphalerite, pyrite, siegenite (Ni,Co)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, hematite, and magnetite. Fluid inclusions data from garnet (prograde skarn) indicate a fluid with 12.8–20.2 % NaCl eq. and homogenization temperatures

Pérez-Segura, E., González-Partida, E., 2010, Mineralogía de skarn y fluidos asociados a los yacimientos de Cu-Zn-Ni-Co de La Esperanza, Sonora, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 27, núm. 1, p. 1-17.

 $(T_h)$  of 480–680 °C. Fluid inclusions in quartz and calcite from the retrograde stage indicate a fluid with 12.8–18.6 % NaCl eq. and  $T_h$  of 180–190 °C. Primary fluid inclusions in quartz phenocrystals of the porphyry, indicate a supersaturated fluid, with 36–44 % NaCl eq. and total  $T_h$  of 270–370 °C. Chemical compositions of garnet and  $T_h$  values suggest that the prograde skarn formed at high temperature, between 500 and 680 °C and fluid pressures lower than 600 bar.  $T_h$  in quartz and calcite are consistent with a retrograde stage at temperature and pressure lower than 380 °C and 50 bar, respectively. Fluids in garnet, quartz and calcite come from the same source, of magmatic origin, mixed during a late mineralizing stage with meteoric waters. Fluid inclusion data of quartz of the porphyry are related to early magmatic fluids previous to the the skarn formation.

Key words: skarn, fluid inclusions, ore deposits, calc-silicates, mineral analysis, La Esperanza, Sonora, Mexico.

## INTRODUCCIÓN

Los yacimientos de tipo skarn se encuentran entre los más estudiados desde el punto de vista metalogenético (Atkinson y Einaudi, 1978; Einaudi et al., 1981; Newberry y Einaudi, 1981; Einaudi y Burt, 1982; Burt, 1982; Meinert, 1989, 1992, 1995, 1998; Delgado et al., 1997; Newberry, 1998; Ray y Dawson, 1998; Ray et al., 2000; Meinert et al., 2000). Económicamente hablando, la tipología de los skarns abarca numerosos depósitos ricos en Cu, Pb, Zn, Au, Fe, W y Sn, así como en otros minerales industriales (wollastonita, grafito, asbesto, talco, fluorita, etc.). En México existen numerosos yacimientos que fueron descritos en un inicio como de reemplazamiento metasomático (Prescott, 1926; González-Reyna, 1956), pero que ahora se reconocen como de tipo skarn (Megaw et al., 1988; Canet et al., 2009a). Muchos de ellos son despósitos polimetálicos de clase mundial (world class), puesto que exceden las 10 Mt de mineral, entre producción y reservas, con leyes de 8-350 g/tAg y>10 % de Pb+Zn+Cu. En Sonora se han reconocido tradicionalmente numerosos skarns con W, Cu-Zn-Pb, Fe y wollastonita (Pérez-Segura, 1985; Ochoa-Landín et al., en prensa). Entre ellos, los más conocidos son los depósitos de W, que fueron históricamente los más importantes de México; y el vacimiento de wollastonita de Pilares, a 30 km al norte de Hermosillo, en el cual se encuentra la mina de este mineral más grande del mundo.

El objeto del presente trabajo es reportar nuevos datos sobre la química mineral y los fluidos mineralizantes de los skarns de La Esperanza, que presentan una paragénesis metálica muy singular de Cu-Zn-Ni-Co (Pérez-Segura *et al.*, 2004) y, por lo mismo, constituyen un blanco de gran interés para la exploración de minerales estratégicos en el noroeste de México.

# CONTEXTO GEOLÓGICO Y UBICACIÓN DE LOS YACIMIENTOS

El área de estudio se localiza a 150 km al este de la ciudad de Hermosillo, dentro de la Provincia de Cuencas y Sierras (*Basin and Range*). La región se encuentra dominada

por la Sierra de Santo Niño, una estructura geológica de tipo *horst*, orientada al N-NW, que se levanta entre 600 y 1600 metros sobre el nivel del mar, y está bordeada al oriente por el semigraben de Bacanora y al poniente por el graben del río Yaqui (Figura 1).

La geología de la Sierra de Santo Niño se puede resumir en tres grandes conjuntos:

1) Un paquete sedimentario de rocas paleozoicas que constituyen las partes altas de la sierra. Estructuralmente es un gran techo colgante (*roof pendant*), con orientación general de las capas al N45°W e inclinado 40° al SW, sobre cuerpos de granitoides. Se compone de calizas masivas, mármoles en capas gruesas y calizas silíceas bandeadas con pirita, con un espesor estimado de 600 m. La edad de estas rocas es del Misisípico al Pérmico Temprano, según ha sido demostrado por varios autores en la parte sur de la Sierra de Santo Niño y en la Sierra de Agua Verde (Araux-Sánchez y Vega-Granillo, 1984; Stewart *et al.*, 1999).

2) Una serie de rocas volcánicas consistente en flujos de lava andesíticos y dacíticos, brechas volcánicas y depósitos piroclásticos correlacionables con la Formación Tarahumara (Wilson y Rocha, 1946). Esta formación ha sido fechada en el río Yaqui en 90–70 Ma (McDowell *et al.*, 2001; Roldán-Quintana, 2002). En el noroeste de la Sierra Santo Niño, estas rocas son cabalgadas por el paquete sedimentario antes descrito. En el área de La Esperanza hay evidencias de metamorfismo de contacto sobre las mismas, a causa de cuerpos intrusivos granitoides.

3) Un conjunto de granitoides, vinculados a un batolito complejo que intrusiona a los dos conjuntos anteriores, con composiciones que van de tonalita-granodiorita a granito. Las edades en estas rocas son variables; se han reportado fechas de U-Pb en zircones a 90–89 Ma (Pérez-Segura *et al.*, 2009) y otras de K-Ar en biotita y hornblenda hacia los 60 Ma (Pubellier, 1987; Damon *et al.*, 1983), lo cual sugiere un macizo batolítico con actividad magmática durante un largo período geológico.

Los yacimientos de La Esperanza se sitúan en la estribación noreste de la Sierra de Santo Niño, alrededor de las coordenadas geográficas 29°04'N y 109°29'W. En el área afloran los tres conjuntos litológicos descritos anteriormente, incluyendo además un pórfido de monzonita



Figura 1. Localización del área de estudio, mostrando la distribución de los principales depósitos minerales con evidencias de skarn.

de cuarzo fechado en 89 Ma (U-Pb en zircones) al cual se relaciona la mineralización en skarn (Pérez-Segura *et al.*, 2009). El área mineralizada comprende varios prospectos con evidencias de skarn de Cu-Zn-Ni-Co conocidos como Los Rieles, El Barranco y El Tigre, entre otros, sobre una zona de metamorfismo de contacto. El área ocupa una superficie de 4 km<sup>2</sup>, en donde afloran las principales unidades que aquí se describen (Figura 2).

# ESTRUCTURA Y ZONACIÓN DEL SKARN DE LA ESPERANZA

La aureola de metamorfismo de contacto se desarrolla entre un cuerpo porfídico de monzonita de cuarzo y un paquete de calizas, conglomerados y cuarcitas, recristalizados por metamorfismo, presumiblemente del Paleozoico superior (Pérez-Segura, 2006). Ambos tipos de roca están en contacto tectónico con andesitas del Cretácico Superior, las cuales presentan alteración hidrotermal de tipo propilítico.

#### Zonación

Una cartografía a semidetalle del área permite identificar una serie de zonas de alteración hidrotermal (Figura 3). Los límites entre ellas son graduales y la composición mineralógica está controlada tanto por la distancia al contacto con la intrusión, como por la composición del protolito. Un resumen de las características mineralógicas de las diferentes zonas se presenta en la Tabla 1. Partiendo de la intrusión hacia las rocas encajonantes, las zonas corresponden a:

a) Zona de intrusión fresca. Se trata de un pórfido de monzonita de cuarzo, con fenocristales de plagioclasa y cuarzo (en forma de "ojos"), además de biotita + hornblenda (estos últimos en menos de 10 % modal), en una matriz rosada, afanítica a microlítica, muy rica en feldespato potásico.

b) Zona con endoskarn en vetas y diseminaciones. Esta zona corresponde al mismo pórfido y se desarrolla en una franja de unos 300 metros de ancho. Contiene estructuras tabulares de espesor centimétrico con granate y piroxeno cálcico, los cuales también se encuentran en vetillas o diseminaciones (*spots*) pero nunca de manera masiva en la roca (Figura 4). Por otra parte, epidota, clorita, calcita, minerales opacos y sericita, producto de metamorfismo retrógrado, afectan hasta un 25 % del pórfido o se encuentran en vetillas.

c) Zona de endoskarn con granate en mayor proporción que piroxeno. Se diferencia de la anterior porque existe un desarrollo generalizado del skarn progrado que oblitera la litología original. El skarn progrado afecta de manera masiva a la roca, aunque hay también menor presencia de diseminaciones o vetillas que contienen calcita, clorita y hematita (skarn retrogradante).

Los cristales de granate se analizaron mediante microsonda electrónica (Tabla 2), mostrando una composición general de la serie grosularia (Grs)-andradita (Adr), pero diferenciándose en dos grupos: uno correspondiente a Grs<sub>0-16</sub> Adr<sub>99-83</sub> Psp<sub>1-6</sub>, y otro de Grs<sub>41-78</sub> Adr<sub>58-16</sub> Psp<sub>1-13</sub>



Figura 2. Mapa geológico del área de La Esperanza.

(Figura 5). Las variaciones se deben a cambios zonales en la composición; en un mismo cristal, la parte más exterior tiene una composición de Grs<sub>0</sub> Adr<sub>99</sub> Psp<sub>1</sub>, mientras que la parte central se compone de Grs<sub>70</sub> Adr<sub>17</sub> Psp<sub>13</sub>, revelando un incremento hacia el exterior en Fe<sup>3+</sup> y disminución de grosularia y piropo.

Los cristales de piroxeno muestran una composición muy homogénea (Tabla 3), siendo sumamente ricos en el término diópsido. La composición de más del 90 % de los cristales varía en el rango  $Di_{90.96}$  Hd<sub>10-03</sub> Jh<sub><1</sub> (Figura 5).

La composición de la epidota de la fase retrogradante se muestra en la Tabla 4. Los cristales de epidota analizados tienen un equivalente de entre 0.90 y 1.00 átomos de Fe por fórmula unitaria (calculada con base en 12 O). Los análisis de feldespato de alteración hidrotermal, que acompañan a otros minerales de la misma etapa retrogradante, indican que se trata de albita, con una composición relativamente homogénea de  $Ab_{96-99} An_{2-0} Or_{1-0}$ . d) Zona de exoskarn con granate en mayor proporción que piroxeno. Se desarrolla sobre las calizas en bancos gruesos de espesores métricos a decimétricos, y un banco de conglomerados de matriz carbonatada, con una orientación general hacia el N80E y echados de 20° a 30° al N. Se compone de abundante granate y piroxeno cálcico, calcita, feldespato secundario, cuarzo, epidota, pirita y hematita. El granate está zonado y pertenece a la serie grosulariaandradita (Figura 6). Los minerales del skarn retrogradante tienen un desarrollo limitado; se observan en vetillas o bien intersticiales y se componen de epidota, calcita, cuarzo, clorita, feldespato secundario (albita), hematita y pirita (Figura 6).

e) Zona de mármoles con wollastonita, calizas metamorfizadas, corneanas y cuarcitas. Constituye un paquete con una estructura general hacia el N50W con inclinaciones suaves hacia el SW y al NE y se limita al sur y poniente por fallas normales. Se compone de calizas en bancos gruesos marmorizados, mármoles con wollastonita, corneanas (de procedencia sedimentaria) y cuarcitas. El granate de las corneanas tiene una composición de Grs<sub>55-75</sub> Adr<sub>43-17</sub> Psp<sub>2-8</sub> (Figura 5), parecida a las partes internas de los cristales de granate en la zona de endoskarn, mientras que los cristales de piroxeno se componen de Di<sub>93-99</sub>Hd<sub>7-0</sub> Jh<sub>0-1</sub> (Figura 5).

f) Zona de andesitas con propilitización. Esta zona corresponde a franjas de alteración de cientos de metros de ancho, desarrolladas sobre las rocas volcánicas andesíticas, en los bordes del contacto con el pórfido. La alteración se caracteriza por una propilitización penetrativa, con esporádicos *spots* de skarn. La alteración consiste de clorita (6–10 %), calcita (5–15 %), epidota (<10 %), turmalina (<5 %), cuarzo (<5 %), sericita (<5 %) y pirita (3–10 %). Los conjuntos mineralógicos son clorita-epidota-calcitapirita, que se desarrolla de manera penetrativa en la roca y cuarzo-sericita-turmalina-pirita en forma de *spots* y vetas o vetillas en la roca. No se advierte una zonificación en la distribución de los minerales de alteración.

#### Mineralización

Los yacimientos minerales de la Esperanza se consideran importantes por su paragénesis metálica particular, única en México, que involucra los elementos Cu-Zn-Ni-Co en concentraciones que pueden ser económicas. Una descripción detallada de los yacimientos se da en Pérez-Segura *et al.*(2004) y Pérez-Segura (2006). La mineralización se ubica en la zona de contacto del pórfido con el paquete sedimentario carbonatado detrítico, pero particularmente en la zona de endoskarn, donde el granate se encuentra en mayor proporción que piroxeno (Figura 3). La manera de presentación es en forma de estructuras y vetillas centimétricas y milimétricas que cortan el skarn, pero también en diseminaciones irregulares. A escala de muestra de mano y del microscopio los minerales metálicos cortan en vetillas o se ubican en los intersticios, moldeando los minerales de



Figura 3. Extensión de las alteraciones y zonación de los skarns de La Esperanza, incluyendo sección esquemática pasando por A-A'.

skarn y, eventualmente, reemplazando parcialmente al granate. Por la manera como se presenta, la mineralización se relaciona temporalmente a la etapa de skarn retrogradante. La mineralogía metálica consta de calcopirita, esfalerita, pirita, siegenita (Ni,Co)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, hematita y magnetita (Figura 7). Durante el depósito de los sulfuros, la siegenita se encuentra incluída en calcopirita y es comúnmente reemplazada por ésta (Figura 7c y d). Existe además una zona de oxidación supergénica muy restringida con presencia de malaquita, crisocola, azurita y minerales secundarios de manganeso como tenorita y neotocita.

# FLUIDOS ASOCIADOS A LOS YACIMIENTOS DE LA ESPERANZA

Los datos de inclusiones fluidas que existen en la literatura sobre yacimientos en skarn son escasos; la com-

pilación más completa fue hecha por Kwak (1986), otros datos se consignan en Einaudi *et al.* (1981), Meinert (1998) y Newberry (1998). La falta de información se debe a lo pequeño y escaso de las inclusiones primarias en este tipo de yacimientos. Sin embargo, existen en México casos exitosos de estudio sobre inclusiones secundarias (Levresse y González-Partida, 2003; Canet *et al.*, 2009b).

En La Esperanza se realizó un estudio microtermométrico de inclusiones fluidas (IF), para conocer las características de los fluidos asociados a la mineralización. El análisis se efectuó con un microscopio petrográfico de luz transmitida, al cual se le ha adaptado una platina térmica Linkam THMSG 600 que permite el calentamiento de muestras hasta los 600 °C (en este trabajo se midieron algunas inclusiones que llegan casi a 700 °C), y un sistema de enfriamiento a base de nitrógeno líquido que baja la temperatura hasta -196 °C. Los cálculos de salinidad, presión, y densidad fueron hechos considerando los datos y diagramas publicados por

Tabla 1. Resumen de las características petrográficas de los skarns de La Esperanza. Qtz: Cuarzo, Pl: plagioclasa, Fnx: fenocristales, Bt: l	biotita, Hbl:
hornblenda, Mx: matriz, Kfs: feldespato potásico. Los números indican % modal. +: mineral presente.	

Zona	Estructura y textura	Mineralogía
Intrusión fresca	Pórfido	Qtz (<7), Pl-Fnx (20–40), Bt + Hbl-Fnx (<10), Mx rica en Kfs
Endoskarn en vetas y diseminaciones	Skarns en estructuras, vetillas y diseminaciones.	Granate y piroxeno en skarns. Epidota + clorita + calcita + opacos + sericita en la roca y en vetillas.
Endoskarn con granate en mayor proporción que piroxeno	Skarn masivo, textura de la roca desaparece.	Skarn progrado: granate (20–80), piroxeno cálcico (15–30). Skarn retrogradante: carbonato (5–20), epidota (2–20), clorita (<7), Kfs.
Exoskarn con granate en mayor proporción que piroxeno	Protolito: N80E y 20°–30° al N, skarn masivo.	Skarn progrado: granate (30–90), piroxeno cálcico (10–35). Skarn retrogradante: carbonato (10–30), feldespato (2–10), cuarzo (2–5), epidota (<25), sulfuros (10–30), hematita (<5).
Mármol con wollastonita, calizas metamorfizadas, corneanas y cuarcitas	Protolito: N50W y 5°–10° al SW y NE, respectivamente.	Calizas marmorizadas: granate (15), piroxeno cálcico (30), calcita (55). Mármoles: calcita (50–70), wollastonita (<40). Corneanas: granate (35–40), piroxeno cálcico (5–53), wollastonita (<20), cuarzo (2–10), carbonato (5–15). Cuarcitas: cuarzo detrítico recristalizado (>85)
Andesita con propilitización	Andesita masiva con alteración penetrativa	Clorita (6–10), calcita (5–15), epidota (<19), turmalina (<5), cuarzo (<5), sericita (<5), pirita (3–10).



Figura 4. Estructura y texturas de endoskarn en el pórfido. a: Vista general de la roca en la que se muestra la localización de las fotografías b-f. b: Fenocristales de plagioclasa en matriz félsica. c: Fenocristal de cuarzo en "ojos", con inclusiones fluidas secundarias. d: Cristales de epidota asociados a calcita. e: Granate, piroxeno cálcico, con feldespato potásico, cuarzo y calcita. f: Calcita y hematita (opaco). Figuras b–f: fotomicrografías con nícoles cruzados. La escala en la fotografía representa 1 mm.

	Endoskarn BG	Endoskarn BG	Endoskarn NG	Endoskarn G	Endoskarn G	Corneana G
	(4)	(6)	(3)	(6)	(2)	(6)
$SiO_2$	34.96	35.83	37.87	37.30	39.05	37.65
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.51	0.76	0.42	0.52
$Al_2O_3$	0.52	2.89	12.63	13.09	17.31	13.98
$Cr_2O_3$	0.01	0.02	0.00	0.14	0.02	0.01
$Fe_2O_3$ calc.	30.88	26.93	13.51	12.24	7.00	12.07
FeO calc.	0.01	0.97	0.41	0.49	0.09	0.05
MnO	0.23	0.26	0.18	0.23	0.35	0.26
MgO	0.01	0.03	0.22	0.28	0.29	0.24
CaO	32.99	32.72	34.81	35.13	36.00	35.41
Total	99.64	99.69	100.15	99.66	100.51	100.18
Si	2.97	3.00	2.99	2.96	3.00	2.96
Al	0.04	0.04	0.01	0.06	0.02	0.04
Suma	3.00	3.03	3.00	3.03	3.02	3.00
Al $^{\rm VI}$	0.02	0.25	1.16	1.16	1.55	1.25
Ti	0.00	0.00	0.02	0.03	0.02	0.02
Cr	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
$\mathrm{Fe_3}^+$	1.97	1.70	0.80	0.73	0.40	0.71
Suma	1.99	1.95	1.99	1.93	1.97	1.98
$\mathrm{Fe_2}^+$	0.00	0.07	0.03	0.03	0.01	0.00
Mn	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
Mg	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03
Ca	3.00	2.93	2.95	2.99	2.96	2.98
Suma	3.02	3.02	3.01	3.07	3.02	3.03
Total	8.02	8.01	8.00	8.03	8.00	8.02

Tabla 2. Promedios de análisis seleccionados para diferentes cristales de granate cálcico de los skarns de La Esperanza. BG: Borde del granate, NG: Núcleo del granate, G: Granate, (x): Número de análisis.

Sourirajan y Kennedy (1962), Haas (1971), Sterner *et al.* (1989), Bischoff *et al.* (1989), Bodnar *et al.* (1989), Bodnar (1993, 2003) y Hezarkhani y Williams-Jones (1998). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

- T<sub>h</sub> entre 490 y 540 °C y salinidades no determinadas: inclusiones seudosecundarias.
- T<sub>h</sub> entre 120 y 300 °C y salinidades entre 14 y 18 % de NaCl eq.: inclusiones secundarias.

#### Inclusiones en granate

Los cristales de granate analizados que contienen las únicas inclusiones estudiables proceden del endoskarn. Éstos se estudiaron sobre tres muestras, dos de ellas corresponden a skarn masivo y una de ellas a una estructura de skarn en el pórfido. En este mineral se observan inclusiones seudosecundarias y secundarias, las primeras subrayan zonas de crecimiento en el granate (Figura 8 a y b), mientras que las segundas se alojan en fracturas que cortan todo el cristal. Son de tamaño variable, pero en general menores a 10  $\mu$ m. Las inclusiones son de tipo líquido + vapor (L+V), de modo que la burbuja representa menos de 20 % en volumen (Figura 8c). Las temperaturas finales de fusión del hielo (T<sub>fh</sub>) varían de -9 a -17 °C, lo cual equivale a una salinidad de 12.8 a 20.2 % de NaCl eq. A alta temperatura, todas las inclusiones homogeneizan en fase líquida, y se advierten tres rangos de temperaturas de homogeneización  $(T_h)$  (Figura 9a):

- T<sub>h</sub> entre 660 y 680 °C y salinidades de 16% de NaCl eq.: inclusiones seudosecundarias. Inclusiones en cuarzo y calcita

Inclusiones atribuibles al skarn retrogradante se estudiaron en cuarzo y calcita, asociados con clorita y hematita. Las inclusiones estudiadas son secundarias en el cuarzo y seudosecundarias en la calcita. Son de formas irregulares y eventualmente en forma de cristales negativos. El tamaño es inferior a 20 µm en el cuarzo y 10 µm en la calcita. Todas ellas son de tipo L + V con preponderancia de la fase líquida sobre la fase vapor. Esta última nunca excede el 20 % en volumen en inclusiones en cuarzo o el 5 % en volumen en inclusiones en calcita, y las IF siempre homogeneizan en fase líquida. La Figura 9b muestra las medidas registradas en estos minerales. El 76 % del total de las temperaturas finales de fusión del hielo (T<sub>fh</sub>) medidas se ubican en un rango de -9 a -15 °C, lo cual equivale a una salinidad de 12.8 a 18.6 % NaCl eq. Los valores de T<sub>h</sub> se distribuyen con una tendencia bimodal con un máximo bien definido entre 180 y 190 °C y otro entre 130 y 150 °C; este último corresponde a la zona mineralizada de El Tigre (Figura 9b).



Figura 5. Composición de granate a: y piroxeno cálcico b: de los skarns de La Esperanza. Grs: Grosularia, Adr: Andradita, Psp: Piralspita, Di: Diópsido, Hd: Hedenbergita, Jh. Johannsenita.

No se observa una relación entre las  $T_h$  y la composición de NaCl eq. del fluido (Figura 10a).

#### Inclusiones en cuarzo del pórfido

Se estudiaron IF en fenocristales de cuarzo del pórfido (Figura 8d). Se identifican dos grupos de IF: uno correspondiente a inclusiones de tipo L+V, y otro a inclusiones de tipo L+V+S (Figura 8 e y f). Las inclusiones L+V tienen preponderancia en volumen de líquido sobre vapor y las inclusiones L+V+S contienen NaCl como cristal hijo. Las inclusiones L+V presentan T<sub>fh</sub> de -9.3 a -14 °C, lo cual equivale a una salinidad entre 13.2 y 17.8 % NaCl eq. (Figura 10b). Estas inclusiones homogeneizan siempre en fase líquida, en un amplio rango de T<sub>h</sub> entre 150 y 220 °C (Figura 10b) con una media aproximada de 185 °C. La relación T<sub>h</sub> contra % NaCl eq. muestra una leve tendencia inversamente proporcional entre ambos parámetros (Figura 10b). Las inclusiones sobresaturadas (L+V+S) presentan un comportamiento general al calentar, tal que primero desaparece la fase vapor en la fase líquida (T<sub>hl</sub>) y posteriormente hay una homogeneización total con la disolución del cristal de NaCl (T<sub>bt</sub>). La primera homogeneización (T<sub>bl</sub>) tiene lugar en un rango muy amplio, entre 120 y 200 °C, mientras que la T<sub>ht</sub> oscila entre 270° y 370 °C (Figura 9c). Los datos de homogeneización total implican una salinidad de 36 a 44.3 % de NaCl eq.

Tabla 3. Análisis seleccionados para cristales de piroxeno cálcico de los skarns de La Esperanza.

		E	Corneana					
	03383-8	03383-9	03383-10	03383-11	03384-1	034092-10	034092-11	034093-4
SiO <sub>2</sub>	53.22	53.69	53.36	54.12	54.76	53.83	49.08	55.73
TiO <sub>2</sub>	0.13	0.08	0.04	0.08	0.08	0.02	0.07	0.00
$Al_2O_3$	0.97	0.81	0.91	0.00	1.11	0.34	3.80	0.85
$Cr_2O_3$	0.17	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00
$Fe_2O_3$ calc.	1.46	1.71	1.55	1.85	1.32	1.44	2.47	0.00
FeO calc.	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.78	0.00	2.84
MnO	0.13	0.24	0.26	0.15	0.02	0.30	0.16	0.21
MgO	17.54	17.60	17.89	17.71	17.45	16.82	17.96	15.26
CaO	26.17	25.94	26.00	26.09	25.85	25.70	25.43	25.57
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.07	0.00	0.04	0.20	0.09	0.09	0.09
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04	0.02
Total	99.82	100.14	100.05	100.05	101.18	99.31	99.10	100.56
Si	1.94	1.95	1.94	1.97	1.96	1.98	1.82	2.02
Al <sup>IV</sup>	0.04	0.03	0.04	0.00	0.04	0.02	0.17	0.00
Al <sup>VI</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe <sup>3+</sup>	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.07	0.00
Fe <sup>2+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.09
Mn	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
Mg	0.95	0.95	0.97	0.96	0.93	0.92	0.99	0.82
Ca	1.02	1.01	1.01	1.02	0.99	1.01	1.01	0.99
Na	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	4.01	4.01	4.02	4.01	4.00	4.00	4.07	3.97

## INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN

#### Nivel de emplazamiento del pórfido

El pórfido de monzonita de cuarzo, al cual se relacionan los skarns de La Esperanza, corresponde a una roca que intrusionó hacia 89-90 Ma, dos grandes conjuntos litológicos: una plataforma paleozoica (Pérez-Segura, 2006) y la serie andesítica de la Formación Tarahumara (Wilson y Rocha, 1946). El pórfido debió emplazarse en condiciones epizonales, parecidas a los sistemas de pórfido cuprífero que se sabe ocurren a menos de 5 km de la paleosuperficie (Titley, 1995). Las evidencias de campo indican que el contacto de la plataforma paleozoica con las andesitas de la Formación Tarahumara es cabalgante (Pérez-Segura, 2006), por lo que, pesar de que existen evidencias de metamorfismo de contacto sobre las andesitas, el nivel de emplazamiento del pórfido llegó más arriba del contacto tectónico entre ambas series. A pesar de que en el área hemos estimado el espesor actual de las calizas paleozoicas en unos 600 m, en el centro de Sonora tienen espesores superiores a 1000

Tabla 4. Análisis seleccionados para cristales de epidota del skarn retrogradante, en La Esperanza. Fórmulas esructurales calculadas con base en 12 O. \* Calculado.

	03384-4	03384-5	03384-6	03441-3	03442-3
SiO <sub>2</sub>	37.86	37.54	38.02	39.06	36.53
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.04	0.03	0.04	0.09
$Al_2O_3$	22.00	21.68	22.09	20.84	21.19
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01
FeO	14.51	15.18	13.61	14.89	15.30
MnO	0.05	0.05	0.03	0.00	0.11
MgO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.06
CaO	23.26	23.16	23.39	22.84	22.70
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
$K_2O$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
$H_2O*$	1.89	1.89	1.89	1.90	1.85
Total	99.67	99.56	99.08	99.59	97.86
Si	2.99	2.99	3.01	3.11	2.96
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Al	2.05	2.03	2.06	1.94	2.02
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.96	1.01	0.90	0.98	1.04
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Ca	1.97	1.97	1.99	1.93	1.97
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	7.97	8.00	7.96	7.93	8.02

m (Poole *et al.*, 2005), y hasta un máximo cercano a 2000 m en la Sierra de Agua Verde (Stewart *et al.*, 1999). De lo anterior se deduce que el nivel de emplazamiento del pórfido debió efectuarse entre 1000 y 2000 m, considerando una cobertura exclusivamente de las rocas carbonatadas, puesto que el contacto intrusivo del pórfido afecta el contacto tectónico calizas-andesitas.

#### Química mineral y paragénesis

Las paragénesis minerales en los skarns están reguladas por parámetros como la presión, temperatura,  $X_{CO_2}$ ,  $f_{O_2}$  y  $f_{S_2}$  (Atkinson y Einaudi, 1978; Einaudi *et al.*, 1981; Meinert, 1992, 1998; Bowman, 1998). Se cree que los valores más comunes de  $X_{CO_2}$  para los skarns poco profundos son aproximadamente del orden de 0.1 (Einaudi *et al.*, 1981; Meinert, 1982).

La temperatura mínima de estabilidad de la wollastonita a  $X_{CO_2}$  de 0.1 es de 480 °C, a una presión de fluido de 0.5 kb (Figura 11). En La Esperanza se observa presencia de wollastonita en la zona de exoskarn y, en menor medida, en la zona mineralizada de Los Rieles. Por otra parte, la temperatura mínima para la grosularia es de 450 °C bajo las condiciones mencionadas (Meinert, 1982), pero esta temperatura baja en relación directa al contenido en Fe<sup>3+</sup>,



Figura 6. Exoskarn de granate y piroxeno. a y b: Fase prograda; c y d: fase retrogradante. a: Granate cristaloblástico alterado en los núcleos a hematita y cementado por calcita. b: Granate cristaloblástico bordeado por piroxeno y cementado por calcita. c: Cristales de granate transformados parcialmente a calcita, la cual también reemplaza, con epidota, la matriz de la roca. d: Granate zonado fuertemente transformado a calcita. Grt: Granate, Px: Piroxeno, Cc: Calcita, Ep: Epidota, Hem: Hematita. Todas las fotos, salvo la 6a, tomadas en nícoles cruzados. La escala representa 1 mm en (a), (b) y (c) y 0.5 mm en (d).



Figura 7. Fotomocrografías en luz reflejada de la mineralogía metálica de los skarns. a: Calcopirita asociada con esfalerita y pirita; la esfalerita contiene microinclusiones de calcopirita; también presencia de magnetita parcialmente transformada a hematita. b: Cristales tabulares de hematita en calcita. c: Siegenita (Ni,Co)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, incluida y reemplazada parcialmente por calcopirita. d: Siegenita (reflectividad alta) reemplazada por calcopirita a través de planos de crucero (reflectividad media). Ccp: Calcopirita, Esf: Esfalerita, Py: Pirita, Mt: Magnetita, Hem: Hematita, Sieg: Siegenita, Cc: Calcita. La escala representa 0.5 mm en (a), 1 mm en (b) y (c) y 0.2 mm en (d).

de tal forma que Adr<sub>100</sub> puede ser estable a 385 °C. Los cristales de granate cálcico analizados en el endoskarn tienen una composición de Adr<sub>17-100</sub>, con mayor proporción del componente andradítico hacia la parte externa de los cristales; granate de este tipo es común en skarns bien estudiados como el de Carr Fork (Atkinson y Einaudi, 1978) y el de Cananea (Meinert, 1982). En La Esperanza, el granate no pudo haberse formado a 385 °C, puesto que el piroxeno es diopsídico y no existe presencia de actinolita-tremolita, por lo que la reacción Di = Tr+Qtz+Cc (Diopsida = Tremolita+Cuarzo+Calcita; Meinert, 1982), que ocurre hacia 410 °C, no se llevó a cabo. Por ello, se puede inferir una temperatura de formación mínima de 410 °C y una máxima superior a 480 °C para el skarn progrado.

La fugacidad mínima de oxígeno puede estimarse a partir del diagrama de la Figura 11 a las condiciones indicadas. Tomando las temperaturas mínimas de 410 °C y la asociación de andradita y piroxeno diopsídico (Hd<10), los valores mínimos son cercanos a log  $f_{O_2} = -25$  a 380 °C, lo cual nos indica condiciones oxidantes para el skarn progrado.

Según los datos de la literatura, el skarn retrogradante se forma entre 450 °C y 300 °C (Einaudi *et al.*, 1981; Meinert, 1992). Dichas temperaturas son compatibles con las estimadas para el skarn progrado en La Esperanza, tomando en cuenta la presencia de texturas de sulfuros en equilibrio con cuarzo y calcita, tales como exsoluciones de "estrellas" de esfalerita en calcopirita, que se desarrollan hacia temperaturas cercanas a 300 °C (Ramdohr, 1980). A esta temperatura podemos deducir una fugacidad de oxígeno de log  $f_{O_2}$  de -30 a -33, a partir del campo de estabilidad de la pirita en equilibrio con hematita y en ausencia de pirrotita (Figura 11). A la misma temperatura, la fugacidad de azufre se puede fijar arriba de -9  $f_{S_2}$ , según el diagrama de log  $f_{S_2}$ *versus* temperatura de Meinert (1998).

#### Condiciones de los fluidos mineralizantes

La asociación de los skarns con el pórfido es incuestionable, debido a la presencia de un endoskarn desarrollado de manera irregular en el pórfido. Las IF en cristales de granate del skarn progrado, en cuarzo y calcita del skarn retrogradante y las IF secundarias en el cuarzo del pórfido indican un fluido subsaturado homogéneo, con un promedio de 15–16 % de NaCl eq., el cual puede desprenderse de un magma a profundidad, como lo sugieren Redmond *et al.* (2004). La transición de la etapa prograda a la etapa retrogradante

03-38 Endoskarn			03-81 Endoskarn			03-80 Pórfido				03-43 Endoskarn					
	T <sub>fh</sub>	T <sub>hl</sub>	TI		T <sub>fh</sub>	$T_{hl}$	TI		T <sub>fh</sub>	T <sub>hl</sub>	TI		T <sub>fh</sub>	T <sub>hl</sub>	ΤI
Granate	-16	124	S	Granate	-12		SS	Cuarzo fnx	-8	180	L+V	Granate		280.1	S
		142.1	S			650	SS		-8	185	L+V			123.2	S
		150	S			655	SS		-8	184	L+V			124.2	S
		151.2	S			660	SS		-9	190	L+V			128.7	S
		152.5	S			670	SS		-10	190	L+V		-13.8	154.8	S
		152.7	S			680	SS		-10	191	L+V			166.8	S
		158.3	S			670	SS		-10	190	L+V			185.2	S
		158.7	S			680	SS		-10	192	L+V			186.5	S
		160.1	S			665	SS		-10	195	L+V			190.3	S
		165.4	S			670	SS		-10	184	L+V			274.3	S
	-15	166.6	S			680	SS		-11	200	L+V		-10.2	297.8	S
		169.8	S			666	SS		-10	210	L+V				
		172	S			665	SS		-10	211	L+V	Epidota		315.7	Р
		172	S			680	SS		-9	205	L+V			362.4	Р
		174.2	S			674	SS		-9	211	L+V			368.1	Р
	-9.6	189.6	S			675	SS		-8	210	L+V				
		199	S			678	SS		-8	215	L+V				
		299.9	S						-8	225	L+V				
	-13.5	370.7	SS						-10	215	L+V				
		493.6	SS						-10	211	L+V				
		499.5	SS												
		506.2	SS						$T_{hl}$	$T_{ht}$					
		507	SS						200	340	L+V+S				
		525	SS						194	360	L+V+S				
		537.6	SS						199	350	L+V+S				
		588	SS						195	350	L+V+S				
		>600	SS						200	340	L+V+S				
		>600	SS						192	350	L+V+S				
									200	345	L+V+S				
									235	350	L+V+S				

Tabla 5. Datos de las inclusiones fluidas medidas en los yacimientos de La Esperanza. T<sub>th</sub>. temperatura final de fusión del hielo; T<sub>hl</sub>: temperatura de homogeneización en fase líquida; T<sub>h</sub>: temperatura de homogeneización total (por disolución de NaCl); TI: tipo de inclusión; SS: inclusiones seudosecundarias; S: inclusiones secundarias; L+V: líquido + vapor; L+V+S: líquido + vapor + NaCl; fnx: fenocristal.

implica una disminución de temperatura, acompañada de descompresión en condiciones de isosalinidad, como se puede deducir de la Figura 12, modificada de Hezarkhani y Williams-Jones (1998). Las condiciones del skarn progrado debieron ser entre 500 y 680 °C, según nuestros datos de IF en granate, y a una presión mínima de fluido 600 bar, de acuerdo con la Figura 12. Las altas T<sub>h</sub> medidas en granate deben estar muy cerca de las temperaturas reales de atrapamiento, puesto que corresponden a temperaturas prácticamente magmáticas. Dichas condiciones de atrapamiento del fluido debieron ser supercríticas, puesto que el punto crítico de un fluido con 15 % de NaCl se sitúa en 512 °C (Figura 12). Por otra parte, el evento retrogradante, al que se asocia la mineralización metálica, ocurrió en un rango de temperatura de 180-300 °C, a presiones de fluido máximas de 50 bar (Figura 12).

La relación de los fluidos sobresaturados en NaCl observados en los fenocristales de cuarzo del pórfido con los skarns resulta de difícil interpretación. La salinidad de los fluidos, de acuerdo con las temperaturas de disolución de NaCl, es de 37 - 46 % de NaCl eq. Todas las inclusiones observadas homogeneizan a líquido por desaparición del cubo de sal, a temperaturas por encima de la desaparición de la fase vapor (Tabla 5), lo cual ha sido a menudo descrito en fluidos magmáticos (Cline y Bodnar, 1994). Ahora bien, la ausencia de evidencias de ebullición sugiere que las T<sub>ht</sub> entre 280 °C y 380 °C, correspondientes a las temperaturas de disolución de NaCl, constituyen temperaturas mínimas de atrapamiento (Figura 12). Una posibilidad es que este fluido estuviera involucrado en el metasomatismo que dio origen a los skarns, pero sólo pudiera justificarse si hubiera sido atrapado en condiciones de ebullición a alta temperatura. Sin embargo, dos hechos van en contra de esta hipótesis:

1) Debiéramos tener  $T_{ht}$  en las inclusiones hipersalinas de un orden parecido a las que se tienen en granate, lo cual dista mucho de suceder y,

2) Las condiciones de ebullición deberían alcanzarse hacia 1 kbar, lo cual equivaldría a un nivel de emplazamiento

Pérez-Segura y González-Partida

Tabla 5. (Continuación).

03-17 Skarn retrogradante			03-15 Skarn retrogradante			03-117 Pórfido				03-57B El Tigre					
T <sub>fh</sub> T <sub>hl</sub> TI			T <sub>fh</sub>	T <sub>hl</sub>	ΤI		T <sub>fh</sub>	T <sub>hl</sub>	TI		T <sub>fh</sub>	T <sub>hl</sub>	ΤI		
Cuarzo		132	S	Cuarzo	-0.8	142.9	S	Cuarzo fnx	-10	170	L+V	Calcita		110	SS
		132.8	S			143.1	S		-11	155	L+V			102	SS
	-12.2	135	S			152.3	S		-12	165	L+V			108	SS
	-17.1	136.7	S		-14.2	162.4	S		-14	176	L+V			110	SS
	-13.7	139	S			166.4	S		-14	175	L+V			112.7	SS
		150.7	S			175	S		-14	170	L+V			117	SS
	-16.9	152.6	S			175	S		-14	185	L+V			119.3	SS
		173.6	S			181.9	S		-14	150	L+V			119.3	SS
		178.5	S			188	S		-14	179	L+V			128	SS
	-9.6	180	S			188.5	S		-12	140	L+V			132	SS
	-14.0	182.3	S		-9.3	193.4	S		-12	179	L+V			133.8	SS
	-9.1	183	S			199.2	S		-12	165	L+V			138.6	SS
	-10.8	183.5	S		-13.2	220	S							142.3	SS
	-15.8	185.7	S		-11.7		S		$T_{hl}$	$T_{ht}$				142.6	SS
		186.3	S						129	325	L+V+S			148.5	SS
	-12.8	188	S	Calcita		145.1	SS		132	295	L+V+S			163.4	SS
	-9.8	188.3	S			155.7	SS		125	360	L+V+S			172.5	SS
	-15.1	196	S			168.9	SS		131	380	L+V+S			175.8	SS
	-16.0	206.7	S			177.7	SS		135	375	L+V+S			176.5	SS
		260.6	S			178.3	SS		135	302	L+V+S		-6	188.2	SS
		288.9	S			182.7	SS		126	300	L+V+S				
		292.5	S			183.4	SS		125	305	L+V+S				
	-13.8		S			184	SS		120	300	L+V+S				
	-11.3		S		-12.8	191.6	SS		130	365	L+V+S				
	-11.2		S			193.5	SS		155	330	L+V+S				
~ • •			~~			204.5	SS		151	285	L+V+S				
Calcita		166.1	SS		-7.3	219.1	SS		155	280	L+V+S				
	11.0	168	SS		-10.8	220	SS		152	290	L+V+S				
	-11.3	1/6./	55		-10.0	220.2	55		160	290	L+V+S				
	-9.2	183.1	55		5.2	223.8	55		1/5	290	L+V+S				
	-8.9	185.5	22		-5.5	234.8	22		195	250	L+V+S				
	-14.1	185	55			233.8	55 55		100	221	L + V + S				
	-11.5	109.2	55		11.1	238.5	55 55		100	260	L + V + S				
	-14.2	190	55		-11.1	239	00 00		170	260	L + V + S L + V + S				
	14.6	190	55		-10.5	251.7	55 52		170	220	L + V + S L + V + S				
	-14.0	191.5	55		-8.0	554.0	55		175	240	L + V + S L + V + S				
		200.3	22						160	350	L+V+S				
	-14	200.5	22						140	295	L + V + S				
	-14	200.1	22						140	295	LIVIO				
		200.7	22												
	-94	207.7	SS												
	7.7	209.6	SS												
		212	SS												

demasiado profundo, que no concuerda con el espesor de la columna litológica para la cobertura sedimentaria a la época del emplazamiento, estimada entre 1 y 2 km.

Por lo tanto, podemos decir que los fluidos hipersalinos del pórfido pueden derivar directamente del magma, mientras que los fluidos relacionados con los skarns representan los procesos metasomáticos hidrotermales, y se desprendieron durante el proceso de emplazamiento del pórfido a baja presión. El emplazamiento debió ocurrir a una presión litostática baja (probablemente cercana a 1.5 km), de acuerdo al nivel de emplazamiento del pórfido. La caída de temperatura y presión en condiciones de isosalinidad del fluido, formó el skarn retrógrado, en un rango de temperatura de 350 °C – 380 °C, que corresponde a las T<sub>h</sub> de homogeneización máximas medidas en inclusiones secundarias en granate. El proceso de mineralización metá-



Figura 8. a: Granate zonado del endoskarn; b: inclusiones fluidas seudosecundarias bifásicas en granate, subrayando zonas de crecimiento; c: inclusión bifásica en granate; d: fenocristal de cuarzo del pórfido. e y f: inclusiones fluidas trifásicas con NaCl en cuarzo del pórfido. La escala representa 1 mm en (a) y (d), 10  $\mu$ m en (b) y 5  $\mu$ m en (c), (e) y (f).



Figura 9. a: Temperaturas de homogeneización  $(T_h)$  en inclusiones fluidas de los granates cálcicos. b:  $T_h$  en cuarzo y calcita del endoskarn retrogradante. c:  $T_{ht}$  en cuarzo del pórfido por disolución de NaCl. n: Número de datos.



Figura 10. Diagramas T<sub>h</sub> vs. % NaCl eq. para inclusiones fluidas subsaturadas. a: IF en granate (secundarias), cuarzo y calcita. b: IF en cuarzo del pórfido. GS: IF secundarias en granate, Q: IF en cuarzo, Cc: IF en calcita, QPS: IF secundarias en cuarzo del pórfido.

lica se llevaría a cabo entre 180 y 300 °C que corresponden a las temperaturas mínimas de atrapamiento de las IF en cuarzo y calcita; durante esta etapa la presión hidrostática máxima fue de 50 bar. Las temperaturas más bajas, de 110 a 180 °C corresponden a la zona mineralizada de El Tigre, en la que sólo hay mineralización en vetas desarrolladas según fracturas tardías, con clorita, calcita y epidota. Es muy probable que, a medida que bajaba la temperatura, el fluido hidrotermal se fuera enriqueciendo en una componente de origen meteórico.

#### CONCLUSIONES

La Figura 13 representa la secuencia paragenética propuesta para los skarns de La Esperanza, así como las

condiciones estimadas de temperatura y fugacidad de oxígeno que prevalecieron durante su formación. Los skarns se vinculan espacial y genéticamente con un pórfido, fechado en 89 Ma (Pérez-Segura et al., 2009), más viejo que la mayor parte de las intrusiones relacionadas a las mineralizaciones conocidas en Sonora (Pérez-Segura et al., 2009). La presencia de andradita en mayor proporción que diópsido, así como la presencia de pirita-hematita y ausencia de pirrotita, indican que se trata de un skarn oxidado (Meinert, 1989; Meinert et al., 2000). Los datos de la química mineral y de las inclusiones fluidas aquí presentados son congruentes con las condiciones de formación deducidas para el skarn (Figura 13). Los fluidos relacionados con el proceso de skarn progrado y retrogradante indican temperaturas de formación para el primero de 500-680 °C y de 250-380 °C para el segundo. Los fluidos hipersalinos observados en el cuarzo



Figura 11. Diagrama  $\log_j O_2 vs.$  T a la presión P y  $X_{CO_2}$  indicados (Meinert, 1982, modificado), mostrando rangos de estabilidad de varios conjuntos minerales de skarn. A: Condiciones del skarn progrado; B: condiciones del skarn retrogradante, de los depósitos de La Esperanza. Se considera que las condiciones P y  $X_{CO_2}$  indicadas son similares a la de los depósitos estudiados. Qtz: Cuarzo, Cc: Calcita, Adr: Andradita, Wo: Wollastonita, Hd<sub>10</sub>: Diópsido-Hedenbergita con 10 % mol. de hedenbergita, Hd: Hedenbergita, Mt: Magnetita, Hem: Hematita, Py: Pirita, Po: Pirrotita.



Figura 12. Diagrama T<sub>h</sub> vs. salinidad (Hezarkhani y Williams-Jones, 1998, modificado) mostrando las características de las inclusiones estudiadas. Las flechas indican la tendencia de los fluidos para los skarns (roja) y para el cuarzo del pórfido (azul). PC: Punto crítico del agua con 15 % de NaCl (512 °C); GSS: inclusiones secudosecundarias en granate; GS: inclusiones secundarias en granate; Q y Cc: inclusiones en cuarzo y calcita; QP: inclusiones primarias en cuarzo del pórfido; QSP: Inclusiones secundarias en cuarzo del pórfido.

del pórfido indican una relación con el proceso magmático de formación de los cristales, superior a 1 kbar, previo al emplazamiento del pórfido en niveles someros de la corteza. La formación del skarn progrado se produjo a partir de un fluido subsaturado con 15 % NaCl eq., el cual fue atrapado en condiciones supercríticas. El enfriamiento se dio sin cambios en la salinidad del fluido. Posteriormente, un proceso de mezcla con aguas meteóricas tuvo lugar, produciendo la retrogradación de las asociaciones de calcosilicatos, así como la precipitación de los metales.

# AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo es parte de la tesis doctoral del primer autor, el cual agradece a la Universidad de Sonora y al Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) por los apoyos recibidos. También se agradece al Dr. Gilles Levresse, del Centro de Geociencias de la UNAM, por los análisis con microsonda electrónica sobre los minerales y puntos indicados por nosotros, utilizando el equipo de la Universidad de Nancy I (Francia). Los autores agradecen las numerosas y acertadas observaciones hechas por los Dres. William W. (Bill) Atkinson Jr. y Carles Canet, las cuales ayudaron enormemente a mejorar el manuscrito.

## REFERENCIAS

Araux-Sánchez, E., Vega-Granillo, R., 1984, Geología y yacimientos minerales de la Sierra La Campanería, municipio de Bacanora, Sonora Central: Hermosillo, Sonora, México, Universidad de



Figura 13. Secuencia paragenética propuesta para los skarns de La Esperanza y evolución de las condiciones de temperatura y  $f_{\Omega}$ .

Sonora, Tesis, 159 pp.

- Atkinson, W.W. Jr, Einaudi, M.T., 1978, Skarn formation and mineralization in the contact aureole at Carr Fork, Bingham, Utah: Economic Geology, 73, 1326-1365.
- Bischoff, J.L., Kenneth S.P. 1989, Liquid-vapor relations for the system NaCl-H<sub>2</sub>O. summary of the P-T-X surface from 300° to 500 °C: American Journal of Science, 289, 217-248.
- Bodnar, R.J., 1993, Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions: Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 683-684.
- Bodnar, R.J. 2003, Introduction to aqueous-electrolyte fluid inclusions, in Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (eds.), Fluid Inclusions Analysis and Interpretation: Vancouver, Mineralogical Association of Canada, Short Course, 32, 81-100.
- Bodnar, R.J., Sterner, S. M., Hall, D. L. 1989, SALTY: A FORTRAN program to calculate compositions of fluid inclusions in the system NaCl-KCl- H<sub>2</sub>O: Computers & Geosciences, 15, 19-41.
- Bowman, J.R., 1998, Basic aspects and applicationes of phase equilibria in the analysis of metasomatic Ca-Mg-Al-Fe-Si skarns, *in* Lentz, D.R. (ed.), Mineralized intrusions-related skarns systems: Quebec, Mineralogical Association of Canada, Short Course, 26, 1-49.
- Burt, D.M., 1982, Skarn deposits –historical bibliography trough 1970: Economic Geology, 77, 755-763.
- Canet, C., Camprubí, A., González-Partida, E., Linares, C., Alfonso, P., Piñeiro-Fernández, F., Prol-Ledesma, R.M., 2009a, Mineral assemblages of the Francisco I. Madero Zn-Cu-Pb-(Ag) deposit, Zacarecas, Mexico: Implications for ore deposit genesis: Ore Geology Reviews, 35, 423-435.
- Canet, C., Camprubí, A., González-Partida, E., Linares, C., Alfonso, P., Piñeiro-Fernández, F., Prol-Ledesma, R.M., 2009b, The Francisco I. Madero Zn-Cu-Pb-(Ag) deposit, Zacarecas, Mexico: Mineral chemistry and fluid inclusions data: Journal of Geochemical Exploration, 101, 20.
- Cline, J. S., Bodnar R. J., 1994. Direct evolution of brine from a crystallizing silicic melt at the Queste, New Mexico molybdenum deposit: Economic Geology, 89, 1780-1802.
- Damon, P.E., Shafiqullah, M., Roldán-Quintana, J. and Cocheme, J.J., 1983, El batolito Laramide (90-40 Ma) de Sonora, en XV Convención Nacional de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México: Guadalajara, Jal., Memorias Técnicas, 63-95.
- Delgado, J., Soler, A., Arcos, D., 1997, Rocas calcosilicatadas, in Melgarejo, J.C. (ed.), Atlas de Asociaciones Minerales en Lámina Delgada: Barcelona, Edicions de la Universitat de Barcelona, 359-378.
- Einaudi, M.T., Burt, D.M., 1982, Introduction, terminology, classification, and composition of skarn deposits: Economic Geology, 77, 745-754.
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D., Newberry, R.J., 1981, Skarn Deposits: Economic Geology, 75th Anniversary volume, 317-391.
- González-Reyna, J., 1956, Riqueza minera y yacimientos minerales de México: México, D.F., Banco de México, S.A., 3a. Edición, 497 p.
- Haas, J.L., 1971. The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure: Economic Geology, 66, 940-946.
- Hezarkhani, A., Williams-Jones A., 1998, Controls of alteration and mineralization in the Sungun porphyry copper deposit, Iran: Evidence from fluid inclusion and stable isotopes: Economic Geology, 93, 651-670.
- Kwak, T.A.P., 1986, Fluid inclusion in skarns (carbonate replacement deposits): Journal of Metamorphic Petrology, 4, 363-384.
- Levresse, G., González-Partida, E., 2003, Highly oxidised gold skarn fluids evolution in the Mezcala deposit, Guerrero, México: Journal of Geochemical Exploration, 78-79, 649-652.
- McDowell, F.W., Roldán-Quintana, J., Connelly, J.N., 2001, Duration of late Cretaceous-early Tertiary magmatism in east-central Sonora, Mexico: Geological Society of America Bulletin, 113, 521-531.
- Megaw, P.K.M., Ruiz, J., Titley, S., 1988, High temperature, carbonate hosted Ag-Pb-Zn (Cu) deposits of Northern Mexico: Economic Geology, 83, 1856-1885.

- Meinert, L.D., 1982, Skarn, manto, and breccia pipe formation in sedimentary rocks of the Cananea mining district, Sonora, Mexico: Economic Geology, 77, 919-949.
- Meinert, L.D., 1989, Gold skarn deposits; geology and exploration criteria, in Groves, D., Keays, R., Ramsay, R. (eds.), The Geology of gold deposits: The perspective in 1988: Economic Geology, Monograph, 6, 537–552.
- Meinert, L.D., 1992, Skarns and skarn deposits: Geoscience Canada, 19, 919-949.
- Meinert, L.D., 1995, Compositional variation of igneous rocks associated with skarn deposits – chemical evidence for a genetic connection between petrogenesis and mineralization, *in* Thompson, J.F.H. (ed.), Magmas, fluids and ore deposits: Canada, Mineralogical Association of Canada, 23, 401-418.
- Meinert, L.D., 1998, A review of skarns that contain gold, *in* Lentz D.R. (ed.), Mineralized intrusions-related skarns systems: Quebec, Mineralogical Association of Canada, 26, 359-414.
- Meinert, L.D., Lentz, D.R., Newberry, R.J., 2000, Special Issue skarn deposits: Economic Geology, 95, 6, 1183-1365.
- Newberry, R.J., 1998, W and Sn skarn deposits, in D.R.Lentz (ed.), Mineralized intrusions-related skarns systems: Quebec, Mineralogical Association of Canada, Short Course, 26, 289-335.
- Newberry, R.J., Einaudi, M.T., 1981, Tectonic and geochemical setting of tungsten skarn mineralization in the Cordillera: Arizona Geological Society Digest, 14, 99-111.
- Ochoa-Landín, L.H., Pérez-Segura, E., Del Río-Salas, R., Valencia-Moreno, M., en prensa, Depósitos minerales de Sonora, en Calmus, T., (ed.), Geología de Sonora: México, D.F., Universidad Autónoma de México, Boletín del Instituto de Geología, 44 pp.
- Pérez-Segura, E., 1985, Carta metalogenética de Sonora 1:250 000 – Una interpretación de la metalogenia de Sonora: Hermosillo, Gobierno del Estado de Sonora, Dirección de Minería, Geología, y Energéticos, 7, 64 pp.
- Pérez-Segura, E., 2006, Estudio metalogenético de los yacimientos de Ni-Co (Cu-Zn) de La Esperanza, Sonora Central: Caracterización de los depósitos y relaciones con el magmatismo laramídico: Querétaro, México, Universidad Nacional Autónoma de México, tesis doctoral, 214 pp.
- Pérez-Segura, E., Gallardo-Romero, R., Valencia-Gómez, V.A. Padberg, M., 2004, La Esperanza: una nueva mineralización con Ni-Co en Sonora, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 21, 2, 260-267.
- Pérez-Segura, E., González-Partida, E., Valencia, V.A., 2009. Late Cretaceous adakite magmatism in east-central Sonora, Mexico, and its relation to Cu-Zn-Ni-Co skarns: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 26(2), 411-427.
- Poole, F.G., Perry, W.J., Jr., Madrid, R.J., Amaya-Martínez, R., 2005, Tectonic synthesis of the Ouachita-Marathon-Sonora orogenic margin of southern Laurentia: Stratigraphic and structural implications for timming of deformational events and platetectonic model, *in* Anderson, T.H., Nourse, J.A., McKee, K.W., Steiner, M.B. (eds.), The Mojave.Sonora megashear hypothesis: Development, assessment, and alternatives: Boulder, CO, Geological Society of America, Special Paper 393, 543-596.
- Prescott, B., 1926, The underlying principles of the limestone replacements of the Mexican Province: Engineering & Mining Journal, 122, 246-253, 289-296.
- Pubellier, M., 1987, Relations entre le domaine Cordillérain et Mésogéen au Nord du Mexique – étude géologique de la Vallée de Sahuaripa, Sonora Central: Paris, Université de Paris VI, Thèse de doctorat, 219 pp.
- Ramdohr, P., 1980, The ore minerals and their intergrowths: Berlín, Pergamon Press, 2, 1207 p.
- Ray, G.E., Dawson, K.M., 1998, Mineralized skarns in the Canadian cordillera, *in* Jambor, J.L. (ed.), Mineralized intrusions-related skarns systems, Mineralogical Association of Canada, Short course, 26, 475-518.
- Ray, G.E., Webster, I.C.L., Ballantyne, S.B., Kilby, C.E., Cornelius, S.B., 2000, The geochemistry of three tin-bearing skarns and

their related plutonic rocks, Atlin, Northern Bristish Columbia: Economic Geology, 95, 1349-1365.

- Redmond, P.B., Einaudi, M.T., Inan, E.E., Landtwing, M.R., Heinrich, C.A., 2004, Copper deposition by fluid cooling in intrusioncentered systems: New insights from the Bingham porphyry ore deposit, Utah: Geology, 32, 217-220.
- Roldán-Quintana, J., 2002, Caracterización geológico-geoquímica y evolución del arco magmático Mesozoico-Terciario entre San Carlos y Maycoba, sur de Sonora, México: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, tesis doctoral, 185 pp.
- Sourirajan S., Kennedy G.C.1962, The system H<sub>2</sub>O-NaCl at elevated temperatures and pressures: American Journal of Science, 260, 115-141.
- Sterner, S.M., Hall, D.L., Bodnar, R.J., 1989, Synthetic fluid inclusions: solubility relations in the system NaCl-KCl- H<sub>2</sub>O under vaporsaturated conditions: Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 989-1006.

- Stewart, J.H., Poole, F.G., Harris, A.G., Repetski, J.E., Wardlaw, B.R., Mamet, B.L., Morales-Ramírez, J.M., 1999, Neoproterozoic(?) to Pensylvanian innershelf, miogeoclinal strata in Sierra Agua Verde, Sonora, Mexico: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 16, 35-62.
- Titley, S.R., 1995, Geological summary and perspective of porphyry copper deposits in Southwestern North America, *in* Pierce, F.W., Bolm, J.G. (eds.), Porphyry copper deposits of the American Cordillera: Tucson, Arizona Geological Society Digest, 20, 6-20.
- Wilson, I.F., Rocha, V.S., 1946, Los yacimientos de carbón de la región de Santa Clara, Mpio. de San Javier, Estado de Sonora: México, D.F., Comité Directivo para la Investigación de los Recursos Minerales de México, 9, 108 pp.

Manuscrito recibido: Abril 27, 2009

- Manuscrito corregido recibido: Septiembre 18, 2009
- Manuscrito aceptado: Septiembre 23, 2009