UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**CARACTERIZAÇÃO ISOTÓPICA DA FONTE DE MINÉRIO E
GEOCRONOLOGIA DOS DEPÓSITOS DE ÁGUA RICA E BAJO DE
LA ALUMBRERA, NW DA ARGENTINA**

Maurício Liska Borba

Orientador: Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta Tassinari

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

**Versão Corrigida
São Paulo
2015**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação
do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Borba, Maurício Liska

Caracterização isotópica da fonte de minério e
geocronologia dos depósitos de Água Rica e Bajo de
la Alumbrera, NW da Argentina / Maurício Liska Borba.

- São Paulo, 2015.

123 p. : il. + mapa

Tese (Doutorado) : IGc/USP

Orient.: Tassinari, Colombo Celso Gaeta

1. Bajo de la Alumbrera 2. Água Rica 3. U-PB
SHRIMP 4. Pórfiro I. Título

*À minha família, todos eles, dos Borba aos Siola
Ao Muca*

“Um homem precisa viajar. Por sua conta, não por meio de histórias, imagens, livros ou TV. Precisa viajar por si, com seus olhos e pés, para entender o que é seu. Para um dia plantar as suas árvores e dar-lhes valor. Conhecer o frio para desfrutar o calor. E o oposto. Sentir a distância e o desabrigo para estar bem sob o próprio teto. Um homem precisa viajar para lugares que não conhece para quebrar essa arrogância que nos faz ver o mundo como o imaginamos, e não simplesmente como é ou pode ser; que nos faz professores e doutores do que não vimos, quando deveríamos ser alunos, e simplesmente ir ver”.

Amyr Klink

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me ajudaram nesta etapa de minha vida e carreira. Gostaria de poder apertar a mão, ou dar um abraço, um a um, e espero um dia retribuir, mas neste momento utilizo este espaço para agradecer.

Agradeço a minha família, que sempre me apoiou e colaborou de forma incondicional minhas decisões profissionais. Em especial ao Muca, que esteve comigo todo o tempo, como uma rocha, me dando alicerce para construir meu caminho. Aos meus pais, Alice e Celmar e àquela que veio ser minha outra mãe, Adélia, muito obrigado por tudo o que fazem por mim. Aos meus irmãos, cunhados, cunhadas e sobrinhos, vocês foram parte imensamente importante, obrigado.

Agradeço a Universidade de São Paulo, em especial ao Instituto de Geociências, por sua excelente infraestrutura e corpo técnico altamente qualificado. Agradeço ainda ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela bolsa de doutorado e pelo financiamento deste projeto.

Agradeço ao meu orientador, Colombo Tassinari, por sua imensa generosidade em aceitar me orientar, me auxiliar com o desenvolvimento da pesquisa e por todo o apoio que me deu ao longo desta tese.

Ao meu orientador de mestrado, Farid Chemale Jr., por sempre estar disposto a colaborar com meu trabalho e seguir me incentivando, seja com ideias, ou com questões, obrigado.

Agradeço à empresa Minera Alumbrera, especialmente ao pessoal da geologia de exploração, em especial a Julio Bruna, Ariana Carrazana e ao Flaco, por todo o apoio logístico na mina e pela disposição das amostras.

Agradeço, ainda, a empresa Yamana Gold Argentina, em especial ao geólogo Pedro Stewart, pelo apoio logístico e disponibilização das amostras.

Aos técnicos do CPGeo que colaboraram neste projeto, mas, em especial, à Izabel Ruiz, Rodrigo Azi e Vasco Loios, por todo seu afinho em fazer um bom trabalho e em transmitir conhecimento. Sua ajuda foi fundamental, muito obrigado.

À Silvana Macedo, do Geolab – USP, por seu incansável apoio, não somente em questões administrativas, mas também pessoais, sempre disposta a ajudar, meu muito obrigado.

Ao pesquisador Kei Sato, por sua ajuda nas análises de SHRIMP-IIe, bem como na interpretação dos resultados.

Ao pesquisador Jason Kirk, que se mostrou incansável em ensinar toda a rotina de laboratório, das análises e da interpretação dos resultados, muito obrigado.

Ao professor Joaquín Ruiz, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Re-Os da Universidade do Arizona e por todo seu apoio neste projeto de pesquisa.

Aos profissionais Mark Baker e Michelle García, da Universidade do Arizona, por toda a ajuda e orientação que me foi dada no período no exterior.

Agradeço aos meus amigos, que sempre estiveram comigo, sejam os de longe, sejam os de perto. Nesta vida a gente vai viajando e criando vínculos e se faz muito difícil enumerar amigos, citar todos, desse modo, dedico este parágrafo a todos esses que tornam meus dias melhores. Meus amigos, a todos vocês, muito obrigado.

I. RESUMO

Os depósitos de tipo Cu-Au (Mo) pórfiro de Água Rica e Bajo de la Alumbrera, NW argentino, estão geneticamente associados às atividades do Complexo Vulcânico Farallón Negro, no Mioceno. Estes depósitos de classe mundial estão inseridos no contexto geotectônico dos Andes Centrais, Província Geológica das Serras Pampeanas Ocidentais e são do tipo Cu-Au (Mo) pórfiro, embora o depósito de Água Rica possua uma série de características epitermais e uma fase de enriquecimento supergênico. Estudos isotópicos e geocronologia de alta resolução foram propostos para os dois depósitos, objetivando investigar a fonte da mineralização e a influência crustal em sua gênese, além de idades para os pórfiros de Água Rica. Os isótopos de Pb mostram que as amostras de rocha total de Bajo de la Alumbrera são menos radiogênicas, com valores de razões muito próximos e apresentam-se menos radiogênicas do que as amostras de rocha total de Água Rica. As amostras de rocha total de Água Rica mostram maior dispersão, mas de certo modo alguma relação com o material analisado (pirita, ou rocha total). As amostras de pirita, de ambos os depósitos apresentam valores de razões similares, o que permite agrupá-las. As composições isotópicas de Pb em sulfetos e em rochas hospedeiras para os depósitos de Água Rica e Bajo de la Alumbrera indicaram que, apesar da diferença nas litologias presentes nos dois depósitos, os valores obtidos são próximos e muito homogêneos. As amostras de sulfetos de Bajo de la Alumbrera apresentam razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ muito próximas das razões de rocha total, porém com discreto enriquecimento em Pb radiogênico. As amostras de sulfetos de Água Rica apresentam distribuição pouco mais variável, no entanto, observa-se que as amostras de pirita de diorito e pirita do metarenito encaixante ficam próximas entre si e próximas das razões de pirita de Bajo de la Alumbrera. Isto pode ser interpretado como fonte e condições de formação similar para estes sulfetos. Os isótopos

de Sr e Nd obtidos e combinados com dados da literatura podem sugerir mais evidências na fonte dos magmas e fluidos para estes depósitos, onde as rochas foram divididas em grupos por afinidades isotópicas. Percebe-se que há rochas de padrão juvenil, incorporadas durante a orogenia Andina, mas também há rochas que indicam a presença de contaminação crustal, não homogênea, com variações nos valores de $\epsilon_{\text{Nd}(t)}$ positivos e negativos. Idades de U-Pb em zircão SHRIMP-IIe nos pórfiros Trampeadero e Quebrada Seca, do depósito de Água Rica, apresentaram idades de $6,20 \pm 0,16$ Ma e $5,66 \pm 0,22$ Ma, respectivamente. Estas idades indicam um intervalo tempo muito curto, de cerca de 0,54 Ma, entre as intrusões que contém as mineralizações de maior teor e sendo as primeiras idades obtidas para as intrusões de Água Rica, por meio de datação por U-Pb SHRIMP em zircão. Estas idades sugerem que as intrusões associadas a mineralizações do depósito Água Rica são as mais jovens das que ocorrem na área do Complexo Farallón Negro. Uma isócrona Re-Os obtida em pirita para o depósito de Água Rica de $6,4 \pm 2,8$ Ma é condizente com a história evolutiva deste depósito. Esta idade, combinada com a idade U-Pb em zircão condiz com a principal fase magmática ocorrida neste depósito e que é tida como a fase principal da mineralização. Com base nos dados, sugere-se que a gênese do depósito de Água Rica ocorreu concomitantemente aos estágios magmáticos finais de Bajo de la Alumbrera, e que esta marca as idades mais jovens para as rochas do Complexo Vulcânico Farallón Negro. Além disso, a participação crustal foi significativa durante a gênese desses depósitos, com uma componente maior no depósito de Água Rica, devido a maior interação dos fluidos magmáticos e mineralizantes com o embasamento Paleozoico. Com base neste estudo, indicamos que em zonas de subducção com baixo ângulo de mergulho, os depósitos minerais gerados podem apresentar maior interação com fluidos crustais do que aqueles em áreas de com placa de alto ângulo.

Palavras-chave: Bajo de la Alumbrera, Água Rica, Complexo Vulcânico Farallón Negro, Cu-Au-Mo pórfiro, U-Pb SHRIMP.

II. ABSTRACT

The Agua Rica and Bajo de la Alumbrera Cu-Au (Mo) porphyry-type deposits, NW Argentina, are genetically associated with the Farallón Negro Volcanic Complex, Miocene age. These world-class deposits of Bajo de la Alumbrera and Agua Rica, located into the tectonic context of the Central Andes, Geological Province of the Sierras Pampeanas, are Cu-Au (Mo) porphyry-type, although the Agua Rica deposit has a number of epithermal features and a supergene enrichment phase. Isotopic studies and high-resolution geochronology were carried out for the two deposits, aiming to investigate the source of the mineralization and crustal influence in its genesis, and ages for the Agua Rica porphyries. Pb isotopes show that the whole-rock samples from Bajo de la Alumbrera are less radiogenic than those from Agua Rica, with close ratio values. The whole-rock samples from Agua Rica show higher dispersion compared to Bajo de la Alumbrera. The pyrite samples from both deposits present similar ratios, which allows grouping them. The Pb isotopic compositions of sulfides and host rocks for the Agua Rica deposit and Bajo de la Alumbrera indicated that, despite the difference in the lithology present in the two deposits, the values obtained are close and very homogeneous. Sulfide samples from Bajo de la Alumbrera show ratios of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ very close to the whole-rock ratios, but with a slight enrichment in radiogenic Pb. Sulfide samples from Agua Rica present variable distribution, however, the pyrite samples from diorite and from metasandstone present ratios close to the pyrite from Bajo de la Alumbrera. This ratios similarity could be interpreted as similar conditions and sources to these sulfides. The Sr and Nd isotopes obtained and combined with literature data may suggest more evidence on the source of magmas and fluids for these deposits. Rocks with juvenile pattern, incorporated during the Andean orogeny, are one group observed, but there are also rocks that indicate the presence of crustal contamination,

not homogeneous, with variations in Epsilon Nd_(t) positive to negative. U-Pb SHRIMP-IIe zircon ages in the porphyries Trampeadero and Quebrada Seca, from the Agua Rica deposit, presented ages of 6.20 ± 0.16 Ma and 5.66 ± 0.22 Ma, respectively. These ages indicate a short time interval between these intrusions, of about 0.54 Ma, and represent the youngest ages obtained for Agua Rica by U-Pb SHRIMP zircon. A Re-Os isochron obtained in pyrite to the Agua Rica deposit of 6.4 ± 2.8 Ma is consistent with the evolution of this deposit. This age, combined with the U-Pb SHRIMP zircon ages matches the main magmatic phase and shows that the main mineralization phase is coeval to the intrusions. Based on these data, it is suggested that the genesis of the Agua Rica deposit was coeval to the last magmatic stages of Bajo de la Alumbrera, and this marks the youngest ages to the Farallón Negro Volcanic Complex rocks. In addition, the crustal participation was significant in the genesis of these deposits, with a major component in the Agua Rica deposit, because the fluids interaction with the Paleozoic basement. Based on this study, we indicated that in flat-subduction zones, the mineral deposits generated present more significant interaction with the crustal fluids than those normal subduction zones.

Key-words: Bajo de la Alumbrera, Agua Rica, Farallón Negro, Cu-Au-Mo porphyry, U-Pb SHRIMP.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ESTRUTURA DA TESE	4
1.2. Objetivos	5
1.3. Localização da Área e Acessos	5
2. MATERIAIS E MÉTODOS	11
2.1. Revisão Bibliográfica	11
2.2. Trabalho de Campo	11
2.3. Petrografia	15
2.4. Aplicação de Isótopos Radiogênicos	15
2.4.1. Preparação de amostras para análises isotópicas	17
2.4.2. Aplicação de Isótopos Estáveis	30
3. CONTEXTO GEOLÓGICO	33
3.1. Contexto Geológico e Geotectônico Regional dos Andes Centrais e da Província Geológica das Serras Pampeanas	33
3.1.1. Serras Pampeanas	35
3.2. Complexo Vulcânico Farallón Negro	38
3.2.1. Geologia do Depósito Bajo de la Alumbrera	40
3.2.2. Geologia do Depósito de Água Rica	52
4. RESULTADOS	58
4.1. Idades U-Pb obtidas com <i>SHRIMP-IIe</i>	58
4.2. Isótopos de Chumbo	64
4.3. Isótopos de Estrôncio e Neodímio	71
4.4. Isótopos de Rênio e Ósmio	77
4.5. Isótopos de Enxofre	79
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	82
5.1. As idades U-Pb SHRIMP-IIe em zircão e Re-Os em pirita do Depósito de Água Rica e sua relação com as idades existentes e a idade Rb-Sr obtida em pirita do Bajo de la Alumbrera	82

5.2. Isótopos de Pb, Sr e Nd em rocha total e sulfetos e seu significado nos depósitos de Bajo de la Alumbrera e Água Rica	85
6. CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mapa de localização e acessos.	7
Figura 2: Imagem de satélite com a vista regional da área de estudo.	8
Figura 3: Imagem de satélite com aproximação para as três minas apontadas na tese.	8
Figura 4: Imagem com detalhe para a Mina Bajo de la Alumbrera.	9
Figura 5: Imagem de satélite com detalhe para o depósito de Água Rica.	9
Figura 6: Imagem de satélite com detalhe para a Mina Capillitas, na localidade de mesmo nome.	10
Figura 7: Galpão de testemunhos do depósito de Água Rica (esquerda) e amostra de mão com calcopirita (direita).....	13
Figura 8: Amostra de testemunho, Projeto Água Rica, com pirita e covelita.	13
Figura 9: Galpão de testemunhos Mina Bajo de la Alumbrera. Galpão 1 (esquerda) galpão 2 (direita).	13
Figura 10: Imageamento por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) elétrons retro espalhados (esquerda) e catodoluminescência (direita).....	18
Figura 11: Plotagem do número de publicações por ano versus método isotópico aplicado (Schoene, 2014).	20

Figura 12: Equipamento SHRIMP-IIe do Geolab – USP.....	21
Figura 13: Mapa de localização dos principais depósitos minerais, do Neógeno, dos Andes Centrais, com contornos das linhas sísmicas e suas profundidades em relação à zona Wadati-Benioff (Bissig, <i>et al.</i> , 2002).....	34
Figura 14: Mapa Geológico Regional da zona do Complexo Vulcânico Farallón Negro, com a Serra del Aconquija e localização dos depósitos estudados (Bossi & Muruaga, 2009)	37
Figura 15: Mapa com lineamentos regionais e os principais depósitos de tipo pórfiro da região. Marcação da Zona de Transferência de Tucumán e dos depósitos estudados na tese (Roy <i>et al.</i> , 2006).	38
Figura 16: Mapa geológico do Complexo Vulcânico Farallón Negro. Proffett (2003), modificado por Borba <i>et al.</i> 2015 (submetido).....	40
Figura 17: Principais feições texturais macroscópicas presentes no depósito de Bajo de la Alumbrera.....	44
Figura 18: Fotomicrografias de algumas texturas encontradas no depósito de Bajo de la Alumbrera.....	45
Figura 19: Depósito de Bajo de la Alumbrera, na década de 1990, antes da extração de minério (foto da foto original presente no escritório da mina).....	46
Figura 20: imagem atual do depósito de Bajo de la Alumbrera, com a cava a céu-aberto (atualmente com cerca de 600 m de profundidade).....	46
Figura 21: Mapa litológico da porção de cava da Mina Bajo de la Alumbrera. As linhas pretas marcam os poços amostrados (próxima página, tamanho A3).	47

Figura 22: Mapa de zonas de alteração da porção de cava da Mina Bajo de la Alumbreira. As linhas pretas marcam os poços amostrados (próxima página, tamanho A3).	48
Figura 23: Mapa com teores de cobre na porção de cava da Mina Bajo de la Alumbreira. As linhas pretas marcam os poços amostrados (próxima página, tamanho A3).....	49
Figura 24: Mapa com teores de ouro na porção de cava da Mina Bajo de la Alumbreira. As linhas pretas marcam os poços amostrados (próxima página, tamanho A3).....	50
Figura 25: Mapa com teores de molibdênio na porção de cava da Mina Bajo de la Alumbreira. As linhas pretas marcam os poços amostrados (próxima página, tamanho A3).	51
Figura 26: Vista do depósito de Agua Rica, ao fundo. Foto tirada desde o alto do depósito Filo Colorado.....	53
Figura 27: Vista do Depósito de Água Rica, desde o acampamento Agua Rica. Somente estradas até o momento, que levam à área onde foi realizada a sondagem.	53
Figura 28: Principais feições macroscópicas do depósito de Água Rica.	54
Figura 29: Fotomicrografias de algumas das principais feições do depósito de Água Rica.	55
Figura 30: Fotomicrografias de algumas das principais feições do depósito de Água Rica.	56
Figura 31: Mapa Litologia da área exploratória do de depósito de Água Rica. Minera Agua Rica, BHP 1998 e Landtwing <i>et al.</i> , 2002.	57
Figura 32: Imagem CL com os zircões selecionados da amostra 101202, com indicação da localização dos pontos onde foi feita a análises.	61

Figura 33: Diagrama Concórdia Tera-Wasserburg com eixos $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ com os resultados da amostra 101202. (Tera & Wasserburg, 1973, 1974).....	61
Figura 34: Diagrama de barras, com Pb comum corrigido por meio de ^{204}Pb medido, para amostra 101202.	62
Figura 35: Imagem CL com os zircões selecionados da amostra 101205, com indicação da localização dos pontos onde foi feita a análises.	63
Figura 36: Diagrama Concórdia Tera-Wasserburg com eixos $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ com os resultados da amostra 101205. (Tera & Wasserburg, 1973, 1974).....	63
Figura 37: Diagrama estatístico, com Pb comum corrigido, para amostra 101205.	64
Figura 38: Gráfico de dispersão com as razões de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para as amostras analisadas dos depósitos de Bajo de la Alumbrera e Água Rica e dado compilado da Mina Capillitas (Tilton <i>et al.</i> , 1981). As linhas e as elipses na figura foram colocadas para indicar agrupamentos de amostras e linhas de tendência.	67
Figura 39: Diagrama de isótopos de Pb, comparando as amostras dos depósitos estudados. Curvas de evolução isotópica do Pb (versão IV) para modelo de reservatórios juntos com campos contendo a composição moderna média provável. Pontos ao longo de cada curva indicam o tempo progressivamente mais velho em incrementos de 0.1 Ga (Zartman & Haines, 1988). Amostras Capillitas sulfeto (Tilton <i>et al.</i> , 1981).	69
Figura 40: Diagrama de isótopos de Pb, comparando as razões isotópicas das amostras estudadas. Campos representam os vários ambientes tectônicos, Doe & Zartman (1979). Amostras Capillitas sulfeto (Tilton <i>et al.</i> , 1981).	70
Figura 41: Diagrama de isótopos de Pb, comparando as razões isotópicas das amostras estudadas e assinaturas isotópicas nos campos das “rochas ígneas andinas” e “sedimentos	

da Placa de Nazca. Diagrama modificado de McDaniel <i>et al.</i> , 1997. Amostras Capillitas sulfeto (Tilton <i>et al.</i> , 1981).	71
Figura 42: Diagrama de isótopos de Sr versus épsilon Nd das amostras estudadas.....	74
Figura 43: Diagrama de isótopos de Sr-Nd comparando as razões isotópicas das amostras estudadas. As curvas de evolução isotópica (versão IV) para modelo de reservatórios juntos com campos contendo a composição moderna média provável. Pontos ao longo de cada curva indicam o tempo progressivamente mais velho em incrementos de 0.1 Ga (Zartman & Haines, 1988). Amostra CAP 11 (Breitenmoser, 1999) e amostra BLA 67 (Ulrich, 1999).	75
Figura 44: Diagrama de isócronas de Rb-Sr em lixiviado de pirita.	76
Figura 45: Diagrama isócrona de Re-Os, a partir das razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ versus $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ com para o Depósito de Água Rica.	78
Figura 46: Diagrama isócrona de Re-Os com as concentrações ^{187}Re e ^{187}Os , para o Depósito de Água Rica.	79
Figura 47: Diagrama com a variação dos isótopos de enxofre para oceano, evaporitos e sulfetos de origem ígnea e bacterogênica de Ohmoto & Goldhaber, (1979) e para as amostras estudadas neste trabalho.	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Amostras selecionadas para análises isotópicas.	14
Tabela 2: Dados U-Pb SHRIMP-IIe da amostra 101202, do Pórfiro Trampeadero, Depósito de Água Rica.	59

Tabela 4: Composição Isotópica de Pb para minerais de minério e rochas hospedeiras das mineralizações de Bajo Alumbreira, Agua Rica e Capillitas.	65
Tabela 5: Dados isotópicos de Sr e Nd das amostras analisadas.	72
Tabela 6: Dados isotópicos de Rb-Sr em lixiviado de pirita da amostra PAR-BA-072 de Bajo de la Alumbreira.....	76
Tabela 7: Dados isotópicos de Re-Os obtidos para as amostras de pirita e concentrados dos depósitos de Bajo de la Alumbreira e Água Rica.	77
Tabela 8: Dados de isótopos de enxofre $\delta^{34}\text{S}$, apresentados em valores per mil.....	80
Tabela 9: Síntese dos dados geocronológicos para as fases de alteração do depósito de Água Rica	83

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Esforços para descobrir novos depósitos de tipo pórfiro de classe mundial são um dos maiores desafios para os geólogos ao redor do mundo. Isso porque, depósitos desse tipo contribuem com três quartos do suprimento global de cobre, metade do molibdênio e um quinto do suprimento de ouro (Sillitoe, 2010). Estudos buscando um melhor entendimento desse tipo de ocorrência foram se aprimorando e aprofundando à medida que novas tecnologias foram surgindo. A aplicação de isótopos radiogênicos vem contribuindo com a formação de conhecimento nessa área e foi a ferramenta utilizada para esta tese.

A abordagem isotópica no estudo de fontes minério e de interação crustal no processo de gênese de dois depósitos, de tipo pórfiro, da região noroeste da Argentina, são o tema do presente trabalho. O depósito de Bajo de la Alumbrera é de tipo Cu-Au pórfiro, e Água Rica de tipo Cu-Mo-Au pórfiro, com sistema epitermal sobreposto, tendo ambos sua gênese associada a atividades do Complexo Vulcânico Farallón Negro, durante o Mioceno. Na região de estudo, ocorre uma variação regional no ângulo de subducção da Placa de Nazca (zona de *flat-slab*), sob a Placa Sul Americana, razão pela qual é atribuída a atividade vulcânica nessa área durante o Mioceno (Barazangi & Isacks, 1976; Kay *et al.*, 1988; Kay & Abbruzzi, 1996; Kay & Mpodozis, 2002). O Complexo Vulcânico Farallón Negro pode ser caracterizado por estrato-vulcões erodidos, formado por andesitos, basaltos e dacitos extrudidos a partir de diversos centros vulcânicos (Llambías, 1970; Llambías 1972; Sasso & Clark, 1998).

O depósito de Bajo de la Alumbrera é formado por uma série de intrusões dacíticas porfiríticas, onde o principal mineral de minério de cobre é a calcopirita, que ocorre disseminada e em veios. A ocorrência de ouro se dá na forma de grãos livres principalmente, mas também agregado à calcopirita e à pirita. A molibdenita é comum, porém não é abundante, possui granulometria muito fina, ocorrendo nas porções mais externas do depósito, associada a veios de anidrita, veios de quartzo e preenchendo fraturas. Esfalerita e galena estão restritas as zonas de falha, a veios tardios de carbonato e de quartzo. A produção da mina é de 180.000 toneladas/ano de cobre e 600.000 onças Troy de ouro, os teores de minério são de 0,54% Cu e 0,64 g/t Au (a produção de molibdênio não foi divulgada pela companhia).

O depósito de Água Rica tem sua gênese relacionada as últimas atividades intrusivas do Complexo Vulcânico Farallón Negro, contando com duas intrusões porfiríticas mineralizadas principais, além de brechas hidrotermais e intrusões tardias estéreis. Ocorrem ainda brechas hidrotermais na zona central do depósito. A mineralização pode ser dividida em três fases principais, uma fase primária com as intrusões porfiríticas com mineralização de cobre, ouro e molibdênio. Na segunda fase, caracterizada como epitermal, com cobre, ouro, prata, arsênio, chumbo e zinco e a terceira fase, com enriquecimento supergênico, contendo mineralização de cobre. O principal minério de cobre é a calcopirita, que ocorre livre, ou como inclusão na pirita. Bornita também ocorre, tanto disseminada, quanto em veios. A molibdenita ocorre em veios marginais principalmente e em maior quantidade nas brechas hidrotermais e na margem de um dos pórfiros. O ouro ocorre livre, assim como a prata. A fase epitermal é marcada por covelita, enargita, esfalerita e galena, além da pirita, estando associada a alteração argílica avançada contendo pirofilita e alunita. Água Rica tem estimativas de ao menos 24 anos de extração de minério a partir do início das operações, ainda sem data para iniciar. O depósito tem reservas provadas de 797 milhões de toneladas a 0,49% Cu, 0,23 g/t Au, 3,5 g/t Ag e 0,031% Mo.

Depósitos de tipo pórfiro são notadamente de caráter singenético, onde a mineralização se dá quando os fluídos hidrotermais que acompanham as intrusões porfiríticas são enriquecidos em metais, que se depositam na forma de minério, processo que em geral ocorre a baixas profundidades (2-8 km).

Em depósitos do tipo Cu-Au (Mo) o teor de Cu é comparável ao do tipo Cu-pórfiro, entretanto, o teor de Au pode variar de 0,2 até 2,0 g/t. Em Bajo de la Alumbrera o teor de Au é de 0,64 g/t, sendo, por isso, considerado um depósito da categoria rico em Au (*gold-rich deposit*) e em Água Rica o teor é de 0,23 g/t, o que o torna subproduto, mas não o eleva à mesma categoria.

Bajo de la Alumbrera é uma mina de cava a céu aberto (*open pit*) que teve início das suas atividades em 1997, embora sua descoberta date da década de 1950. Está localizada a leste da Cordilheira dos Andes, na província de Catamarca, a cerca de 2600 metros de altitude. Os direitos de exploração pertencem a YMAD - *Yacimientos Mineros de Agua de Dionisio*, uma sociedade integrada pelo governo de Catamarca, Universidade Nacional de Tucumán e Governo Federal da Argentina. A empresa YMAD formou uma união de empresas para gerenciar a exploração da mina, a chamada *Minera Alumbrera Limited*, que é

formada por três empresas: a suíça *Xstrata*, que detém 50% das ações e as canadenses *Goldcorp Inc* com 37,5% e *Yamana Gold* com os 12,5% restantes. Bajo de la Alumbrera está entre as minas de cobre e ouro a céu aberto mais importantes do mundo, sendo a maior da Argentina. Na mina, o processamento do material é feito por trituração, moagem e flotação, com produção média anual de 650.000 toneladas de concentrado, sendo 180.000 toneladas de cobre e 600.000 onças Troy de ouro. O ouro é então recuperado em forma de concentrado e também como ouro *doré*. Os concentrados de minério obtidos são transportados por via de um mineroduto de 316 km, que vai da mina até a cidade de Cruz del Norte, na província de Tucumán. Nessa cidade está a planta de filtragem e é onde o minério é carregado em vagões, seguindo por ferrovia até um porto do Rio Paraná, o Puerto Alumbrera, na cidade de San Lorenzo, província de Santa Fé, de onde então é exportado principalmente para os Estados Unidos e a Europa. Bajo de la Alumbrera que tinha 2016 como ano de fim das atividades de extração, teve estimativas de produção prorrogadas até 2019.

O depósito de Água Rica está localizado na Serra de Aconquija, acima de 3100 metros de altitude e ainda não teve as atividades de extração iniciadas. O Projeto Água Rica está localizado na província de Catamarca, cerca de 32 km a leste de Bajo de la Alumbrera. A área onde está este projeto possui um interessante histórico de prospecção mineral, que se iniciou ainda no início dos anos 1900. Nessa época, ainda referida como “Mina El Negro”, “Montenegro” ou “Cerro Rico”, entre 1900-1915, havia mineração um pequeno garimpo de onde era extraído minério de cobre e levado em mulas até a cidade de Andalgalá, onde atualmente está a sede da Água Rica. Desde então, foi um longo período, até que o potencial da área fosse confirmado, pois até 1950 era considerada sem potencial comercial significativo. Em 1963, as áreas ao redor da Mina El Negro foram requeridas, com o nome “Minera Água Rica”, sendo que em 1965 comprovou-se a existência de um sistema de tipo pórfiro e o nome do projeto passou a chamar “Mi Vida”. Os trabalhos de exploração seguiram por mais vinte anos, quando 1986 a empresa BHP (Broken Hill Proprietary Ltd.) adquiriu o projeto, que até 1993, com trabalhos de mapeamento de detalhe pode definir os alvos principais, quando 1994 foram feitas 6 perfurações de sondagem. Em 1995 o projeto possuía mais de 10.000 metros de testemunhos de sondagem, divididos em 28 furos, foi neste ano que a empresa Northern Orion Exploration Ltd. adquiriu 30% da empresa. O Projeto Água Rica atualmente conta com mais de 30.000 metros de sondagem, em 176 furos, além de 2 túneis e pertence a empresa Yamana Gold. Entre os anos 2011-2014 a Minera Alumbrera

foi a *share holder*, com preferência de compra do projeto, estudando explorar a área, utilizando a mesma planta de beneficiamento, mineroduto e demais infraestrutura, o que não se concretizou. De acordo com Yamana Gold, a empresa está revisando o projeto para propor início das atividades futuramente. Em 2014 foi assinado um MOU (*Memorandum of Understanding*) com o governo de Catamarca e outras companhias, incluindo YMAD, afim de garantir os avanços para que Água Rica se torne uma mina em breve.

Associadas a este complexo vulcânico, existem ainda outras ocorrências de menor importância econômica, como os depósitos Farallón Negro, Bajo Água Tapada, Bajo el Durazno, todos de cobre. Existe ainda a Mina Capillitas, que é um importante fornecedor de rodocrosita, vendida como gema e que neste estudo utilizamos dados compilados para comparação. Um depósito também associado ao complexo vulcânico, estando a leste de Água Rica, chama-se Filo Colorado, também requerido pela empresa *Xstrata*. Filo Colorado possui pesquisas para minério de cobre e molibdênio, mas com poucos dados (divulgados), por estar em altitude elevada (acima de 3500 m) e em zona de glaciares, o que gera muitos impasses político-ambientais naquele país.

Esta tese dá continuidade a um estudo abordado pelo autor do projeto em seu trabalho de conclusão de curso e seu mestrado (Borba, 2008 e Borba, 2011). A principal justificativa para dar-se seguimento nesta pesquisa foi a necessidade de verificar os intervalos intrusão-mineralização, por meio de geocronologia em rocha e minério. Além disso, pretendia-se aprofundar o estudo prévio que buscava entender as assinaturas isotópicas da área, no contexto andino e no contexto geotectônico. Dentro de um objetivo maior, buscou-se contribuir no conhecimento científico local e regional a respeito do tema de depósitos de tipo pórfiro.

1.1. ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está estruturada na forma de capítulos, sendo composta por sete capítulos. No Capítulo I é exposta a introdução, apresentando-se a localização geográfica da área de estudo e fazendo-se um apanhado geral das características de cada depósito mineral estudado na tese. Os objetivos são apresentados, de forma a mostrar-se o problema e dúvidas que buscou-se resolver com a tese. No Capítulo II são apresentados os métodos empregados para se resolver a problemática levantada. No Capítulo III o contexto geológico é mostrado,

fazendo-se um apanhando do conhecimento que se tem da área, nos contextos regional e local. No Capítulo IV são apresentados os resultados adquiridos e no Capítulo V é feita a discussão dos dados obtidos. No Capítulo VI são apresentadas as conclusões da tese.

1.2. OBJETIVOS

Para a tese de doutorado, os principais objetivos a propostos foram:

- (i) determinar as idades absolutas das intrusões do depósito de Água Rica, utilizando o método U-Pb SHRIMP-IIe em zircão;
- (ii) caracterizar a fonte dos fluidos mineralizantes por meio de aplicação de isótopos estáveis de S aliados a isótopos de Pb, Nd e Sr, com intuito de verificar se houve contribuição crustal nesses elementos, bem como se os fluidos eram unicamente magmáticos ou se houve contribuição isotópica das encaixantes pela interação fluido-rocha (assinaturas isotópicas);
- (iii) obter a idade da mineralização nos depósitos de Bajo de la Alumbrera e Água Rica através do método Re-Os diretamente em sulfetos (e.g. pirita). Para com isso verificar o intervalo de tempo entre as intrusões e a mineralização.

1.3. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA E ACESSOS

A área de estudo está localizada entre as latitudes 26° 37' S e 27° 23' S e as longitudes 65° 50' W e 66° 24' W, na Província de Catamarca, noroeste da Argentina, a 1.100 km a norte da capital Buenos Aires (Figura 1). Nessa região encontra-se um importante distrito mineiro, Distrito Farallón Negro, (Figura 2 e Figura 3), onde ocorrem depósitos minerais de baixa e média importância econômica, mas também a Mina Bajo de la Alumbrera (Figura 4), o depósito de Água Rica (Figura 5) e a Mina Capillitas (Figura 6).

A Mina Bajo de la Alumbrera localiza-se a cerca de 320 km a sudoeste da cidade de San Miguel de Tucumán, Província de Tucumán, que possui o aeroporto mais conveniente. De San Miguel de Tucumán segue-se em veículo 4x4 pela rodovia “Ruta 380” sentido sul até a cidade de Famaillá, onde toma-se a “Ruta 307” sentido norte até a cidade de Tafí del Valle. Tafi del Valle está quase na fronteira com a Província de Catamarca, onde um pouco mais a norte, a rodovia “Ruta 307” passa a chamar-se “Ruta 337”, que segue até a cidade de

Santa María. Santa María apresenta boa infraestrutura para pernoite e alimentação. Desde lá toma-se a rodovia nacional “Ruta 40”, que dá acesso a mina Bajo de la Alumbrera.

O Projeto Água Rica pode ser acessado de mesmo modo até a cidade de Santa María. Para acesso ao projeto, é necessário primeiramente seguir até a cidade de Andalgalá, para tal, toma-se a “Ruta 40” no sentido sul, desde Santa María. Este trajeto vai circundando a Serra de Aconquija, seguindo até a “Ruta 60” e depois pela via estadual “Ruta 46” até a cidade de Andalgalá. Andalgalá possui infraestrutura hoteleira e comercial, sendo também onde se localizam o escritório principal da empresa e os galpões com os testemunhos de sondagem. O projeto Água Rica dista cerca de 25 km a norte da cidade de Andalgalá, na Serra de Aconquija, o percurso se dá por estradas sem pavimentação, que circundam a montanha. No período de campo não foi possível acessar o projeto, somente o galpão de testemunhos de sondagem, devido a uma barreira na estrada, onde manifestantes que se opunham à mineração proibiam o acesso à área.

Figura 1: Mapa de localização e acessos.

Figura 2: Imagem de satélite com a vista regional da área de estudo.

Figura 3: Imagem de satélite com aproximação para as três minas apontadas na tese.

Figura 4: Imagem com detalhe para a Mina Bajo de la Alumbrera.

Figura 5: Imagem de satélite com detalhe para o depósito de Água Rica.

Figura 6: Imagem de satélite com detalhe para a Mina Capillitas, na localidade de mesmo nome.

CAPÍTULO II

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica, devido sua grande importância, foi realizada ao longo de todo o período do doutorado. Se procurou fazer um apanhado geral de artigos científicos, livros, teses, dissertações e resumos em anais de eventos que tratam do assunto, buscando-se a maior abrangência possível do tema. Geologia dos Andes Centrais, depósitos de tipo pórfiro, depósitos epitermais, geocronologia, geologia isotópica aplicada, além de trabalhos específicos sobre os depósitos tema: Água Rica e Bajo de la Alumbrera. Desse modo, tentou-se definir pontos que ainda eram desconhecidos, dúvidas pendentes e aprofundar-se o conhecimento sobre o tópico.

Para os depósitos de Bajo de la Alumbrera e de Água Rica, existe uma boa quantidade de dados isotópicos (McBride *et al.*, 1976; Sasso & Clark, 1998; Perelló *et al.*, 1998; Roco & Koukharsky, 1999; Ulrich *et al.* 2002; Halter *et al.*, 2004; Harris *et al.*, 2004; Harris *et al.*, 2006, Borba *et al.* 2008; Borba 2008; Harris *et al.* 2008). Percebe-se, no entanto, que a maior parte destes dados foi obtida para o depósito de Bajo de la Alumbrera, permanecendo o depósito de Água Rica com carência de informação desse tipo. Como base de dados de busca foram utilizados o Portal de Periódicos da CAPES, a base de dados do Sistema de Bibliotecas da USP, o portal SCOPUS, o portal Science Direct, a base de dados do Sistema de Bibliotecas da Universidade do Arizona e mapas da base de dados do Serviço Geológico da Argentina, bem como material impresso na forma de livros e teses.

2.2. TRABALHO DE CAMPO

A área de trabalho está localizada em altitudes elevadas, possuindo clima semiárido e árido, razão pela qual as empresas tendem a solicitar que seja dada preferência aos trabalhos nos períodos de primavera, ou outono, evitando temperaturas extremas de inverno

e verão. O trabalho de campo foi realizado entre os meses de outubro e novembro de 2011, num total de 22 dias. O campo foi dividido em duas etapas, onde a primeira foi nos dois galpões de testemunhos de sondagem do Projeto Água Rica, na cidade de Andalgá (Figura 7 e Figura 8). A segunda etapa do trabalho foi na Mina Bajo de la Alumbrera, também nos galpões de testemunhos de sondagem (Figura 9).

As amostras foram coletadas de diferentes zonas de alteração nos depósitos pórfiros (propilítica, sericítica, potássica, argílica e argílica avançada). Embora tenham sido coletadas diversas amostras dos dois depósitos, selecionou-se amostras para as análises desejadas (Tabela 1).

No depósito de Bajo de la Alumbrera os teores de cobre e de molibdênio estão inversamente relacionados, ou seja, zonas ricas no primeiro elemento, são pobres no segundo. Isso se reflete na distribuição de calcopirita e de molibdenita, então, em alguns pontos foi necessário elege-se distintos poços para amostragem para que fosse possível ter os minerais de cobre e a molibdenita.

Em Água Rica a distribuição dos sulfetos é um tanto mais complexa, devido ao fato de possuir uma fase epitermal associada ao pórfiro. Essa alteração gerou sulfetos de baixa temperatura e comuns a estado de *high sulfidation* (e.g. covelita), que também buscou-se separar zonas com este mineral. No depósito de Água Rica, as fases com molibdenita são muito finas, o que dificultou sua identificação na seleção das amostras.

Para amostragem, optou-se por poços que permitissem amostragem de pórfiros distintos (e.g. P1 e P2 em Bajo de la Alumbrera; Trampeadero e Quebrada Seca em Água Rica), bem como de distintas zonas de alteração. Em seguida, selecionados os poços, foram descritos trechos importantes ao estudo e buscou-se os trechos com mineralização. Eleito o trecho de amostragem, foram feitas descrições detalhadas e então coletou-se um pedaço de cerca de 25-30 cm (diâmetro HQ da broca de sondagem), dependendo da amostra.

Dentre os problemas enfrentados na amostragem, em Bajo de la Alumbrera, foi a falta de alguns trechos nos poços. Devido a novos projetos de sondagem na área ao redor da mina, o galpão foi dando lugar a novos testemunhos, alocando-se os antigos em um galpão secundário. Nessa mudança foram perdidos metros amostrados de alguns poços, que ficaram incompletos. Para o depósito de Água Rica, também foram necessárias amostras para separação de zircão, então quando possível tomou-se duplicatas. Neste caso, por ser um depósito ainda em fase de estudo de viabilidade econômica, a amostragem foi um pouco

restritiva por parte da empresa, permitindo limitado número de amostras por questões de sigilo de dados.

Figura 7: Galpão de testemunhos do depósito de Água Rica (esquerda) e amostra de mão com calcopirita (direita).

Figura 8: Amostra de testemunho, Projeto Água Rica, com pirita e covelita.

Figura 9: Galpão de testemunhos Mina Bajo de la Alumbrera. Galpão 1 (esquerda) galpão 2 (direita).

Tabela 1: Amostras selecionadas para análises isotópicas.

Amostra	Litologia	Depósito	Poço Profund.	Alteração	Descrição
PAR-BA-003	Xisto	Agua Rica	GT-05-03 55 m	Sericítica	Rocha encaixante, xisto com alteração sericítica, com veios de quartzo e presença de pirita e covelita
PAR-BA-004	Xisto	Agua Rica	GT-05-03 101,5 m	Sericítica	Rocha encaixante, xisto com alteração sericítica, presença de quartzo, biotita, sericita e epidoto
PAR-BA-006	Diorito	Agua Rica	DH-07-30 35,45 m	Potássica	Diorito de granulometria fina a média, com biotita e veios de quartzo e pirita (pórfiro Melcho)
PAR-BA-010	Diorito	Agua Rica	DH-07-36 38,8 m	Sem alteração	Diorito de granulometria fina a média, com biotita, pirita ocorre disseminada (pórfiro Melcho)
PAR-BA-018	Dacito	Agua Rica	AR-153 283,6 m	High Sulfidation	Pórfiro feldspático, granulometria média, com veios de pirita, apresenta covelita e alunita (pórfiro Trampeadero)
PAR-BA-019	Dacito	Agua Rica	AR-82 384 m	High Sulfidation	Pórfiro feldspático, granulometria média, com veios de pirita, apresenta covelita e alunita (pórfiro Trampeadero)
PAR-BA-020	Dacito	Agua Rica	AR-149 428 m	High Sulfidation	Pórfiro feldspático, granulometria média, veios de pirita e covelita disseminada (pórfiro Seca Norte)
PAR-BA-024	Brecha Hidrotermal	Agua Rica	AR-105 214 m	High Sulfidation	Brecha hidrotermal matriz suportada, clastos de pórfiro feldspático, apresenta quartzo hidrotermal, pirita, covelita e esfalerita disseminadas.
PAR-BA-028	Brecha Hidrotermal	Agua Rica	AR-155 105,7 m	Argilica Avançada	Brecha hidrotermal, matriz suportada, com pirofilita, alunita e illita preenchendo fraturas.
PAR-BA-031	Andesito	Alumbrera	46.4-52.2 234 m	Potássica	Pórfiro com alteração potássica predominante, veios de calcopirita abundantes, zonas com quartzo e magnetita.
PAR-BA-032	Dacito	Alumbrera	43.3-33.3 265 m	Potássica	Pórfiro com alteração potássica predominante, calcopirita em pequenos veios
PAR-BA-033	Andesito	Alumbrera	40.4-50.1 83 m	Sericítica	Andesito, com textura porfirítica preservada, presença de calcopirita em pequenos veios.
PAR-BA-034	Andesito	Alumbrera	40.4-50.1 91 m	Sericítica	Andesito, com textura porfirítica preservada, presença de pirita e pouca calcopirita.
PAR-BA-035	Andesito	Alumbrera	46.4-57.0 99.5 m	Potássica	Andesito com textura porfirítica preservada, possui veios de pirita e calcopirita, venulações com anidrita e molibdenita
PAR-BA-036	Dacito	Alumbrera	46.4-57.0 99 m	Potássica	Pórfiro com alteração potássica predominante, veios de calcopirita abundantes.
PAR-BA-037	Dacito	Alumbrera	46.4-57.0 131 m	Potássica	Pórfiro com alteração potássica predominante, veios de calcopirita e pirita abundantes, zonas com quartzo e magnetita.
PAR-BA-038	Andesito	Alumbrera	46.4-57.0 131,5 m	Potássica	Andesito com textura porfirítica preservada, veios de pirita e calcopirita.
PAR-BA-039	Andesito	Alumbrera	44.3-43.4 137 m	Potássica	Andesito com textura porfirítica preservada, possui veios de pirita e calcopirita, molibdenita muito fina (?).
PAR-BA-040	Andesito	Alumbrera	43.3-33.3 12,7 m	Propilítica	Andesito, com forte presença de epidoto e clorita, pouca pirita.
PAR-BA-041	Andesito	Alumbrera	43.3-33.3 20,5 m	Propilítica	Andesito, com forte presença de epidoto e clorita, pouca pirita.
PAR-BA-042	Andesito	Alumbrera	38.1-51.1 205 m	Potássica	Andesito com textura obliterada pela alteração potássica, ocorre alteração sericítica sobreposta em porções restritas, possui veios de pirita.
PAR-BA-050	Dacito	Alumbrera	38.1-51.1 232 m	Sericítica	Dacito onde a porção porfirítica encontra-se melhor preservada, possui veios de anidrita com molibdenita.
PAR-BA-053	Dacito	Alumbrera	38.1-51.1 245 m	Sericítica	Dacito, com <i>stockwork</i> bastante desenvolvido com veios tardios de gipsita com pirita.
PAR-BA-071	Dacito	Alumbrera	50.4-64.3 476 m	Sericítica	Pórfiro, alteração sericítica moderada a fraca, possui veios carbonáticos tardios, venulações de quartzo e gipsita e finos grãos de molibdenita.
PAR-BA-072	Dacito	Alumbrera	50.4-64.3 577 m	Potássica	Pórfiro com alteração potássica predominante, veios de calcopirita abundantes, zonas com quartzo e magnetita.
PAR-BA-073	Dacito	Alumbrera	50.4-64.3 173 m	Sericítica	Pórfiro com alteração sericítica intensa, que tornou a matriz uma massa de cor marrom, onde poucos fenocristais estão preservados, possui veios com magnetita, veios com gipsita contendo pirita e molibdenita.
PAR-BA-079	Dacito	Alumbrera	45.47-4 193 m	Quartzo Magnetita	Possível porção distal do pórfiro P3, xenólitos de andesitos (P2?). Apresenta veios de pirita e calcopirita pouco representativos. Zona com quartzo e magnetita.

PAR-BA-080	Dacito	Alumbrera	45.47-4201 m	Quartzo Magnetita	Ainda na porção distal do pórfiro P3. Apresenta veios de pirita de até 3 mm de espessura. Zona de quartzo e magnetita.
MEXP-001	Andesito	Alumbrera	Superfície	Sericítica	Andesito porfírico, presença de gipsita em pátina, calcopirita e pirita.

2.3. PETROGRAFIA

Foram selecionadas amostras para a confecção de lâminas delgadas-polidas, de 30 micrômetros de espessura, para análise em microscópio petrográfico por luz transmitida e refletida. Foi utilizado o microscópio petrográfico Zeiss Axioplan, com câmera acoplada, do Laboratório de Ótica do Departamento de Mineralogia e Geotectônica e no Laboratório de Petrografia Sedimentar do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, ambos do IGc-USP. Planejou-se assim a caracterização das rochas hospedeiras e dos minerais de minério (sulfetos em sua maioria, como calcopirita, pirita, molibdenita, covelita, dentre outros). As rochas foram classificadas de acordo com sua litologia, muitas vezes algo difícil devido à forte alteração hidrotermal. Buscou-se separar as zonas de alteração a qual pertencia a rocha e suas paragêneses. Tratam-se em maioria de rochas vulcânicas e subvulcânicas, porém existe a presença de rochas metassedimentares e graníticas (encaixantes mineralizadas do Projeto Água Rica).

No trabalho de petrografia, buscou-se a determinação das paragêneses minerais presentes em cada amostra e sua representatividade no poço e no depósito como um todo. Os dados petrográficos, dada sua importância, são apresentados junto da geologia dos depósitos, no Capítulo III.

2.4. APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS RADIOGÊNICOS

A geologia isotópica e geocronologia são ferramentas que têm ajudado imensamente na evolução do conhecimento do nosso planeta e sua evolução. Existem inúmeras aplicações para a grande gama de pares isotópicos que existem e, desse modo, a ciência vem ajudando a humanidade a compreender diversos processos pelos quais a Terra passou ao longo de sua formação. Para este trabalho, a geologia isotópica é a principal

ferramenta de estudo, onde buscamos aplicar distintos pares isotópicos no intuito de compreender os processos formadores dos depósitos de tipo pórfiro de Bajo de la Alumbrera e Água Rica.

Tentando explicar de modo breve, a geologia isotópica diz respeito a medidas e interpretações de variações de composição isotópica de certos elementos em materiais naturais. A interpretação das mudanças nas composições isotópicas dos elementos tornou-se uma poderosa ferramenta nas ciências da Terra (Faure & Mensing, 2005). Elementos radioativos decaem naturalmente para elementos ditos radiogênicos, esse fenômeno é conhecido como decaimento radioativo. O elemento radioativo é dito elemento-pai e este origina o elemento-filho, para que esse processo ocorra, o núcleo do átomo perde espontaneamente massa pela emissão de partículas e, conseqüentemente, de energia radioativa. O tempo decorrido para que esse processo ocorra é conhecido como meia-vida ($T_{1/2}$). Esse decaimento causa mudança nos números de nêutrons (N) e número atômico (Z), transformando um elemento em outro, que, por sua vez, pode gerar outro elemento radiogênico, até que se forme um elemento estável dando fim a série de decaimento. Há distintas maneiras de átomos instáveis decaírem, e essa variação se dá pelo tipo de partícula subatômica emitida durante o processo. Desse modo, podem-se nominar três diferentes tipos de emissão de radiação, alfa (α), beta (β) e gama (γ). A radiação β possui comportamento idêntico ao dos elétrons, dizendo-se então partícula- β para elétrons que são emitidos do núcleo, podendo ser β^- ou β^+ , dependendo de sua carga. Além disso, processos envolvendo elétrons podem envolver um terceiro tipo de decaimento, chamado captura de elétrons, onde o átomo tem decréscimo em seu número de prótons e acréscimo em seus nêutrons, pela captura de um elétron extra nuclear. Ocorre ainda um grupo de elementos que decaem espontaneamente por emissão de partículas- α de seu núcleo, sendo que cada uma destas é um núcleo de ^4He . Ainda há a emissão de raios- γ , que é uma radiação eletromagnética com comprimento de onda menor do que os raios-x e é liberado em algumas reações. A emissão das partículas subatômicas possui uma taxa constante ao longo do tempo, não sofrendo interferência de fatores externos ao núcleo do átomo, essa taxa é a constante de decaimento (λ) e cada isótopo possui a sua própria. Essa constante (λ) é usada nos cálculos geocronológicos realizados após as análises e possibilita encontrar valores absolutos para o material que está sendo datado.

Para esta tese foram utilizadas distintas metodologias e pares isotópicos que são explicados separadamente em subcapítulos mais à frente no texto.

2.4.1. Preparação de amostras para análises isotópicas

Foram preparadas amostras para duas finalidades distintas como produto final, separação mineral de zircões e de sulfetos (e.g. pirita, calcopirita).

A separação mineral dos zircões segue o protocolo do Laboratório de Preparação de Amostras do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP. As amostras são quebradas, moídas em pilão de aço e peneiradas (0,150 a 0,060 mm). Por se tratarem de rochas de granulometria muito fina, optou-se por não utilizar a mesa vibratória (mesa Wiffley), com receio de se perder os zircões menores. Desse modo, a etapa seguinte foi a utilização de líquidos densos, primeiramente bromofórmio (CHBr_3 , densidade $2,89 \text{ g/cm}^3$), onde se conseguiu uma boa separação do material considerado leve (micas, argilas). Em uma segunda etapa, o material pesado é passado em iodeto de metileno (CH_2I_2 , densidade $3,32 \text{ g/cm}^3$), sendo a densidade média o zircão $4,65 \text{ g/cm}^3$, este processo concentra os cristais de zircão, outros minerais pesados e sulfetos. Utilizamos então um ímã de mão para remover os minerais ferromagnéticos. Nesta fase, a utilização do separador magnético Frantz não serviu, pois o zircão e os sulfetos não são separados por suscetibilidade magnética (ambos não magnéticos). No concentrado mineral pesado, utilizamos ácido nítrico (HNO_3) a uma concentração em torno de 20% para dissolver os sulfetos e manter os silicatos. O material foi então lavado em água destilada e seco sob lâmpada. Esse concentrado mineral foi colocado em placa de Petri e com auxílio de lupa binocular e pinça foi feita a catação manual dos zircões.

Os zircões do depósito de Água Rica são muito pequenos, tendo em torno de 0,4 mm, de coloração castanho claro. A partir do concentrado de zircões (80-100 grãos), foram então montadas pastilhas (*mount*) de 2,54 cm com o auxílio de fita dupla face colada a uma placa de vidro, onde os mesmos foram fixados em fileiras, para posterior adição de resina *epoxy*. Junto destes zircões, no mesmo *mount*, são postos zircões de referência (padrão), este laboratório utiliza o Temora 2, de idade 416,78 Ma. O *mount* foi seco em estufa e então foi feito o polimento para revelar a estrutura interna dos cristais, posteriormente foi realizada a metalização com ouro. O *mount* foi analisado em Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV, modelo FEI Quanta 250 e detector XMAX CL (Catodoluminescência) para

verificação de estruturas internas dos cristais de zircão. As condições analíticas do MEV são alta voltagem = 15 kV, distancia = 16,9 mm, detector = PMD, emissão no filamento = 100 μ A e magnificação = 95 a 250 vezes (Figura 10). O procedimento completo pode ser visto em Sato *et al.* 2014.

Figura 10: Imageamento por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) elétrons retro espalhados (esquerda) e catodoluminescência (direita).

Sulfetos possuem a preparação semelhante, pois também é necessária a separação mineral (e.g. pirita, calcopirita, molibdenita, covelita). A separação mineral dos sulfetos também segue o protocolo do Laboratório de Preparação de Amostras do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP. As amostras são quebradas, moídas em pilão de aço e peneiradas (0,150 a 0,060 mm). No caso de sulfetos de granulometria grossa, o processo pode passar da moagem diretamente para a catação manual. Para amostras com sulfetos de granulometria fina, a etapa seguinte foi a utilização de líquidos densos, primeiramente bromofórmio e então iodeto de metileno. A densidade média da pirita é 5,0 g/cm³, da calcopirita é 4,2 g/cm³, da molibdenita é 5,5 g/cm³ e da covelita é 4,6 g/cm³. Este concentrado de sulfetos é então despejado em uma placa de Petri e com lupa binocular e pinça é feita a catação manual para retirada de impurezas e distinção de sulfetos. A pirita e a calcopirita, que possuem formato granular, devido ao seu hábito, são de fácil distinção e permitem um trabalho com melhor rendimento do que a molibdenita, de hábito laminar. A molibdenita, de granulometria muito fina nesses depósitos (< 0,40 mm), teve de ser separada de modo distinto. O material era despejado em uma placa de vidro de medidas aproximadas

25x15 cm, inclinada cerca de 40-45 graus. Desse modo, os minerais granulares rolavam pela placa e eram descartados, a molibdenita, laminar, permanecia na placa de vidro. Todo o material que permanecia no vidro era então colocado na placa de Petri e a molibdenita podia ser catada manualmente com a pinça.

Estes concentrados de sulfetos foram analisados para isótopos de Pb, Nd e Sr no CPGeo – USP. Os sulfetos separados para a metodologia isotópica de Re-Os foram analisados no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade do Arizona. O procedimento de preparação foi o mesmo, porém o pilão utilizado foi de ágata e as amostras não devem ter contato com instrumentos de metal, pois estes podem conter rênio.

2.4.1.1. Geocronologia U, Th-Pb em zircão SHRIMP-IIe/MC

A metodologia de U, Th-Pb em zircão possibilitou grandes avanços no conhecimento geológico do nosso planeta. A abundância de minerais com alto teor de urânio na maioria das rochas, bem como a resistência da maior parte desses minerais ao intemperismo físico e químico, contribuiu para a expansão e popularidade do sistema U-Pb (Schoene, 2014). O mineral zircão (ZrSiO_4) ocorre em muitas rochas e, devido a sua estrutura atômica, tem capacidade de permanecer estável longos períodos durante o tempo geológico, podendo fornecer informações da formação da Terra, bem como da evolução da crosta e do manto (Harley & Kelly, 2007). É reconhecidamente um dos melhores geocronômetros da atualidade, sendo também um dos mais utilizados, com significativa representatividade nas publicações da área (Figura 11) (Schoene, 2014).

Figura 11: Plotagem do número de publicações por ano versus método isotópico aplicado (Schoene, 2014).

O Laboratório de Geocronologia de Alta Resolução – Geolab, do Centro de Pesquisas Geocronológicas da USP, possui o equipamento *SHRIMP-IIe/MC* (*Sensitive High Resolution Ion Microprobe*) (Figura 12). Este equipamento é um espectrômetro de massa com microsonda iônica de alta resolução (*SHRIMP*), que está na segunda geração (*Ile*) e possui sistema de detecção por multicoletor (*MC*). O multicoletor está equipado com cinco contadores multi-íon (*MIC* – dínodo contínuo), um multiplicador de elétrons (*ETP* – dínodo discreto) e um copo de *Faraday*. O *SHRIMP Ile* do GeoLab-IGc-USP está ajustado com condições de feixe primário com fenda de *Kohler* igual a 120 micrômetros, tamanho de feixe final (*spot size*) de 30 micrômetros e densidade do feixe de O^+_2 em torno de 2,5 a 7 nano Ampères (dependendo do brilho de abertura). As condições do feixe secundário são de fonte na fenda (*slit*) igual a 80 micrômetros, com resolução para as massas de $^{196}(\text{Zr}_2\text{O})$, ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{238}U , $^{248}(\text{ThO})$ e $^{254}(\text{UO})$ variando entre 5000 e 5500 (1%) e resíduos menor do que 0,025 e energia da fenda aberta (Sato et al 2014). O detalhamento completo das configurações analíticas, aquisição de dados e seu processamento está em Sato *et al.*, (2014).

Figura 12: Equipamento SHRIMP-IIe do Geolab – USP.

As análises de U, Th-Pb *SHRIMP-IIe/MC* em zircão foram realizadas para obtenção de idades dos intrusivos pórfiros do depósito de Água Rica. Para tal, foram datados os dois corpos pórfiros principais de Água Rica (Trampeadero e Quebrada Seca). As condições do equipamento SHRIMP-IIe e da coleta de dados são descritas em Williams, (1998). Para a coleta de dados, foram realizados seis blocos de leituras de massas para cada ponto, intercalando o zircão de referência, TEMORA 2, a cada quatro zircões da amostra. As análises foram então corrigidas para Pb comum baseando-se nas razões medidas ^{204}Pb e a composição de Pb comum assumida estão no modelo proposto por Stacey & Kramer (1975). Para a avaliação dos dados, bem como para cálculo das idades, usou-se os softwares SQUID-1.06 e ISOPLOT3 (Ludwig, 2003), respectivamente.

2.4.1.2. Metodologia Pb-Pb em sulfetos

Isótopos de chumbo de depósitos minerais podem contribuir com importantes informações sobre a gênese do minério, podendo-se assim ajudar traçar a história evolutiva de um depósito. Este par isotópico fornece importantes subsídios em relação a reservatórios

crustais, domínios isotópicos regionais, bem como permite indicar o possível ambiente tectônico de formação. Nos depósitos andinos, esta metodologia tem sido bastante aplicada por diversos pesquisadores da área (e.g. McNutt *et al.*, 1979; Tilton *et al.*, 1981, Macfarlane *et al.*, 1990), contribuindo grandemente no avanço de conhecimento do tema. Este tipo de aplicação para isótopos de chumbo pode ainda ser exemplificado com estudos na Cordilheira Norte Americana (Bouse *et al.*, 1999), bem como no arco de Kerman, no Iran (Shafiei, 2010), indicando grande aplicabilidade do método para depósitos minerais ao redor do planeta.

Neste trabalho, foram selecionadas amostras de mão e de testemunhos de sondagem dos dois depósitos minerais em foco, Bajo de la Alumbrera e Água Rica. Os minerais selecionados para análise foram pirita, calcopirita e molibdenita, no entanto, uma amostra de covelita do depósito de Água Rica também foi analisada.

As amostras foram analisadas conforme a metodologia utilizada no Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo.

Inicialmente as amostras foram pesadas e colocadas em tubos de teflon *Savilex*[®], as alíquotas utilizadas foram de aproximadamente 50 miligramas por amostra. Foi feito ataque químico com solução de 2 ml de HCl 6 M e 2 ml de HNO₃ 7 M, e então os tubos foram colocados em chapa quente a aproximadamente 100°C por 24 horas. Os tubos com amostra foram abertos para que a solução evaporasse e quando evaporadas, adicionou-se 2 ml de HNO₃ 7 M e o tubo foi fechado e levado à chapa quente por mais 24 horas em mesma temperatura. Os frascos foram abertos para que o ácido evaporasse e após secas, foi feita a adição de 1 ml de HBr e os frascos foram fechados novamente. Assim, as amostras encontravam-se prontas para as micro colunas.

O Pb foi então extraído em micro colunas (2 ml) de troca iônica, utilizando-se AG-1 X8, com resina de ânion 200 – 400 *mesh* e ácidos HBr 0.6N e HCl 6N. As amostras foram secas com HCl 6N e depositadas em filamentos de Re com sílica gel e H₃PO₄. As mostram foram analisadas em Espectrômetro de Massa de Ionização Termal (TIMS) VG Sector 54, sendo medidas 50 razões isotópicas. Os dados após reduzidos, são apresentados na forma de razões ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb e ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb.

As razões isotópicas foram corrigidas para fracionamento de massa de 0.095 % u.m.a. e o erro é expresso em 2σ %, desvio padrão 2 Sigmas (o número médio de medidas foi de 100), com branco total durante a análise de 250 picogramas. O valor médio das razões isotópicas do padrão NBS-981 entre dezembro de 2013 e novembro de 2014 foi de: valor ±

desvio padrão (1σ): $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,898 \pm 0,005$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,439 \pm 0,006$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36,538 \pm 0,019$.

2.4.1.3. Metodologia Rb-Sr lixiviado em pirita e isótopos de Sr em pirita e rocha total

Os isótopos de estrôncio aplicados em rocha total e em sulfetos podem fornecer dados petrogenéticos dos depósitos minerais. Foram aplicados isótopos de estrôncio em 17 amostras de rocha total e 6 amostras de pirita, englobando os dois depósitos. Foi efetuada a metodologia por Rb-Sr lixiviado em pirita de uma amostra de Bajo de la Alumbrera, a fim de comparar a idade obtida com as idades existentes e testar o método. As análises foram realizadas no Centro de Pesquisas Geocronológicas, da Universidade de São Paulo, CPGeo – USP.

Os parâmetros do CPGeo – USP para as análises de Sr-Sr foram os seguintes: as razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram normalizadas para o valor de $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ e o valor do branco de Sr durante a análise foi de 96 picogramas. O valor médio para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do padrão NBS-987 entre dezembro de 2013 e novembro de 2014 foi de $0,710236 \pm 0,000020$.

Para as análises de Rb-Sr em lixiviado de pirita foram analisados 4 lixiviados, mais a fração total, mais o resíduo final do seguinte modo: FT (Fração Total): HCl 6N + HNO₃; L1 (primeiro lixiviado): HCl 1N; L2 (segundo lixiviado): HCl 3N; L3 (terceiro lixiviado): HCl 6N; L4 (quarto lixiviado): HCl 6N; RF (Resíduo Final): HCl 6N + HNO₃ concentrado. As concentrações de Rb e Sr foram obtidas por diluição isotópica e o erro para a razão isotópica $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ foi calculado a partir da propagação de erros analíticos das variáveis usadas na equação. As razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram normalizadas para o valor de $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$.

A metodologia do Rb-Sr considera a premissa de que o estrôncio tem tido sua composição isotópica modificada continuamente, desde a síntese, devido ao decaimento radioativo do ^{87}Rb para o ^{87}Sr . O rubídio é um metal alcalino pertencente ao Grupo IA da tabela periódica dos elementos. Pelo fato de o Rb possuir raio iônico muito similar ao do K, é comum sua ocorrência substituindo esse elemento em alguns minerais de

potássio, como feldspatos, micas, certos argilominerais e ainda em evaporitos (Faure & Mensing, 2005). O ^{87}Rb decai para ^{87}Sr por emissão de uma partícula beta negativa, conforme a equação a seguir:

Na equação acima, temos que: β^- é uma partícula beta negativa, ν é um antineutrino e Q é a energia de decaimento (0.275 MeV).

O estrôncio é um membro dos alcalinos terrosos, Grupo IIA, tendo o raio iônico semelhante ao do cálcio, o que possibilita a substituição desse elemento em muitos minerais. Ocorre ainda em minerais de cálcio como plagioclásio, apatita e carbonatos de cálcio, especialmente aragonita. O Sr pode ainda estar presente em sulfetos, como a pirita, calcopirita, por exemplo, que no caso desta tese, o mineral escolhido foi a pirita.

O estrôncio possui quatro isótopos estáveis ocorrendo naturalmente, sendo estes ^{88}Sr , ^{87}Sr , ^{86}Sr e ^{84}Sr e suas abundâncias são 82,53%, 7,04%, 9,87% e 0,56%, respectivamente, todos estáveis. Em realidade, a abundância é variável devido a formação de ^{87}Sr por decaimento natural de ^{87}Rb , por isso, a composição isotópica precisa de estrôncio em uma rocha ou mineral, depende da composição destes.

Durante a cristalização fracionada de um magma, o Sr tende a concentrar-se em plagioclásio cálcico, ao passo que, o Rb tende a permanecer na fase líquida. Consequentemente, a razão Rb/Sr do magma residual pode aumentar gradualmente ao curso da cristalização progressiva.

2.4.1.4. Metodologia Sm-Nd em rocha total e isótopos de Nd em sulfetos

Os isótopos de neodímio aplicados em pirita, assim como os de estrôncio, podem fornecer dados petrogenéticos dos depósitos minerais. Foram aplicados isótopos de neodímio em 13 amostras de rocha total e 6 amostras de pirita, englobando os depósitos de Água Rica e Bajo de la Alumbrera. As análises foram realizadas no CPGeo – USP, e seguem as especificações descritas em Sato *et al.*, (1995).

Tanto samário, quanto neodímio são elementos terras raras que ocorrem em muitos minerais formadores de rochas, como silicatos, fosfatos e carbonatos (Faure & Mensing, 2005), podendo ocorrer também em sulfetos. O sistema Sm-Nd baseia-se no decaimento de um isótopo radioativo de samário (^{147}Sm) para um isótopo estável de neodímio (Nd^{143}) por emissão de partículas α . A constante de decaimento é alta, com uma meia-vida de 106 bilhões de anos. A seguinte equação mostra como se dá o decaimento do ^{147}Sm para o ^{143}Nd :

$$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i + ^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} (e^{\lambda t} - 1)$$

Na equação acima, temos que: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ é a razão isotópica do neodímio no momento da análise, $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ é a razão inicial, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ é a razão no momento da análise, λ é a constante de decaimento e t é o tempo decorrido. A utilização do ^{144}Nd se dá por ser o isótopo de referência, pois permanece inalterado enquanto o sistema permanece fechado para Nd.

A abundância do isótopo radiogênico Nd^{143} e a razão $\text{Nd}^{143}/\text{Nd}^{144}$ na Terra Global (Bulk Earth – BE) tem um aumento com o passar do tempo, em decorrência do decaimento do Sm^{147} para o Nd^{143} . O aumento da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ na Terra Global, em função do tempo, pode ser descrito por um modelo baseado na idade e na razão Sm/Nd da Terra, além da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ primordial, que podem ser obtidas com o estudo de meteoros condriticos.

Sendo assim, pode-se determinar o tempo de residência na crosta de uma determinada rocha. O modelo considera a geração de uma rocha por fusão parcial do manto condritico, denominado CHUR (chondritic uniform reservoir), gerando dois outros reservatórios: um empobrecido em elementos “magmatófilos”, o manto empobrecido (DM – depleted mantle) e um enriquecido nesses elementos, as rochas crustais (CR – *crustal rocks*). Dessa forma, pode-se calcular a idade de formação de uma determinada rocha crustal em relação ao reservatório CHUR (T_{CHUR}), assumindo a premissa que a evolução da razão Sm/Nd no manto é similar à evolução dessa razão em sistemas condriticos. Em relação ao DM (T_{DM}), assume-se a premissa que a razão Sm/Nd evolui em um manto que se torna empobrecido em elementos incompatíveis devido as muitas fusões geradas para formação de crosta e extração de material para a crosta.

As razões isotópicas $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (medidas como Nd+) foram normalizadas para o valor de $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$ (De Paolo, 1981). O parâmetro épsilon Nd₍₀₎ corresponde ao valor atual ($t=0$) e é calculado segundo a equação: $\epsilon = \{[(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{am}}/0,512638] - 1\} * 10^4$, onde $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{CHUR}} = 0,512638$ (Hamilton *et al.*, 1983). O valor do branco de

Nd durante a análise foi de 40 picogramas e o valor médio para a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ do padrão JNdi-1 durante entre dezembro de 2013 e novembro de 2014 foi de $0,512098 \pm 0,000007$.

2.4.1.5. Metodologia Re-Os em sulfetos

A aplicação da metodologia Re-Os a depósitos minerais tem se mostrado uma importante ferramenta de estudo na última década, visto o número crescente de publicações (Selby & Creaser, 2001; Mathur *et al.*, 2002; Mathur *et al.*, 2005; Barra *et al.*, 2005; Kirk *et al.*, 2014; Moreto *et al.*, 2015). No entanto, devido à sua complexidade e aos poucos laboratórios que dispõem do método, sua utilização pode ser considerada ainda restrita, quando comparada as outras metodologias (e.g. Pb-Pb, Sm-Nd, Rb-Sr).

O método Re-Os se baseia no decaimento do elemento radioativo ^{187}Re para o elemento estável ^{187}Os . Por incertezas no valor da constante de decaimento e pela baixa quantidade de Os nas rochas e minerais terrestres, o método teve certo retardo se comparado aos outros pares isotópicos. Com a definição da constante de decaimento, o método atualmente mostra-se de boa aplicabilidade para datação de meteoritos ferrosos e de minerais e rochas que possuam Re.

A metodologia leva em conta os elementos rênio (Re, Z=75) e ósmio (Os, Z=76), ambos metais, membros do 6º período da Tabela Periódica dos Elementos. Embora o Re faça parte do Grupo VIIB, como Mn e Tc, este possui propriedades químicas mais similares ao Mo, podendo por esta razão substituí-lo em minerais (Faure & Mensing, 2005). O ósmio faz parte dos elementos do grupo da platina, que consiste em Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt. Os elementos rênio e ósmio possuem raio iônico, no estado tetravalente, idêntico de 0,71 Å, sendo ambos os elementos siderófilos, fortemente particionados no líquido ferroso, mais do que na fusão sulfetada ou silicatada (Faure & Mensing, 2005). Em contraponto, no trabalho de Fonseca *et al.* (2007), é discutido o quão calcófilo pode ser o rênio em fusões sulfetadas (*melts*). Os autores buscaram compreender o comportamento do rênio a altas temperaturas, em líquidos sulfetados e silicatados, no que condiz a solubilidade do metal nessas condições. Constataram que a solubilidade do Re aumenta proporcionalmente com o aumento da $f\text{S}_2$, com o Re assumindo um comportamento calcófilo para um ambiente redutor de manto do tipo MORB.

O Re^{4+} possui raio de $0,71\text{\AA}$, sendo muito similar ao Mo^{4+} , além disso, tanto Re, quanto Mo, possuem eletronegatividades virtualmente idênticas (1,9 Re e 1,8 Mo), o que explica porque o Re substitui Mo em molibdenita (MoS_2) e outros sulfetos de Mo. Ainda por afinidades químicas, o Re^{4+} tende a ocorrer em sulfetos de Cu, presumidamente por ser capturado em lugar do Cu^{2+} ($0,69\text{\AA}$ e eletronegatividade 1,9) (Faure & Mensing, 2005). Em relação ao fracionamento, os elementos Re e Os também apresentam distinção de afinidades entre sistemas magmáticos e crustais. O rênio pode ser considerado moderadamente incompatível, tendendo a concentrar-se no líquido, quando em se tratando de fluidos magmáticos, ao passo que o ósmio é compatível, permanecendo no manto (Dickin, 1995). Rênio e ósmio são elementos que apresentam baixa abundância nas rochas e minerais terrestres. A abundância destes elementos no sistema solar corresponde a uma razão Re/Os média de 0,072 (Anders & Grevesse, 1989). Nas rochas ígneas terrestres a concentração desses elementos média é menor do que 1 ppb de Re e menor do que 3 ppb de Os. No entanto, a razão Re/Os de rochas ígneas varia largamente, de menor de 0,1 em rochas ultramáficas a maior do que 10 em rochas da crosta continental. O aumento na razão Re/Os de diferentes tipos de rochas ígneas é causado pelo decréscimo da concentração de Os de aproximados 2,8 ppb nas ultramáficas para menos de 0,1 ppb em granitos, ao passo que as concentrações de Re variam apenas de 0,2 a 1 ppb. Gnaisses graníticos e alguns folhelhos apresentam elevadas razões de rênio, podendo ultrapassar 200 ppb, ao passo que a concentração de ósmio permanece em torno de 10 ppb (Faure & Mensing, 2005). Os gnaisses graníticos da crosta continental têm alta razão Re/Os, em torno de 50, podendo exceder 100 em alguns casos (Esser & Turekian, 1993).

As altas razões Re/Os das rochas crustais se dão pelo enriquecimento no radiogênico ^{187}Os por decaimento do radioativo ^{187}Re no decorrer do tempo geológico (Faure & Mensing, 2005). A possibilidade de distinguir rochas da crosta continental das rochas ultramáficas mantélicas já mostra grande valia para o estudo da origem das rochas ígneas (Faure, 2001). As baixas concentrações de rênio e ósmio nas rochas silicatadas, se comparadas a meteoritos ferrosos, indicam que estes elementos tiveram fracionamento quando dissolvidos na fusão de ferro durante a diferenciação interna da Terra, sendo incorporados pelo núcleo (Morris & Short, 1969).

De acordo com suas concentrações de Re e Os, os minerais podem ser classificados da seguinte maneira (Faure & Mensing, 2005):

1. Baixas concentrações de Re e Os (e.g., a maior parte dos minerais silicatados formadores de rocha);
2. Alta concentração de Re e baixa de Os (e.g., molibdenita, e sulfetos de Cu-Ni-EGP);
3. Baixa concentração de Re e alta concentração de Os (e.g., osmiridium, ouro nativo, cromita, gerdorsfita).

O decaimento se dá da seguinte forma:

com meia-vida: $4,3 (+0,5) \times 10^{10}$ anos (Hirt *et al.*, 1963), aproximadamente 43 Ga.

A formação do ^{187}Os radiogênico como uma função do tempo, segue a seguinte lei da radioatividade:

$$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = (^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i + ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} (e^{\lambda t} - 1).$$

Análises isotópicas de Os são impraticáveis pelos métodos convencionais de ionização termal (TIMS), devido ao alto potencial de ionização deste metal (8.7 eV) (Creaser *et al.*, 1991). Trabalhos pioneiros de Allègre & Luck (1980), mostraram que, separados quimicamente, era possível determinar razões isotópicas de Re e Os por SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*). Walker & Fassett (1986), determinaram razões de Os com utilização de RIMS (*Resonance Ionization Mass Spectrometry*), Fehn *et al.*, (1986) aplicou AMS (*Accelerator Mass Spectrometry*) e ainda utilizou-se ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*) por Russ *et al.*, 1987.

Atualmente, as principais publicações no tema, indicam que a técnica mais difundida e com maior eficácia é a espectrometria de ionização termal com íons negativos, N-TIMS (*Negative – Thermal Ionization Mass Spectrometry*). As análises são realizadas por diluição isotópica, em N-TIMS, sendo aplicadas em filamentos simples de Pt (99,995%), com sal de bário (descrito detalhadamente em Creaser *et al.*, 1991). Essa técnica pode ser utilizada utilizando-se um TIMS convencional, equipado com coletores Faraday e um multiplicador de elétrons secundários (Wasserburg *et al.*, 1969). O TIMS utilizado deve ter invertidas a polaridade do ímã e do acelerador de íons.

Para a aplicação em depósitos minerais, o que se utiliza é a datação direta de sulfetos,

em especial a molibdenita, mas pode-se aplicar também a outros, como por exemplo calcopirita e pirita. A molibdenita é o mais utilizado pelo fato de que, ao se formar, o mineral retém apenas rênio em sua estrutura, considerando-se todo o ósmio presente como produto de decaimento do rênio (Luck & Allègre, 1982).

A preparação das amostras seguiu procedimento semelhante ao realizado para as demais análises (e.g. Pb-Pb, Nd, Sr), porém utilizou-se cadinho e pistilo de porcelana para a moagem da rocha, bem como peneiras de plástico. A separação dos sulfetos, após a moagem, segue o mesmo processo descrito no item quer versa a preparação de amostras.

As análises de Re-Os apresentadas neste trabalho foram realizadas na Universidade do Arizona, em Tucson, Estados Unidos, durante o período de doutorado sanduíche, sob orientação do professor Joaquin Ruiz e do pesquisador Jason Kirk. Foram selecionadas amostras de pirita e molibdenita para serem analisadas, como a molibdenita possui altas concentrações do elemento rênio, trabalhou-se com alíquotas em torno de 0.0005 gramas. A pirita e calcopirita, que possuem baixas concentrações de rênio exigiram alíquotas maiores em torno de 0,5 a 1 grama, a depender da amostra. As amostras foram pesadas e colocadas em tubos de vidro borossilicatado Carius, com adição de *spikes* de ^{185}Re e ^{190}Os em pesos apropriados. Foi feita a adição de 3 ml de HCl, 9 ml de HNO_3 e 3 ml de H_2O_2 . Devido à volatilidade do ósmio, este processo deve ser feito a baixas temperaturas, então o tubo foi colocado em um balde contendo uma mistura de nitrogênio líquido e álcool etílico, para retardar a reação dos ácidos com a amostra. Com a mistura congelada, cada tudo foi selado com uma chama de acetileno, para tal utilizou-se um maçarico. Os tubos foram colocados em cápsulas de cobre e levados para o forno em posição horizontal e a temperatura inicial 150°C , por 2 horas e meia. Após esse período a temperatura foi aumentada para 200°C , por 12 horas e então aumentada para 240°C , por mais 24 horas. Os tubos foram então retirados do forno, quando resfriados, e foram colocados no balde contendo a mistura de nitrogênio líquido e álcool para congelar novamente o conteúdo. Os tubos de *Carius* foram então abertos e o material transferido para tubos de *Teflon Savilex*. Estes tubos contendo amostras foram encaixados em uma placa de alumínio moldada que permite que quando aquecida a temperatura se propague de modo uniforme. A placa de alumínio com as amostras foi colocada sobre a chapa quente, com temperatura controlada a 105°C . Uma mangueira foi encaixada a cada tubo, e uma segunda conectou o tubo com amostra a cápsulas do tipo tubos *Falcon* contendo 2 ml de H_2O_2 e 8 ml de HBr, que ficam mergulhados em água fria a 0°C .

A primeira mangueira foi acionado um fluxo de N₂ que permite a destilação do ósmio, que fica aprisionado na solução de HBr e H₂O₂. O líquido resultante foi então evaporado a baixa temperatura, cerca de 60°C e então purificado com técnica de microdestilação (Birck *et al.*, 1997). O líquido restante que contém rênio foi separado e purificado utilizando-se colunas de troca iônica padrão (conforme Morgan & Walker, 1989).

As frações purificadas de rênio e ósmio foram depositadas em filamentos de alta pureza de Ni e Pt, respectivamente, com a adição de sulfato de Ba e as análises foram realizadas utilizando-se técnicas de espectrometria de massa por ionização termal negativa N-TIMS (Creaser *et al.*, 1991). O espectrômetro utilizado foi o modelo VG 54 com multiplicador de elétrons para ósmio e coletores Faraday para rênio.

Os brancos totais do procedimento foram de aproximadamente 0,1 picogramas de Os e 10 picogramas de Re. As correções para os brancos de Re foram insignificantes, enquanto as correções para o Os foram significantes com a razão $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,181$, usada para corrigir a concentração do Os e a composição isotópica da amostra. Análises de solução *in-house* de Os e Re deram razões $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de $0,149638 \pm 0,000357$ (1 S.D., n = 41) e $0,59603 \pm 0,00066$ (1 S.D., n = 70). Para as isócronas de regressão foi utilizado ISOPLOT3 (Ludwig, 2003), com a constante de decaimento para ^{187}Re de $1,666 \times 10^{-11}$ (Smoliar *et al.*, 1996) e um fator de correlação do erro (*rho*) (e.g. Ludwig, 1980). Os erros para as razões isotópicas de $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ e $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ foram calculados através da propagação de erro e incluem incertezas na calibração de *spike*, análise espectrométrica de massa e variações na concentração de branco.

2.4.2. Aplicação de Isótopos Estáveis

Os isótopos estáveis, assim como os radiogênicos, podem ser utilizados como traçadores do tipo de reservatório que deu origem a rocha. Grandes reservatórios como o oceano, o manto, águas meteóricas e matéria orgânica possuem distintas assinaturas isotópicas. Devido a isso, pode-se utilizar estes elementos (carbono, oxigênio, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e cloro, principalmente) para investigações de fontes de fluidos formadores de rochas e minerais. Além disso, estes isótopos podem ser excelentes

ferramentas para termometria, uma vez que temperaturas de formação de rochas, minerais e sistemas gasosos podem ser determinados com base na dependência de temperatura de fracionamento das razões isotópicas entre duas ou mais fases cogenéticas (Sharp, 2007).

2.4.2.1. Isótopos de Enxofre

A aplicação de isótopos de S teve o intuito de avaliar a fonte de enxofre para estes dois depósitos, elemento de fundamental importância para a formação do minério. O enxofre de depósitos minerais não tem necessariamente a mesma história evolutiva do que os outros componentes (e. g., metais, Cl, C, H₂O) nos fluidos mineralizantes (Ohmoto & Goldhaber, 1997). O enxofre de depósitos minerais pode ter origem magmática, ou pode ser assimilado das rochas encaixantes, por isso a importância da aplicação desse método. O enxofre possui quatro isótopos estáveis, ³²S, ³³S, ³⁴S e ³⁶S, com abundâncias naturais de 95.02%, 0.75%, 4.2% e 0.017% respectivamente (MacNamara & Thode, 1950). A razão utilizada comumente na medida isotópica desse elemento é ³⁴S/³²S, que usualmente é convertido em $\delta^{34}\text{S}$ per mil (‰), conforme definido na equação:

$$\delta^{34}\text{S} = ((R_i/R_{\text{CD}}) - 1) \times 1000$$

onde R_i é a razão ³⁴S/³²S da amostras e R_{CD} é a razão ³⁴S/³²S do meteorito (troilita) Cañon Diablo, o padrão internacional para isótopos de enxofre (Ault & Jensen, 1963).

Para as análises de enxofre foram separadas três amostras de Água Rica e quatro amostras de Bajo de la Alumbrera, todas sendo do mineral pirita. Foram selecionadas pirritas todas de mesma geração, em cada amostra, selecionando-se veios, ou grãos de mesma fase. As amostras foram quebradas e moídas em cadinho e pistilo de ágata até a granulometria aproximada de 1-2 mm. Foi então realizada a catação manual dos grãos com a utilização de lupa binocular e pinça de cerca de 1 grama de material. Os sulfetos foram analisados no *Activation Laboratories Ltd.*, Ontario, Canadá.

A metodologia do laboratório implica na combustão de BaSO₄ adicionado à amostra de sulfeto puro, que são colocados em combustão para a formação de SO₂ gasoso, sob aproximadamente 10⁻³ torr de vácuo. O SO₂ circula diretamente da linha de vácuo para a fonte de íons do espectrômetro de massa, VG 602 *Isotope Ratio Mass Spectrometer* (Ueda,

1986). A combustão quantitativa para SO_2 é alcançada pela mistura de 5 mg de amostra a 100 mg de mistura de V_2O_5 e SiO_2 (1:1). A reação é realizada a 950°C por 7 minutos em tubos de reação feitos de vidro de quartzo. Espirais de cobre puro são utilizados como catalisador para garantir a conversão de SO_3 para SO_2 . Os padrões internos de laboratório ($\text{SeaWater}_{\text{BaSO}_4}$ & $\text{Fisher}_{\text{BaSO}_4}$ são rodados ao começo e final de cada grupo de amostras, tipicamente 25) e são utilizados para normalização dos dados, assim como para correções de variações no instrumento. Os resultados são apresentados em notação permil, relativo a notação internacional do padrão CDT (Troilita Cañon del Diablo). A precisão e reprodutibilidade desta técnica é usualmente melhor do que 0,2 permil ($n = 10$, padrão interno do laboratório).

CAPÍTULO III

3. CONTEXTO GEOLÓGICO

3.1. CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOTECTÔNICO REGIONAL DOS ANDES CENTRAIS E DA PROVÍNCIA GEOLÓGICA DAS SERRAS PAMPEANAS

A porção oeste do continente Sul Americano é um ambiente de margem continental ativa, gerada pela convergência oceano-continente, que deu origem ao Cinturão Orogênico dos Andes. Neste contexto, os Andes Centrais são uma das mais estudadas áreas desse tipo de limite de placas, apresentando altitudes elevadas, crosta espessa e considerável encurtamento de orógeno (Isacks, 1988; Allmendinger *et al.*, 1997). Nessa região ocorre a subducção da Placa de Nazca na Placa Sul Americana, com variações de ângulo de mergulho de norte para sul.

Devido à diminuição no ângulo de subducção, de norte para sul, na Cordilheira dos Andes (Barazangi & Isacks, 1976; Kay *et al.*, 1988; Kay & Abbruzzi, 1996; Kay & Mpodozis, 2002) foi possível a atividade vulcânica a mais de 200 km de distância da Fossa Peru-Chile (Figura 13). Uma importante feição geológica nessa área é representada pela manifestação da *Easter Hot Line* (Bonatti *et al.*, 1977; Baker *et al.*, 1987), uma linha vulcânica submarina sobre a Placa de Nazca, ativa do Plioceno ao Recente, que estaria associada ao vulcanismo continental na área andina, marcando lineamento crustal (Chernicoff *et al.*, 2002).

A área de estudo está localizada nos Andes Centrais, inserida na Província Geológica das Serras Pampeanas (PGSP). Na região afloram diferentes tipos de rochas, registrando importantes ciclos orogênicos, como Pampeano, Famatiniano e Andino, dentro da PGSP (González Bonorino, 1950). A PGSP representa o mais alto grupo de montanhas a leste da Cordilheira dos Andes, estando relacionadas a movimentos de falhas inversas durante o Terciário (Ramos, 1999).

Figura 13: Mapa de localização dos principais depósitos minerais, do Neógeno, dos Andes Centrais, com contornos das linhas sísmicas e suas profundidades em relação à zona Wadati-Benioff (Bissig, *et al.*, 2002).

No limite norte dessas serras localiza-se a Província Fisiográfica da Puna (PFP), o segundo mais alto platô do mundo, antecedido apenas pelo Tibete (Allmendinger, 1986), e caracterizado como um platô vulcânico que se estende desde o norte da Argentina até a Bolívia.

O embasamento na área dos depósitos de Bajo de la Alumbrera e Água Rica é formado por sequências de rochas metamórficas intrudidas por corpos graníticos e pelo Batólito Capillitas, cuja intrusão ocorreu no Paleozóico Médio a Superior (Aceñolaza & Tosselli, 1976). Sequências sedimentares continentais do Mioceno, da Formação El Morterito, cobrem este embasamento. A Formação *El Morterito* é composta tipicamente por sequências de arenitos avermelhados, variando em granulometria fina a média, além de siltitos (Turner, 1962). O CVFN está no limite geotectônico entre as Serras Pampeanas e a

Puna, marcado pela Zona de Transferência de Tucumán (Urreiztieta *et al.*, 1993), um lineamento regional de orientação NE-SW. Este lineamento é gerado pela transição na configuração da zona Wadat-Benioff (Isacks, 1988), causada pela mudança no ângulo de subducção da Placa de Nazca nesta zona. Este lineamento regional teria possibilitado a ascensão dos magmas e permitido o vulcanismo durante o Mioceno. O CVFN ocorre recobrimdo os sedimentos da Formação *El Morterito*. Os depósitos minerais de Bajo de la Alumbrera e de Água Rica se formaram associados ao CVFN, durante a evolução do sistema vulcânico e são foco deste estudo.

3.1.1. Serras Pampeanas

As Serras Pampeanas são um grupo de serras circundadas por bacias (Jordan & Allmendinger, 1986) e são subdivididas em Serras Orientais e Serras Ocidentais, sendo a área de estudo localizada na porção ocidental. Essas serras preservam importantes registros de acreção continental na formação do Continente Gondwana, bem como das orogêneses Pampeana e Famatiniana. A orogênese Pampeana, durante o Cambriano inferior (535-520 Ma), e a orogênese Famatiniana, no Ordoviciano-Siluriano (499-435 Ma) possuem ambas registro preservado nas Serras Pampeanas. O orógeno Pampeano, na porção ocidental das Serras Pampeanas, é composto por rochas sedimentares, ígneas e metamórficas, e compreende a Formação Puncoviscana (Aceñolaza & Toselli, 1976), formada por sequências turbidíticas e calcários de baixo grau, além rochas vulcânicas (Jesek, 1990). Rochas metamórficas de alto grau e granitóides cambrianos compõem o embasamento na porção leste dessas serras, sendo representados pelas Serras de Córdoba. Granitóides e dacitos de afinidade cálcio-alcalina e riolitos estão presentes na borda leste das Serras de Córdoba (Lira *et al.*, 1997), onde idades U-Pb em zircão variam em 530 ± 4 Ma (Rapela *et al.*, 1998). Essa orogênese Pampeana teria sido gerada pela colisão entre o terreno Pampeano e a margem do Gondwana, durante o Cambriano inferior a médio (Rapela *et al.*, 1998).

Estágios iniciais do Ciclo Famatiniano são marcados por episódios de arco magmático, seguindo a Orogênese Pampeana em uma margem proto-Andina no supercontinente (Rapela *et al.*, 1999). A orogênese Famatiniana pode ser caracterizada como um grupo de processos

magmáticos, metamórficos, tectônicos e sedimentares ocorridos na porção sudoeste do Gondwana, durante o evento de amalgamação (Rapela & Llambías, 1998). Nas Serras Pampeanas o domínio deste ciclo é caracterizado por um arco vulcânico principal, que é acompanhado por um evento de metamorfismo sin-plutônico de baixa pressão (Baldo *et al.*, 1995). O fim do Ciclo Famatiniano nas Serras Pampeanas é marcado por magmatismo pós-orogênico, com posicionamento de granitóides intraplaca (Rapela *et al.*, 1992). Tanto na porção ocidental, quanto na oriental, essas serras apresentam registro dessa orogênese, sendo parte dela um terreno compartimentado com falhas geradas durante o Ciclo Andino (Rapela *et al.*, 2001).

Os eventos iniciais do Ciclo Gondwanico, nessa área, foram marcados pela subducção da placa Paleopacífica na margem sudoeste do Supercontinente Gondwana, seguida pela acreção continental durante o Paleozóico (Rapela & Llambías, 1998). Importantes *plutons* pós-orogênicos com afinidades de arco magmático ocorrem nas Serras Pampeanas, sendo posteriormente intrudidos durante a acreção do Gondwana (Llambías & Sato, 1995). Num estágio mais avançado, grandes eventos vulcânicos ocorrem, registrando o início de um ciclo de arco magmático, como a Formação Vicuñas, que se estende nas Serras da Puna e Famatina. Essa orogênese pode ser considerada o resultado de movimentos tectônicos compressivos durante o Paleozóico somado a um evento de encurtamento que se desenvolveu no Terciário e eventos plutônicos no Ordoviciano – como os Batólitos Capillitas e Velasco (tipo-S) – (Rapela *et al.*, 1999). Na porção interior dessas serras, está disposto o Complexo Vulcânico Farallón Negro (Figura 14), do Mioceno, responsável pela mais importante mineralização de cobre dos Andes Centrais.

Figura 14: Mapa Geológico Regional da zona do Complexo Vulcânico Farallón Negro, com a Serra del Aconquija e localização dos depósitos estudados (Bossi & Muruaga, 2009)

3.2. COMPLEXO VULCÂNICO FARALLÓN NEGRO

O CVFN ocorre na PGSP, justo na área onde há a transição com a PFP, zona marcada pela Zona de Transferência de Tucumán (Urreiztieta *et al.*, 1993; Roy *et al.*, 2006), com direção NE-SW (Figura 15). O complexo vulcânico se formou em um importante arco vulcânico antigo na zona de *flat-subduction*, no Mioceno Inferior (Kay & Mpodozis, 2002), e esta atividade magmática teria cessado na mesma época em que ocorreu o soerguimento das Serras Pampeanas (Sasso & Clark, 1998; Harris *et al.*, 2004).

Figura 15: Mapa com lineamentos regionais e os principais depósitos de tipo pórfiro da região. Marcação da Zona de Transferência de Tucumán e dos depósitos estudados na tese (Roy *et al.*, 2006).

Os depósitos do tipo pórfiro da área, dentre estes Bajo de la Alumbrera e Água Rica, foram em sua maioria dispostos a cerca de 200 km a leste do arco vulcânico móvel do Terciário Superior, não sendo afetados pelos eventos magmáticos e tectônicos do Terciário Médio (Caelles *et al.*, 1971).

Com trabalhos pioneiros de Llambías (1970, 1972), pode-se dividir as porções intrusivas e extrusivas do complexo (Figura 16), sendo posteriormente Sasso (1997) e Sasso & Clark (1998) responsáveis por defini-lo formalmente. Há variação na composição dessas rochas de andesitos basálticos a riolitos, além intrusões dioríticas granodioríticas (Caelles *et al.*, 1971), sendo as atividades vulcânicas compreendidas em uma faixa de idade de 9,2 a 6,8 Ma (Sasso, 1997). Idades LA-ICP-MS de zircões da porção basal do CVFN estão compreendidas entre $8,46 \pm 0,14$ a $7,94 \pm 0,27$ Ma e o vulcanismo explosivo regional entre $8,05 \pm 0,13$ e $7,96 \pm 0,11$ Ma, contemporâneo à intrusão primária dos pórfiros de Bajo de la Alumbrera $8,02 \pm 0,14$ e $7,98 \pm 0,14$ Ma (Harris *et al.*, 2003). Na área do complexo, as rochas predominantes são andesitos basálticos e andesitos de fluxo, além de brechas piroclásticas. São comuns ainda *stocks* e diques andesíticos e dacíticos, com diversas formas e tamanhos, sendo Alto de la Blenda considerado um grande *stock* central, próximo à área de Bajo de la Alumbrera e interpretado como o conduto vulcânico principal (Halter *et al.*, 2005).

Figura 16: Mapa geológico do Complexo Vulcânico Farallón Negro. Proffett (2003), modificado por Borba *et al.* 2015 (submetido).

3.2.1. Geologia do Depósito Bajo de la Alumbreira

A Mina de Bajo de la Alumbreira está inserida no CVFN, sendo suas rochas encaixantes andesitos cálcio-alcalinos de alto-K, onde o depósito de Cu-Au-Mo é hospedado por pórfiros dacíticos e andesíticos (Guilbert, 1995; Ulrich & Heinrich, 2001; Proffett, 2003; Halter *et al.*, 2004; Harris *et al.*, 2006). O início dos trabalhos na mina de Alumbreira datam dos anos noventa (Figura

19) e atualmente a mina opera com cava a céu aberto (Figura **20**). Está centrado sobre intrusões porfíricas de composição dacítica, tendo ainda uma série de diques na porção central e nas bordas (Proffett, 2003). São reconhecidas 7 intrusões separadas, onde foram reconhecidas fases pré, sin e pós mineralização nestas rochas (Proffett, 2003). Os diques apresentam um padrão radial, circundando os *stocks* de pórfiros félsicos. Em estudos preliminares, pode-se subdividir as intrusões em três fases distintas, denominadas como pórfiros P1, P2 e P3 (Guilbert, 1995; Ulrich & Henrich, 2002; Proffett, 2003; Harris *et al.*, 2005), de acordo com relações de campo e geocronológicas. Com base nessa subdivisão, os pórfiros P1 são considerados pertencentes à fase inicial dos episódios intrusivos e P2 o pórfiro primariamente mineralizado. Em P2, um dacito com alteração potássica bem distribuída, reconhece-se a principal fase de mineralização de Bajo de la Alumbrera (Proffett, 2003). Os estágios finais desses eventos intrusivos são apontados como pórfiros P3, com fragmentos de dacitos e andesitos das rochas encaixantes e veios de quartzo mineralizados (Proffett, 2003; Harris *et al.*, 2005). Este pórfiro P3 possui tanto alteração potássica, quanto propilítica, com esparsos veios de quartzo e um estágio principal de mineralização pós-intrusão (Ulrich & Henrich, 2002; Proffett, 2003; Harris *et al.*, 2005).

Dados de U-Pb (LA-ICP-MS) em zircão, Harris *et al.* (2004), estabeleceram que as intrusões de pórfiros são cogenéticas à formação do Complexo Vulcânico Farallón Negro, além de estimar um período de 1,5 Ma para o desenvolvimento das intrusões de pórfiros e sua mineralização. Este complexo evoluiu primeiramente de uma fase máfica a intermediária efusiva, para uma fase explosiva mais enriquecida em sílica (Harris *et al.*, 2004, 2008). Os zircões da porção basal, que são rochas máficas a intermediárias, fornecem idades que variam $8,46 \pm 0,14$ a $7,94 \pm 0,27$ Ma e o vulcanismo explosivo regional, mais rico em sílica, ocorreu em torno de $8,05 \pm 0,13$ e $7,96 \pm 0,11$ Ma, o que é contemporâneo à intrusão primária dos pórfiros de Bajo de la Alumbrera $8,02 \pm 0,14$ e $7,98 \pm 0,14$ Ma (Harris *et al.*, 2004). Domos de composição dacítica foram formados em $7,95 \pm 0,17$ Ma e diatremas riolíticos foram depositados em camadas espessas pela região, apresentando idades de $7,79 \pm 0,13$ Ma (Harris *et al.*, 2004). Grandes *stocks* de composição intermediária intrudem no complexo vulcânico em $7,37 \pm 0,22$ Ma, próximo ao período em que ocorre um novo pulso magmático em Bajo de la Alumbrera, datado em $7,10 \pm 0,07$ Ma (Harris *et al.*, 2004), associado com fluidos hidrotermais mineralizados (Harris *et al.*, 2008). Em seu estudo, Harris *et al.*, (2004, 2008), mostraram que o vulcanismo regional na área teria acabado em $6,92 \pm 0,07$ Ma, mas que antes disso, há $7,10 \pm 0,06$ a $6,93 \pm 0,07$ Ma, ocorreu a intrusão de dacitos, que

estão associados à mineralização sub-econômica na região, após as fases finais de mineralização em Bajo de la Alumbrera.

Dados de U-Th/He em apatita e zircão mostram a história termal do depósito e idades dos pórfiros P2 e P3 em 6,9 e 5,1 Ma (Harris *et al.*, 2008). Dados isotópicos de Ar-Ar por em hornblenda e biotita e geocronologia U-Pb LA-ICP-MS em zircão (Halter *et al.*, 2004; Harris *et al.*, 2004, 2008) e U-Pb ID-TIMS (Von Quadt *et al.*, 2011) sugerem idades e intervalos de intrusão no depósito de Bajo de la Alumbrera. Estudos realizados com ID-TIMS em zircão indicam idades de $7,216 \pm 0,018$ Ma para P2 e $7,126 \pm 0,016$ Ma para P3 (Von Quadt *et al.*, 2011), demonstrando o intervalo de 0,090 Ma entre as intrusões de P2 e P3, tempo menor do que apresentado por Harris *et al.* (2004, 2008), que indicavam ao menos 1 Ma de intervalo.

Análises de inclusões fluidas com LA-ICP-MS realizadas por Ulrich *et al.*, (2002) mostram o comportamento dos elementos Cu-Au de acordo com a temperatura, pressão e concentração dos fluidos. Nesse estudo, Ulrich *et al.*, (2002) demonstram uma fonte magmática para estes elementos (Cu-Au), onde a extração do metal teria ocorrido pelo resfriamento de altos volumes de fluido em pouco volume de rocha.

Dados de isótopos estáveis de O e H, realizados por Harris *et al.*, (2005), mostram valores dos fluidos medidos e calculados para $\delta^{18}\text{O}$ e δD (+8,3 a +10,2 e -33 a -81‰, respectivamente), confirmando uma origem magmática para os fluidos associados à alteração potássica.

O sistema de alteração em Bajo de la Alumbrera é de um pórfiro típico, com alteração concêntrica, variando desde uma zona central potássica (biotita, k-feldspato $\pm$ quartzo) a um halo propilítico externo (clorita, illita, epidoto e calcita). A alteração potássica ocorre substituindo total, ou parcialmente a matriz e o plagioclásio dos pórfiros dacíticos e andesíticos, por k-feldspato fino, quartzo e biotita secundária, que substitui principalmente a hornblenda. Nos andesitos, ocorre formação de biotita secundária na matriz e quando a alteração não é muito intensa, pode-se observar a textura original da rocha. Quando a alteração é bastante intensa, a fábrica original da rocha é totalmente obliterada, sendo totalmente substituída por biotita secundária (Proffett, 2004). De modo geral, o teor de cobre está associado a intensidade da alteração, sendo zonas com maior grau de alteração, apresentando maior teor de cobre. As principais texturas macroscópicas e algumas fotomicrografias são apresentadas nas figuras 17 e 18.

Ocorre uma fase de alteração quartzo-magnetita, associada as primeiras fases intrusivas. Em diversos setores do pórfiro P2 os teores de Cu e Au não apresentam boa correlação com as altas concentrações de magnetita, o que estaria marcando uma etapa inicial de alteração maciça de magnetita, que teria precedido a mineralização (Proffett, 2004). Os mapas produzidos pela empresa para a área de cava da mina, no período de campo de, estão representados do seguinte modo: Mapa litológico (**Figura 21**), mapa de alteração (**Figura 22**), mapa com teores de Cu (**Figura 23**), mapa com teores de Au (**Figura 24**) e mapa com teores de Mo (**Figura 25**). Todos os mapas de campo representam a área da cava no dia em que foram produzidos (data no mapa), as unidades estão apresentadas em ângulo, de acordo com a cava e não em sua verdadeira grandeza.

A alteração propilítica ocorre formando um halo ao redor do depósito, sendo definida principalmente por epidoto, clorita, carbonatos e magnetita, com a quantidade de epidoto aumentando quanto mais próxima do centro das intrusões. A alteração sericitica ocorre se sobrepondo as associações potássica e propilítica, afetando todas as fases porfiríticas. De modo geral, ocorre substituindo parcialmente fenocristais de plagioclásio por sericita e os minerais máficos são alterados para clorita. Esta alteração é acompanhada pela formação de vênulas de pirita, de distintas intensidades de alteração (associadas sericita e clorita). Em zonas de falha, a alteração argílica é predominante em relação a sericitica.

Os minerais de minério do depósito são principalmente calcopirita e pirita, com menor proporção de calcosina. Na parte superior do depósito ocorre uma zona fina de enriquecimento em calcosina, onde esta ocorre substituindo a calcopirita, ou recobrindo cristais de pirita, em zonas com forte lixiviação (Proffett, 2004). A ocorrência de ouro se dá em grãos livres (80%) e também em inclusões em calcopirita e em menor quantidade incluso em pirita. A molibdenita ocorre como grão livre, de granulometria fina (~ 1 mm), geralmente associada a veios de anidrita, veios de quartzo e associada a zonas de fraturas e está restrita às porções mais externas do depósito. A ocorrência de esfalerita e em menor quantidade, da galena, se dá de forma pontual e restrita às zonas de falha, ocorrendo associadas a veios tardios de carbonato e quartzo (Proffett, 2004).

Figura 17: Principais feições texturais macroscópicas presentes no depósito de Bajo de la Alumbrera.

Figura 18: Fotomicrografias de algumas texturas encontradas no depósito de Bajo de la Alumbrera.

Figura 19: Depósito de Bajo de la Alumbrera, na década de 1990, antes da extração de minério (foto da foto original presente no escritório da mina).

Figura 20: imagem atual do depósito de Bajo de la Alumbrera, com a cava a céu-aberto (atualmente com cerca de 600 m de profundidade).

Figura 21: Mapa litológico da porção de cava da Mina Bajo de la Alumbreira. As linhas pretas marcam os poços amostrados (próxima página, tamanho A3).

Figura 22: Mapa de zonas de alteração da porção de cava da Mina Bajo de la Alumbreira. As linhas pretas marcam os poços amostrados (próxima página, tamanho A3).

Figura 23: Mapa com teores de cobre na porção de cava da Mina Bajo de la Alumbrera. As linhas pretas marcam os poços amostrados (próxima página, tamanho A3).

Figura 24: Mapa com teores de ouro na porção de cava da Mina Bajo de la Alumbrera. As linhas pretas marcam os poços amostrados (próxima página, tamanho A3).

Figura 25: Mapa com teores de molibdênio na porção de cava da Mina Bajo de la Alumbrera. As linhas pretas marcam os poços amostrados (próxima página, tamanho A3).

3.2.2. Geologia do Depósito de Água Rica

O depósito de Água Rica é um depósito de Cu-Mo-Au de tipo pórfiro relacionado aos estágios finais de formação do Complexo Vulcânico Farallón Negro e ao rápido soerguimento da Serra de Aconquija (Jordan *et al.*, 1989, Sasso, 1997; Sasso & Clark, 1998), possuindo uma sucessão de eventos mais complexa do que Bajo de la Alumbrera. Está localizado na Serra de Aconquija, em altitudes elevadas, com média acima dos 3000 metros sobre o nível do mar (Figura 26 e Figura 27). Ocorre que em Água Rica, um sistema hidrotermal de alteração de tipo de *high-sulfidation* se sobrepôs a mineralização de tipo pórfiro (Koukharsky & Mirré, 1976; Perelló *et al.*, 1998; Landtwing *et al.*, 2002), além de uma fase de enriquecimento supergênico que ocorre posteriormente (Franchini *et al.*, 2011). As principais texturas macroscópicas e algumas fotomicrografias são apresentadas nas figuras 28 a 30.

No depósito de Água Rica (Figura 31), as rochas encaixantes são gnaisses e anfibolitos Pré-Cambrianos e granitos Ordovicianos da Serra de Aconquija, a mais alta serra que compõe o grupo das Serras Pampeanas. Estas rochas foram intrudidas por dioritos e pórfiros andesíticos, além da formação de brechas hidrotermais de composição andesítica (Koukharsky & Mirré, 1976). São definidos quatro estágios magmático-hidrotermais para este depósito (Perelló *et al.*, 1998; Landtwing *et al.*, 2002), começando com as intrusões do pórfiro Melcho, em $8,56 \pm 0,48$ Ma por Ar-Ar em hornblenda (Sasso 1997). Essa intrusão foi seguida por alteração potássica e propilítica, mas com mineralização de cobre não significativa. No segundo estágio, deu as intrusões dos pórfiros feldspáticos Trampeadero e Quebrada Seca, em $5,10 \pm 0,05$ Ma por K-Ar em biotita (Perelló *et al.*, 1998). Neste estágio está representada a principal fase responsável pela mineralização, gerada pela intrusão dos pórfiros e geração de alteração potássica e formação de venulações (*stockwork*) carregadas em minério (calcopirita, bornita e molibdenita). Tanto Trampeadero, quanto Seca Norte, possuem a maior parte dos seus contatos com as encaixantes total, ou parcialmente brechados. No estágio subsequente, se deu a formação de brechas hidrotermais e grande circulação de fluidos, gerando alteração argílica e sericítica em $4,88 \pm 0,08$ Ma por K-Ar em alunita (Perelló *et al.*, 1998). Esta fase deve ter promovido a circulação de enxofre, na forma de sulfeto, permitindo a precipitação de covelita, pirita e enxofre nativo, além de enargita (com a adição de arsênio ao sistema). Sulfetos de Pb, Zn e localmente zonas com maior

teor de ouro estão relacionadas a esta fase, que é classificada como *high-sulfidation* (Franchini *et al.*, 2011). O quarto estágio, último da sequência, é considerado pós-mineralização e marcado pela alteração supergênica, em $3,94 \pm 0,05$ Ma por K-Ar em alunita (Perelló *et al.*, 1998) e enriquecimento secundário em covelita (Franchini *et al.*, 2011). Este último estágio teria sido acompanhado pelo soerguimento e erosão que teria exposto o depósito a alteração em subsuperfície (Perelló *et al.*, 1998; Landtwing *et al.*, 2002).

Figura 26: Vista do depósito de Agua Rica, ao fundo. Foto tirada desde o alto do depósito Filo Colorado.

Figura 27: Vista do Depósito de Água Rica, desde o acampamento Agua Rica. Somente estradas até o momento, que levam à área onde foi realizada a sondagem.

Figura 28: Principais feições macroscópicas do depósito de Água Rica.

Figura 29: Fotomicrografias de algumas das principais feições do depósito de Água Rica.

Figura 30: Fotomicrografias de algumas das principais feições do depósito de Água Rica.

Figura 31: Mapa Litologia da área exploratória do de depósito de Água Rica. Minera Agua Rica, BHP 1998 e Landtwing *et al.*, 2002.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS

4.1. IDADES U-Pb OBTIDAS COM *SHRIMP-IIe*

Foram datadas com o método U-Pb *SHRIMP-IIe* duas amostras do depósito de Água Rica, a amostra 101205 do Pórfiro Quebrada Seca e a amostra 101202 do Pórfiro Trampeadero e os resultados analíticos são apresentados nas tabelas 2 e 3.

Em ambos os casos foram realizados quinze pontos por amostra (15 cristais de zircão/cada), mais os pontos no zircão de referência TEMORA 2, para a posterior correção. Os dados são apresentados em forma de diagramas concórdia de tipo Tera-Wasserburg, ideal para rochas jovens, com eixos $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Tera & Wasserburg, 1973, 1974) e também são apresentados os diagramas de barras das idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, indicando a idade média $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$.

A amostra 101202, pertencente ao corpo do Pórfiro Trampeadero no Depósito de Água Rica, apresenta grãos de zircão variando de 90 a 150 micrômetros no eixo maior, em maioria euédricos e sem fraturas. Em imagens de catodoluminescência os grãos de zircão apresentaram zoneamento oscilatório, feição característica de cristais ígneos (**Figura 32**). Os conteúdos de U e Th variaram respectivamente entre 285 a 593 ppm e 74 a 361 ppm e as razões $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ variam entre 0,28 e 0,93 (**Tabela 2**). Foram datados 15 zircões da amostra 101202, cuja idade U-Pb obtida em diagrama Tera-Wasserburg no intercepto inferior foi de $6,09 \pm 0,17$ Ma, enquanto que a idade média $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ foi de $6,20 \pm 0,16$ Ma, (**Figuras 33 e 34**). A média ponderada da idade $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ de $6,20 \pm 0,16$ Ma (Pb comum corrigido por meio de ^{204}Pb medido), que é muito próxima à idade obtida no diagrama de Tera-Wasserburg (**Figura 35**), é interpretada como a idade de cristalização do Pórfiro Trampeadero.

Amostra 101202 - Trampeadero														
Spot	U (ppm)	Th (ppm)	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (%)	^{206}Pb comum (%)	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ Total	Erro (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Total	Erro (%)	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ (^{204}Pb corr)	Erro (%)	Idade (Ma) $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ($^{204}\text{Pb}_{\text{corr}}$)	Erro 1σ
1.1	344	113	0.34	0.01000	35	18.69	884	1.8	0.161	3.8	1086.61	8.2	5.9	0.5
2.1	500	245	0.51	0.00465	60	8.69	932	1.6	0.116	3.7	1020.75	6.0	6.3	0.4
3.1	398	178	0.46	0.00200	19	3.74	1022	1.9	0.077	5.0	1062.15	2.0	6.1	0.1
4.1	426	146	0.35	0.00698	34	13.05	876	1.7	0.173	3.2	1007.92	5.5	6.4	0.3
5.1	399	201	0.52	0.00462	57	8.63	963	1.7	0.111	4.3	1053.63	5.6	6.1	0.3
6.1	269	74	0.28	0.00744	36	13.90	838	1.9	0.182	5.4	973.23	6.2	6.6	0.4
7.1	368	113	0.32	0.00990	39	18.51	826	1.7	0.195	3.3	1013.25	9.1	6.4	0.6
8.1	315	102	0.33	0.00813	42	15.20	862	1.8	0.163	3.9	1016.21	7.8	6.3	0.5
9.1	593	361	0.63	0.00804	30	15.04	859	1.5	0.153	3.2	1011.30	5.7	6.4	0.4
10.1	414	139	0.35	0.01027	29	19.20	823	1.7	0.198	4.0	1019.03	7.2	6.3	0.5
11.1	535	310	0.60	0.00553	40	10.34	922	1.6	0.131	3.8	1028.14	4.9	6.3	0.3
12.1	389	193	0.51	0.00721	30	13.48	920	1.8	0.155	3.6	1063.58	5.1	6.1	0.3
13.1	345	132	0.40	0.00554	54	10.36	893	1.8	0.128	4.2	996.68	6.5	6.5	0.4
14.1	285	255	0.93	0.01169	27	21.85	751	2.0	0.224	4.9	961.41	8.0	6.7	0.5
15.1	339	122	0.37	0.00558	60	10.44	930	1.8	0.120	4.5	1038.19	7.3	6.2	0.5

Tabela 2: Dados U-Pb SHRIMP-IIe da amostra 101202, do Pórfiro Trampeadero, Depósito de Água Rica.

Amostra 101205 – Quebrada Seca														
Spot	U (ppm)	Th (ppm)	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Erro (%)	^{206}Pb comum (%)	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ Total	Erro (%)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ Total	Erro (%)	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ (^{204}Pb corr)	Erro (%)	Idade (Ma) $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ($^{204}\text{Pb}_{\text{corr}}$)	Erro 1σ
1.1	292	124	0.44	0.01102	34	20.60	891	1.8	0.217	3.5	1121.73	9.1	5.7	0.5
2.1	362	160	0.46	0.00778	42	14.54	994	1.8	0.169	4.6	1162.83	7.4	5.5	0.4
3.1	245	90	0.38	0.01053	42	19.68	905	2.0	0.222	3.8	1126.67	10.4	5.7	0.6
4.1	263	97	0.38	0.00827	44	15.47	922	1.9	0.195	4.5	1090.69	8.3	5.9	0.5
5.1	318	134	0.43	0.00791	37	14.79	938	1.8	0.168	3.8	1101.29	6.7	5.9	0.4
6.1	407	193	0.49	0.00826	35	15.45	943	1.7	0.175	3.3	1115.08	6.7	5.8	0.4
7.1	384	179	0.48	0.00644	51	12.03	1037	1.8	0.146	3.9	1178.72	7.3	5.5	0.4
8.1	392	228	0.60	0.00764	53	14.29	966	1.8	0.176	3.4	1127.16	9.1	5.7	0.5
9.1	364	193	0.55	0.00982	26	18.36	926	1.8	0.197	3.3	1134.43	6.2	5.7	0.4
10.1	404	227	0.58	0.00867	38	16.21	950	1.7	0.182	3.4	1134.02	7.5	5.7	0.4
11.1	442	251	0.59	0.00902	38	16.87	968	1.7	0.167	3.3	1164.22	8.0	5.5	0.4
12.1	236	96	0.42	0.01587	18	29.67	781	2.0	0.273	3.5	1110.89	8.2	5.8	0.5
13.1	298	145	0.50	0.01345	32	25.14	884	1.9	0.250	8.2	1181.56	11.2	5.5	0.6
14.1	454	264	0.60	0.00868	35	16.22	970	1.7	0.174	3.3	1158.16	7.0	5.6	0.4
15.1	393	174	0.46	0.01070	30	20.00	934	1.7	0.194	3.3	1167.25	7.8	5.5	0.4

Tabela 3: Dados U-Pb SHRIMP-IIe da amostra 101205, do Pórfiro Quebrada Seca, Depósito de Água Rica.

Figura 32: Imagem CL com os zircões selecionados da amostra 101202, com indicação da localização dos pontos onde foi feita a análises.

Figura 33: Diagrama Concórdia Tera-Wasserburg com eixos $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ com os resultados da amostra 101202. (Tera & Wasserburg, 1973, 1974).

Figura 34: Diagrama de barras, com Pb comum corrigido por meio de ^{204}Pb medido, para amostra 101202.

No depósito de Água Rica, a sequência de intrusões de pórfiros segue com a intrusão do Pórfiro Quebrada Seca, correspondente a amostra 101205. Para a amostra 101205, foram selecionados 15 cristais de zircão, que se apresentavam de forma e tamanho bastante regulares, euédricos e sem fraturas em sua grande maioria e maiores do que os cristais da amostra do Pórfiro Trampeadero, apresentando cristais com tamanho de 170 a 370 micrometros. Em imagens de catodoluminescência os grãos de zircão também apresentaram zoneamento oscilatório, feição característica de cristais ígneos (**Figura 35**). Os conteúdos de U e Th variaram respectivamente entre 245 a 454 ppm e 90 a 264 ppm e as razões $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ variam entre 038 a 060, valores estes também típicos para zircões formados durante processos magmáticos. (**Tabela 3**).

Figura 35: Imagem CL com os zircões selecionados da amostra 101205, com indicação da localização dos pontos onde foi feita a análises.

A amostra 101205 do pórfiro Quebrada Seca apresentou idade U-Pb em diagrama Tera-Wasserburg, intercepto inferior, de $5,41 \pm 0,22$ Ma (**Figura 36**), enquanto a idade média $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ foi de $5,66 \pm 0,22$ Ma (**Figura 37**). A média ponderada da idade $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ de $5,66 \pm 0,22$ Ma (Pb comum corrigido por meio de ^{204}Pb medido), que é muito próxima à idade obtida no diagrama de Tera-Wasserburg, sendo interpretada como a idade de cristalização do Pórfiro Quebrada Seca.

Figura 36: Diagrama Concórdia Tera-Wasserburg com eixos $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ com os resultados da amostra 101205. (Tera & Wasserburg, 1973, 1974).

Figura 37: Diagrama estatístico, com Pb comum corrigido, para amostra 101205.

4.2. ISÓTOPOS DE CHUMBO

Foram realizadas análises de isótopos de Pb em rocha total e em sulfetos dos depósitos de Bajo de la Alumbrera e Água Rica (**Tabela 4**). As composições isotópicas de chumbo são homogêneas e as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam de 18,602 a 18,864, as razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam de 15,693 a 15,607 e as razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam entre 38,954 e 38,584 isso levando-se em consideração todas as amostras, sem distinção de depósito, ou material analisado.

Separadamente, a variação das razões isotópicas de Pb no Depósito de Bajo de la Alumbrera são as seguintes: (i) análises em rocha total, realizadas em dacitos e andesitos, mostram razões de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variando entre 18,602 e 18,670, razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 15,607 e 15,622 e razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam entre 38,564 e 38,674; (ii) as análises realizadas

em pirita deste depósito, indicam razões de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variando entre 18,680 e 18,710, razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 15,618 e 15,641 e razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam entre 38,713 e 38,785.

Tabela 3: Composição Isotópica de Pb para minerais de minério e rochas hospedeiras das mineralizações de Bajo Alumbreira, Agua Rica e Capillitas.

Amostra	Material	Litologia	Depósito	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (%)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (%)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Erro (%)
PAR-BA-003	Pirita	Metarenito	AR	18.690	0.0050	15.623	0.005	38.712	0.005
PAR-BA-004	Pirita	Metarenito	AR	18.706	0.0030	15.614	0.004	38.673	0.005
PAR-BA-006	Pirita	Diorito	AR	18.678	0.0070	15.610	0.007	38.654	0.007
PAR-BA-010	RT	Diorito	AR	18.596	0.0160	15.600	0.017	38.440	0.018
PAR-BA-010	Pirita	Diorito	AR	18.675	0.0140	15.640	0.016	38.677	0.018
PAR-BA-018	RT	Dacito	AR	18.816	0.0080	15.623	0.009	38.640	0.008
PAR-BA-018	Pirita	Dacito	AR	18.797	0.0030	15.644	0.004	38.773	0.004
PAR-BA-019	Pirita	Dacito	AR	18.810	0.0040	15.644	0.004	38.827	0.004
PAR-BA-020	RT	Dacito	AR	18.750	0.0120	15.615	0.013	38.642	0.013
PAR-BA-020	Pirita	Dacito	AR	18.817	0.0140	15.655	0.017	38.819	0.021
PAR-BA-024	RT	Brecha Hid.	AR	18.811	0.0130	15.634	0.013	38.747	0.012
PAR-BA-028	RT	Brecha Hid.	AR	18.864	0.0130	15.693	0.014	38.954	0.016
PAR-BA-028	Covelita	Brecha Hid.	AR	18.840	0.0180	15.669	0.023	38.886	0.021
PAR-BA-031	RT	Andesito	BA	18.670	0.0140	15.619	0.015	38.656	0.014
PAR-BA-032	RT	Dacito	BA	18.660	0.0110	15.618	0.011	38.659	0.011
PAR-BA-033	RT	Andesito	BA	18.648	0.0120	15.614	0.011	38.650	0.012
PAR-BA-033	Pirita	Andesito	BA	18.710	0.0050	15.634	0.005	38.762	0.006
PAR-BA-034	RT	Andesito	BA	18.631	0.0090	15.612	0.010	38.630	0.009
PAR-BA-035	RT	Andesito	BA	18.655	0.0140	15.622	0.014	38.674	0.015
PAR-BA-035	Pirita	Andesito	BA	18.700	0.0040	15.641	0.005	38.765	0.006
PAR-BA-036	RT	Dacito	BA	18.636	0.0090	15.610	0.009	38.625	0.009
PAR-BA-037	RT	Dacito	BA	18.569	0.0170	15.612	0.016	38.564	0.015
PAR-BA-038	RT	Andesito	BA	18.602	0.0220	15.607	0.020	38.584	0.020
PAR-BA-039	RT	Andesito	BA	18.649	0.0100	15.615	0.010	38.642	0.010
PAR-BA-039	Pirita	Andesito	BA	18.707	0.0090	15.640	0.009	38.785	0.009
PAR-BA-040	RT	Andesito	BA	18.659	0.0390	15.615	0.038	38.655	0.039
PAR-BA-041	RT	Andesito	BA	18.640	0.0140	15.615	0.015	38.630	0.015
PAR-BA-042	RT	Andesito	BA	18.616	0.0260	15.608	0.025	38.600	0.026
PAR-BA-072	Pirita	Dacito	BA	18.702	0.0050	15.626	0.006	38.735	0.007
PAR-BA-079	Pirita	Dacito	BA	18.699	0.0080	15.634	0.008	38.760	0.008
PAR-BA-080	Pirita	Dacito	BA	18.680	0.0080	15.618	0.008	38.713	0.009
MEXP-001	Pirita	Andesito	BA	18.685	0.0040	15.627	0.004	38.743	0.004
CAP-1 (Tilton et al 1981)	Galena	Granito	Capillitas	18.825	-	15.664	-	38.884	-
CAP-2 (Tilton et al 1981)	Galena	Granito	Capillitas	18.835	-	15.668	-	38.920	-

Também quando separadas, as variações das razões isotópicas de Pb no Depósito de Água Rica são as seguintes: (i) análises em rocha total, realizadas em dacitos e dioritos, mostram razões de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variando entre 18,596 e 18,750, razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 15,600 e 15,623 e razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam entre 38,440 e 38,642; (ii) análises em rocha total, realizadas em brechas hidrotermais, mostram razões de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variando entre 18,811 e 18,864, as razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 15,634 e 15,693 e razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam entre 38,747 e 38,954; (iii) as análises realizadas em sulfetos, pirita e covelita, do Depósito de Água Rica, indicam razões de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variando entre 18,678 e 18,840, razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 15,610 e 15,669 e razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam entre 38,654 e 38,886.

Para comparação, foram compilados dados de Tilton *et al.*, (1981), onde estes autores apresentam razões isotópicas de chumbo para o depósito de Capillitas, onde as variações são $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 18,825 e 18,835, razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 15,664 e 15,668 e razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variam entre 38,884 e 38,920, com dados obtidos em galena.

Quando as amostras são plotadas em gráficos de dispersão baseado nos valores das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e nas razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (**Figura 38**) percebe-se que as amostras podem ser agrupadas de acordo com o material analisado e, em parte, pelo depósito a que pertencem. As amostras de Bajo de la Alumbrera são as menos radiogênicas de todas as analisadas. Observa-se que as amostras de dacito e andesito deste depósito, além de poderem ser agrupadas, formam uma tendência alinhada crescente. As amostras de pirita de Bajo de la Alumbrera também ficam agrupadas e são todas mais radiogênicas em relação a amostras de rocha total de mesmo depósito. As amostras de Água Rica mostram maior dispersão em relação à Bajo de la Alumbrera, mas fica evidente a relação do material analisado com as razões isotópicas. Uma amostra de rocha total de diorito de Água Rica fica no mesmo grupo dos andesitos e dacitos de Bajo de la Alumbrera, enquanto as amostras de brechas hidrotermais mostram maior dispersão, bem como apresentam-se mais radiogênicas em relação as outras amostras. No grupo de amostras de sulfetos de Água Rica ocorre um comportamento heterogêneo, podendo-se notar que a amostra de covelita é a mais radiogênica dentro deste grupo. As amostras de pirita de diorito e de metarenito ficam muito próximas das amostras de pirita de Bajo de la Alumbrera, evidenciando que as razões isotópicas estão próximas, ao passo que, as amostras de pirita de brecha hidrotermal ficam isoladas, exceto por uma amostra de pirita de diorito que está próxima, mas formam uma linha de tendência com as amostras de galena da Mina de

Capillitas. Uma das amostras de Capillitas, fica quase sobreposta à amostra de covelita, que é a mais radiogênica dentre os sulfetos estudados. Como mais radiogênica de todas as amostras estudadas, está uma amostra de rocha total de brecha hidrotermal de Água Rica, porém, percebe-se que está alinhada às outras amostras.

Figura 38: Gráfico de dispersão com as razões de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para as amostras analisadas dos depósitos de Bajo de la Alumbreira e Água Rica e dado compilado da Mina Capillitas (Tilton *et al.*, 1981). As linhas e as elipses na figura foram colocadas para indicar agrupamentos de amostras e linhas de tendência.

Os pontos analíticos são plotados em diagramas Pb-Pb com as curvas de evolução isotópica de Pb para os grandes reservatórios geoquímicos da Terra como referência, que levam em consideração os ambientes geotectônicos e suas assinaturas isotópicas. Neste diagrama Pb-Pb uranogênico e thoriogênico (**Figura 39**) os pontos analíticos relativos às rochas hospedeiras e do minério dos depósitos situaram-se preferencialmente entre as curvas de evolução isotópica de Pb para o ambiente orogênico e para a crosta inferior.

No outro diagrama Pb-Pb uranogênico e thoriogênico que considera ambientes de arco e crosta (Doe e Zartman, 1979) os pontos analíticos relativos aos depósitos Água Rica, Bajo de la Alumbrera e Capillitas coincidem com o campo definido para crosta continental cratonizada (**Figura 40**). No entanto, neste diagrama podemos inferir que as amostras possuem duas tendências distintas, o que pode ser observado com as razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: (i) todas as amostras de rocha total de Bajo de la Alumbrera caem no campo de “arco maduro” e as demais no campo “crosta cratonizada”; (ii) as amostras formam uma linha de tendência, desde “arco maduro” seguindo para “crosta cratonizada” que vai da menos radiogênica à mais radiogênica.

Em um terceiro diagrama (**Figura 41**), são plotados os pontos referentes às razões isotópicas de $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ das amostras estudadas, em relação às assinaturas isotópicas nos campos de “rochas ígneas andinas” e “sedimentos da Placa de Nazca” (McDaniel *et al.*, 1997). Neste diagrama é possível observar que há duas tendências ocorrendo, a primeira mostra que as amostras de Bajo de la Alumbrera, tanto rocha total, quanto sulfetos ficam restritos ao campo correspondente aos “sedimentos da Placa de Nazca”, embora este campo se sobreponha ao de “rochas ígneas andinas”. A segunda tendência observada é que as amostras de Água Rica, independentemente de ser rocha total, ou sulfetos, apresentam comportamento heterogêneo. Percebe-se nos três diagramas propostos, que as amostras de sulfeto da Mina Capillitas se agrupam às amostras do Depósito de Água Rica.

Figura 39: Diagrama de isótopos de Pb, comparando as amostras dos depósitos estudados. Curvas de evolução isotópica do Pb (versão IV) para modelo de reservatórios juntos com campos contendo a composição moderna média provável. Pontos ao longo de cada curva indicam o tempo progressivamente mais velho em incrementos de 0.1 Ga (Zartman & Haines, 1988). Amostras Capillitas sulfeto (Tilton *et al.*, 1981).

Figura 40: Diagrama de isótopos de Pb, comparando as razões isotópicas das amostras estudadas. Campos representam os vários ambientes tectônicos, Doe & Zartman (1979). Amostras Capillitas sulfeto (Tilton *et al.*, 1981).

Figura 41: Diagrama de isótopos de Pb, comparando as razões isotópicas das amostras estudadas e assinaturas isotópicas nos campos das “rochas ígneas andinas” e “sedimentos da Placa de Nazca”. Diagrama modificado de McDaniel *et al.*, 1997. Amostras Capillitas sulfeto (Tilton *et al.*, 1981).

4.3. ISÓTOPOS DE ESTRÔNCIO E NEODÍMIO

Foram realizadas análises isotópicas de estrôncio e neodímio em rocha total e em sulfetos, buscando-se utilizar estes dados junto com os outros isótopos na investigação petrogenética desses depósitos minerais. As razões isotópicas são apresentadas na tabela 5. As razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ das amostras apresentam-se heterogêneas para os dois depósitos estudados. Como ambos os depósitos possuem idades inferiores a 10 Ma, considerou-se que não houve decaimento significativo Rb para Sr, portanto as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtidas foram consideradas as razões iniciais.

As razões das amostras de rocha total do Depósito de Água Rica, diorito e dacito, variam de 0,704105 a 0,712935, e as razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ em diorito é de 0,512583, as demais amostras não apresentaram sinal para massas de Nd no espectrômetro. As brechas

hidrotermais, apresentam $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,710548 e 0,711293 e razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de 0,512610 e 0,512683, muito próximas uma da outra e próxima das razões da amostra de dacito. Vale ressaltar, que estas amostras com altas razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, em relação as outras, apresentam-se também com alteração hidrotermal mais intensa, o que pode ter interferido no sistema e gerado perda de estrôncio. Neste mesmo depósito, foram analisados sulfetos, especificamente pirita, que deram razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,705111 e 0,708709 e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 0,512480 e 0,512598. Os valores de $\epsilon\text{Nd}_{(0)}$ também são bastante variados, indo de +4,78 para a amostra de diorito, para valores próximos de zero (-0,55 e +0,87) nas brechas hidrotermais e nas amostras de pirita apresentando valores de -3,1 e -0,8.

No depósito de Bajo de la Alumbrera as razões obtidas apresentam valores mais parecidos entre si, tanto para estrôncio, quanto para neodímio. Os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em rocha total (andesito e dacito) variam de 0,705196 a 0,708190, mas com a maior parte das amostras em torno de 0,7064 e as razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 0,511962 e 0,512958. As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em pirita deste mesmo depósito estão entre 0,705659 e 0,709585 e de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ entre 0,512451 e 0,512567. Os valores de $\epsilon\text{Nd}_{(0)}$ apresentam-se bastante variados, indo de +6,23 (andesito) a -3,70 (pirita de dacito), com um valor distinto de todos os demais em -13,20 (dacito). No entanto observa-se que todas as amostras de pirita, tanto de Água Rica, quanto de Bajo de la Alumbrera, tem valores próximos entre si, de levemente negativas até valores em torno de -4.

Tabela 4: Dados isotópicos de Sr e Nd das amostras analisadas.

Amostra	Material	Litologia	Depósito	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$	Erro	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	Erro	$\epsilon\text{Nd}(0)^{**}$
PAR-BA-006	Pirita	Diorito	AR	0.705111	0.00005	0.512598	0.000005	-0.8
PAR-BA-010	RT	Diorito	AR	0.704105	0.00110	0.512883	0.000029	4.78
PAR-BA-018	RT	Dacito	AR	0.712935	0.00050	-	-	-
PAR-BA-019	Pirita	Diorito	AR	0.708709	0.00005	0.512480	0.000011	-3.1
PAR-BA-020	RT	Dacito	AR	0.707190	0.00090	-	-	-
PAR-BA-024	RT	Brecha Hid.	AR	0.710548	0.00090	0.512683	0.000090	0.87
PAR-BA-028	RT	Brecha Hid.	AR	0.711293	0.00050	0.512610	0.000014	-0.55
PAR-BA-031	RT	Andesito	BA	0.706402	0.00100	-	-	-
PAR-BA-032	RT	Dacito	BA	0.706485	0.00040	0.512634	0.000047	-0.08
PAR-BA-033	RT	Andesito	BA	0.707561	0.00120	0.512590	0.000034	-0.94
PAR-BA-034	RT	Andesito	BA	0.708190	0.00060	0.512578	0.000035	-1.16
PAR-BA-035	RT	Andesito	BA	0.706314	0.00120	0.512839	0.000041	3.93
PAR-BA-036	RT	Dacito	BA	0.706457	0.00110	0.511962	0.000015	-13.2
PAR-BA-037	RT	Dacito	BA	0.706247	0.00120	-	-	-

PAR-BA-038	RT	Andesito	BA	0.706223	0.00070	0.512696	0.000028	1.14
PAR-BA-039	RT	Andesito	BA	0.706298	0.00190	0.512674	0.000043	0.7
PAR-BA-039	Pirita	Andesito	BA	0.705659	0.00004	0.512567	0.000009	-1.4
PAR-BA-040	RT	Andesito	BA	0.705196	0.00080	0.512895	0.000067	5.01
PAR-BA-041	RT	Andesito	BA	0.707330	0.00100	0.512958	0.000030	6.23
PAR-BA-042	RT	Andesito	BA	0.706058	0.00100	0.512705	0.000029	1.3
PAR-BA-042	Pirita	Andesito	BA	0.708166	0.00005	0.512451	0.000007	-3.7
PAR-BA-072	Pirita	Dacito	BA	0.709585	0.00004	0.512485	0.000010	-3.0
PAR-BA-079	Pirita	Dacito	BA	0.706966	0.00004	0.512477	0.000007	-3.1

* Média de cerca de 100 valores isotópicos, 1,0 V de intensidade iônica para ^{86}Sr e multicoletor com ^{86}Sr no coletor axial em modo estático. Razões de Sr normalizadas para $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$, ajustadas para *bias* com *base* em SrCO_3 NBS-987, utilizando $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71025$ e correção de acordo com a presença de *spike*. Os valores NBS durante a análise foram 0.710252 ± 0.00002 (Sd abs)

** Calculado assumindo-se $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ hoje = 0.512638 com dados normalizados para $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.72190$. Epsilon Nd(0) = $((^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}[\text{amostra, hoje}]/0.512638) - 1) \times 10^4$.

Quando plotadas no diagrama com as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus épsilon Nd, as amostras analisadas ficam distribuídas de modo heterogêneo. No entanto, verifica-se que as amostras de andesito e dacito de Bajo de la Alumbrera se agrupam, bem como as amostras de brechas hidrotermais de Água Rica e as amostras de sulfetos de ambos os depósitos (**Figura 42**). A modo de comparar os dados obtidos com dados existentes para a área, foram plotados neste mesmo diagrama amostras BLA 67 (Ulrich, 1999) e CAP 11 (Breitenmoser, 1999). Estas amostras de dados compilados pertencem aos depósitos de Bajo de la Alumbrera e Capillitas e apresentaram correlação com as amostras de sulfetos de Água Rica e Bajo de la Alumbrera.

As amostras foram plotadas no diagrama com as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, onde estão as curvas de evolução isotópica (versão IV) para modelo de reservatórios juntos com os campos contendo a composição média provável e os pontos com incrementos de tempo (Zartman & Haines, 1988). Neste diagrama, é possível perceber que as amostras de ambos os depósitos ficam, em sua maioria, agrupadas no campo do orógeno, mas formando uma linha de tendência para o campo do manto (**Figura 43**). As amostras de sulfetos ficam alinhadas em relação à razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, porém tem maior dispersão em relação ao estrôncio, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Ainda neste mesmo diagrama, são plotadas duas amostras de rocha total, a partir de dados compilados (CAP 11, de Breitenmoser, (1999) e BLA 67, de Ulrich, (1999)) e ambas ficam alinhadas com as amostras de sulfetos dos depósitos de Água Rica e Bajo de la Alumbrera.

Figura 42: Diagrama de isótopos de Sr versus épsilon Nd das amostras estudadas.

Figura 43: Diagrama de isótopos de Sr-Nd comparando as razões isotópicas das amostras estudadas. As curvas de evolução isotópica (versão IV) para modelo de reservatórios juntos com campos contendo a composição moderna média provável. Pontos ao longo de cada curva indicam o tempo progressivamente mais velho em incrementos de 0.1 Ga (Zartman & Haines, 1988). Amostra CAP 11 (Breitenmoser, 1999) e amostra BLA 67 (Ulrich, 1999).

Uma amostra de pirita do depósito de Bajo de la Alumbreira (PAR-BA-072) foi analisada isotopicamente pelo método Rb-Sr em produtos de lixiviação por etapas, sendo as composições isotópicas obtidas apresentadas na tabela 6. São apresentados os resultados em FT (Fração Total), L1 (Lixiviado 1), L2 (Lixiviado 2), L3 (Lixiviado 3), L4 (Lixiviado 4) e RF (Resíduo Final). A partir desta análise foi obtida uma isócrona Rb-Sr com a utilização do ISOPLOT3 (Ludwig, 2003) e apresentou a idade de $7,01 \pm 0,56$ Ma para a pirita de Bajo de la Alumbreira, com valor de razão inicial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,70654 (**Figura 44**).

Tabela 5: Dados isotópicos de Rb-Sr em lixiviado de pirita da amostra PAR-BA-072 de Bajo de la Alumbreira

Fração	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Erro (1σ)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Erro (2σ)
FT	29.565	1.792	47.780	0.446	0.711410	0.000165
L1	330.388	874.229	1.094	0.032	0.706807	0.000111
L2	378.960	51.729	21.204	0.332	0.708474	0.000099
L3	568.091	15.347	107.234	2.937	0.717241	0.000110
L4	4.931	0.108	132.134	1.074	0.717713	0.000370
RF	2.692	0.263	29.587	0.285	0.709324	0.000284

Onde: **FT** (Fração Total): HCl 6N + HNO₃; **L1** (primeiro lixiviado): HCl 1N; **L2** (segundo lixiviado): HCl 3N **L3** (terceiro lixiviado): HCl 6N; **L4** (quarto lixiviado): HCl 6N; **RF** (Resíduo Final): HCl 6N + HNO₃ conc.

Figura 44: Diagrama de isócronas de Rb-Sr em lixiviado de pirita.

4.4. ISÓTOPOS DE RÊNIO E ÓSMIO

Foram realizadas análises de isótopos de Re e Os nas amostras de Bajo de la Alumbreira e Água Rica no intuito de verificar as idades de mineralização nesses depósitos. Nas amostras do depósito de Água Rica não foi possível obter o mineral molibdenita, por este fator, optou-se por trabalhar com pirita. No depósito de Bajo de la Alumbreira, foi possível separar o mineral molibdenita, embora em fração muito fina. No entanto, as análises em molibdenita do depósito de Bajo de la Alumbreira não forneceram dados com significado geológico, desse modo, não estão sendo apresentados nesta tese. Houve a tentativa de se trabalhar com amostras de pirita de Bajo de la Alumbreira, que mesmo em altas concentrações de amostra, não forneceu dados satisfatórios, devido à baixa concentração de ósmio neste depósito.

Para a adição do traçador isotópico (*spike*) nas amostras, uma vez que não se tinha as concentrações dos isótopos de Re e Os das amostras, optou-se por estimar estes valores. A estimativa foi baseada em concentrações desses elementos em piritas de depósitos de mesma idade e mesmo tipo, utilizando-se o banco de dados disponível no laboratório.

Os dados obtidos são apresentados na tabela 7, que está dividida em duas partes, como “Tentativa 1” e “Tentativa 2”, que representam as duas rodadas de análises que foram realizadas. Na primeira tentativa ocorreu *overspike* (excesso do traçador isotópico) e na segunda tentativa os valores foram ajustados, fornecendo dados mais satisfatórios.

Tabela 6: Dados isotópicos de Re-Os obtidos para as amostras de pirita e concentrados dos depósitos de Bajo de la Alumbreira e Água Rica.

Amostra	Depósito	Material	¹⁸⁷ Re (ppb)	Erro 2σ	¹⁸⁷ Os (ppb)	Erro 2σ	¹⁹² Os (ppb)	¹⁸⁷ Re/ ¹⁸⁸ Os	Erro 2σ	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	Erro 2σ	Rho
Tentativa 1												
055-py-1	Alumbreira	Pirita	54.763	0.04990	0.007	0.00031	0.002	92488.934	30906.875	11.547	3.893	0.991
020-py-1	Alumbreira	Pirita	53.898	0.12322	0.006	0.00015	0.000	397120.416	224497.584	45.316	25.643	0.999
101203	Água Rica	Pirita	553.248	0.59297	0.083	0.00087	0.015	113929.291	4495.377	16.945	0.692	0.966
101204	Água Rica	Concentrado*	898.845	2.09606	1.195	0.02021	0.058	48862.799	758.415	64.595	1.475	0.664
Tentativa 2												
055-py-2	Alumbreira	Pirita	70.697	0.25184	0.007	0.00036	0.000	731472.373	374300.353	72.385	37.220	0.995
020-py-2	Alumbreira	Pirita	39.460	0.26815	0.006	0.00032	0.000	730352.361	349048.001	109.350	52.585	0.994
101203	Água Rica	Pirita	546.019	2.03215	0.062	0.00227	0.013	131149.772	2903.517	14.724	0.631	0.502
101202	Água Rica	Concentrado*	910.070	2.08590	0.097	0.00126	0.005	595525.630	30486.850	63.296	3.339	0.968
101205	Água Rica	Concentrado*	133.989	0.30513	0.014	0.00019	0.002	209081.009	25163.617	21.250	2.573	0.993

*Concentrado = pirita ± calcopirita em granulometria muito fina, menor do que 160 *mesh*.

No depósito de Bajo de la Alumbrera, as concentrações de ^{187}Re ficam em torno de 50 ppb (partes por bilhão), ao passo que em Água Rica, estes valores são até 10 vezes mais altos, variando entre 500 e 900 ppb. As concentrações de ^{187}Os são muito baixas para os dois depósitos, sendo em Bajo de la Alumbrera em torno de 0,006 ppb e em Água Rica, com variações maiores, entre 0,062 e 1,1 ppb.

Para as interpretações, foram considerados somente os resultados apresentados na Tentativa 2, pois estes foram considerados os dados válidos, uma vez que os valores de *spike* haviam sido ajustados. Os dados apresentados indicam as idades somente para o Depósito de Água Rica e representam uma isócrona com a idade dos pórfiros Quebrada Seca (PS) e Trampeadero (PT). A idade obtida para o depósito de Água Rica foi de $6,4 \pm 2,8$ Ma (MSWD = 33) (**Figura 45**).

Figura 45: Diagrama isócrona de Re-Os, a partir das razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ versus $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ com para o Depósito de Água Rica.

Os resultados isotópicos de Re-Os mostram que todas as amostras analisadas permitem ser classificadas como sulfetos “altamente radiogênicos de nível inferior” (LLHR – low-level highly radiogenic), baseado em seus elevados valores da razão $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, maiores do que 5000 (Stein *et al.*, 2000). Usando as concentrações de ^{187}Os e ^{187}Re gerou-se uma isócrona de idade $6,5 \pm 3,8$ Ma (MSWD = 8,9) (**Figura 46**), que está dentro do erro da isócrona tradicional gerada com as razões $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ versus $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$.

Figura 46: Diagrama isócrona de Re-Os com as concentrações ^{187}Re e ^{187}Os , para o Depósito de Água Rica.

4.5. ISÓTOPOS DE ENXOFRE

Foram realizadas análises para isótopos de enxofre ($\delta^{34}\text{S}$) em sete amostras, sendo três pertencentes ao depósito de Água Rica e outras quatro pertencentes a Bajo de la Alumbrera. Todas as análises isotópicas foram realizadas em pirita e os resultados são apresentados na tabela 8.

Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ para as amostras são expressos em per mil (‰) e apresentam valores muito próximos, variando de 3,4‰ a 5,6‰. Se considerados por depósito, os sulfetos do Depósito de Água Rica apresentam valores de $\delta^{34}\text{S}$ de 4,55‰, para pirita associada a metarenito encaixante e de 3,4‰ e 3,8‰ para amostras de pirita associadas a diorito. No depósito de Bajo de la Alumbrera, os valores de $\delta^{34}\text{S}$ variam entre 4,8‰ e 5,6‰, com valor médio de 5,25‰.

Tabela 7: Dados de isótopos de enxofre $\delta^{34}\text{S}$, apresentados em valores per mil.

Amostra	Rocha	Depósito	Material	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
PAR-BA-003	Metarenito	AR	Pirita	4.55
PAR-BA-006	Diorito	AR	Pirita	3.4
PAR-BA-008	Diorito	AR	Pirita	3.8
PAR-BA-050	Dacito	BA	Pirita	4.8
PAR-BA-053	Dacito	BA	Pirita	5.5
PAR-BA-071	Dacito	BA	Pirita	5.1
PAR-BA-073	Dacito	BA	Pirita	5.6

Os dados isotópicos de enxofre foram plotados no diagrama com as variações isotópicas para sulfetos de origem ígnea e bacteriogênica, água do mar e evaporitos (**Figura 47**), de acordo com Ohmoto & Goldhaber (1979). A variação dos isótopos de enxofre é bastante ampla na natureza, sendo o campo de sulfetos sedimentares extremamente amplo, sobrepondo-se aos campos de sulfetos ígneos e de meteoritos. Os valores obtidos para os dois depósitos, sendo os relativos a Bajo Alumbrera pouco mais fracionados, são pouco mais positivos do que a grande média dos sulfetos ígneos, sugerindo origem magmática para essas amostras. Esta interpretação é reforçada pelos dados de isótopos de oxigênio e deutério de Harris *et al.*, (2005) que sugerem fontes magmáticas para os fluidos em Bajo de la Alumbrera. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ de +8,3 a +10,2‰ e δD de -33 a -81‰ indicam, portanto, uma origem magmática para os fluidos.

Figura 47: Diagrama com a variação dos isótopos de enxofre para oceano, evaporitos e sulfetos de origem ígnea e bacterogênica de Ohmoto & Goldhaber, (1979) e para as amostras estudadas neste trabalho.

CAPÍTULO V

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. AS IDADES U-Pb SHRIMP-IIe EM ZIRCÃO E Re-Os EM PIRITA DO DEPÓSITO DE ÁGUA RICA E SUA RELAÇÃO COM AS IDADES EXISTENTES E A IDADE Rb-Sr OBTIDA EM PIRITA DO BAJO DE LA ALUMBRERA

As idades U-Pb SHRIMP-IIe em zircão obtidas para rochas intrusivas do depósito de Água Rica foram de $6,20 \pm 0,16$ Ma para o Pórfiro Trampeadero e $5,66 \pm 0,22$ Ma para o Pórfiro Quebrada Seca. Estas idades indicam um intervalo tempo muito curto, de cerca de 0,54 Ma, entre as intrusões que contém as mineralizações de maior teor. Já no depósito de Bajo de la Alumbrera, as idades U-Pb em zircão obtidas para os pórfiros mais jovens são de $7,93 \pm 0,14$ Ma, em P2 e $6,96 \pm 0,09$ Ma em P3, obtidas por LA-ICP-MS (Harris *et al.*, 2004), com intervalo de cerca de 1 Ma entre as intrusões. Em trabalho recente, Von Quadt *et al.*, (2011), argumenta que o intervalo entre as intrusões de Bajo de la Alumbrera é menor e indica as idades de $7,22 \pm 0,02$ Ma em P2 e $7,13 \pm 0,02$ Ma e $7,1 \pm 0,06$ Ma em P3 por ID-TIMS em zircão, indicando o intervalo de apenas 0,09 Ma, que na verdade está dentro dos erros analíticos e, portanto, podemos considerar essas intrusivas como sincrônicas. Pelo exposto, as primeiras idades obtidas para as intrusões de Água Rica, por meio de datação por U-Pb SHRIMP em zircão sugerem que as intrusões associadas a mineralizações do depósito Água Rica são mais jovens do que aquelas que ocorrem na área do Complexo Farallón Negro.

Em Água Rica, as idades pré-existent na literatura para as rochas intrusivas Melcho, Trampeadero e Quebrada Seca foram obtidas pelos métodos K-Ar e Ar-Ar em biotita, hornblenda, alunita e sericita e permitem traçar a história evolutiva termocronológica deste depósito. O intrusivo Melcho, a primeira intrusão do depósito, mas que não possui mineralização, apresentou a idade de $8,56 \pm 0,48$ Ma, obtida pelo método Ar-Ar em hornblenda, (Sasso, 1997), que indicaria a idade para a Temperatura de 500°C, bastante próxima da cristalização da rocha. Em seu trabalho, este autor também indica idades para alteração potássica desta rocha intrusiva, com valor de $6,29 \pm 0,06$ Ma, obtida também pelo

método Ar-Ar em biotita secundária, sugerindo a idade para uma temperatura da alteração potássica iniciando em 450-400°C e fechamento o sistema em torno de 300°C, e a alteração sericítica, relativa a uma temperatura pouco mais baixa, em torno de 300 - 250°C foi datada em $6,10 \pm 0,04$ Ma (Ar-Ar em rocha total). Também são reportadas idades Ar-Ar e K-Ar em alunita, provenientes de zonas com alteração sericítica e argílica avançada, variando entre $5,38 \pm 0,05$ Ma e $3,94 \pm 0,05$, (Perelló *et al.*, 1998). Os dados geocronológicos disponíveis na literatura para o depósito de Água Rica, indicativos das idades das fases de alteração existentes são sintetizados na tabela 9.

Tabela 8: Síntese dos dados geocronológicos para as fases de alteração do depósito de Água Rica

Síntese das idades obtidas para as fases de alteração no depósito de Água Rica				
Intrusivo	Idade (Ma)	Método	Alteração	Autor
Melcho	$7,03 \pm 0,10$ e $6,29 \pm 0,06$	Ar-Ar biotita secundária	Alteração Potássica	Sasso, 1997
Melcho	$6,10 \pm 0,04$	Ar-Ar rocha total	Alteração Sericítica	Sasso, 1997
Trampeadero	$5,35 \pm 0,04$	Ar-Ar alunita	Alteração argílica avançada	Sasso, 1997
Trampeadero	$4,88 \pm 0,08$ e $4,96 \pm 0,08$	K-Ar alunita	Alteração argílica avançada	Perelló et al 1998
Trampeadero	$6,18 \pm 0,06$	K-Ar alunita	Alteração Sericítica	Perelló et al 1998
Quebrada Seca	$5,10 \pm 0,05$	K-Ar Biotita secundária	Alteração Potássica	Perelló et al 1998
Quebrada Seca	$5,38 \pm 0,05$	K-Ar sericita	Alteração Sericítica	Perelló et al 1998
Quebrada Seca	$3,94 \pm 0,05$	K-Ar alunita	Alteração supergênica	Perelló et al 1998

A idade da isócrona Re-Os em pirita de $6,4 \pm 2,8$ Ma é condizente com a história evolutiva deste depósito. Esta idade, combinada com a idade U-Pb em zircão condiz com a principal fase magmática ocorrida neste depósito e que é tida como a fase principal da mineralização. A isócrona Rb-Sr em lixiviado de pirita de $7,01 \pm 0,56$ Ma para Bajo de la Alumbrera é condizente com as idades de $7,21 \pm 0,01$ Ma e $7,12 \pm 0,01$ Ma (Von Quadt *et al.*, 2011), uma vez que o sistema Rb-Sr, por ser de mais baixa temperatura, expressa idade ligeiramente mais jovem do que as de U-Pb.

Com base nos dados geocronológicos disponíveis na literatura interpretados de forma integrada com àqueles obtidos neste trabalho é proposta a seguinte evolução para o Depósito de Cu pórfiro com Au, Ag e Mo de Água Rica:

8,6 Ma – Colocação do corpo intrusivo de Melcho, estéril.

6,2 Ma – Intrusão do Pórfiro Trampeadero, seguido da alteração K afetando a rocha intrusiva Trampeadero, atingindo temperatura entre 450 a 300°C e iniciando a precipitação dos metais e formação de pirita (Idade Re-Os T de fechamento = 450°C) com a ebulição de água meteórica e magmática.

6,1 Ma – Alteração Sericítica, acompanhada de formação de pirita e calcopirita, atingindo Temperatura entre 300 e 250°C, completando a formação da mineralização.

5,6 Ma – Intrusão do Pórfiro Quebrada Seca.

5,3 Ma – Alteração Argílica avançada desenvolvendo alunite, com temperaturas mais baixas da ordem de 200°C, possivelmente associada já a sistemas epitermais com ebulição de águas meteóricas.

As demais idades K-Ar mais jovens obtidas em alunite, variando entre 6,2 Ma e 3,9 Ma, poderiam indicar diferentes episódios de circulação hidrotermal, mas como não foram encontrados corpos intrusivos, que atuam como fontes de calor indutoras de processos de circulação de fluidos, até a idade 3,9 Ma, sugerimos que tais idades, devido a granulação muito fina da alunite, poderiam ter perdido Ar e os valores mais jovens não teriam significação geológica. Neste sentido concluímos que o sistema hidrotermal responsável pela mineralização polimetálica do depósito de Água Rica esteve ativo por pelo menos 1 Ma, com uma taxa de resfriamento bastante rápida da ordem de 250-200°C por Ma.

Para o depósito de Bajo Alumbraera, com base na idade isocrômica Rb-Sr de lixiviados de pirita da ordem de 7 Ma, sugere que o sistema hidrotermal iniciou a circulação de fluidos 1 Ma antes do que o sistema atuante no depósito de Agua Rica.

5.2. ISÓTOPOS DE PB, SR E ND EM ROCHA TOTAL E SULFETOS E SEU SIGNIFICADO NOS DEPÓSITOS DE BAJO DE LA ALUMBRERA E ÁGUA RICA

As composições isotópicas de Pb em sulfetos e em rochas hospedeiras para os depósitos de Água Rica e Bajo de la Alumbraera indicaram que, apesar da diferença nas litologias presentes nos dois depósitos, os valores obtidos são próximos e muito homogêneos. Os isótopos de Pb em uma amostra de diorito de Água Rica e em andesitos e dacitos de Bajo de la Alumbraera mostram razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mais baixas, ou seja, são menos radiogênicas do que as demais amostras de rocha total. As amostras de rocha total que apresentam razões de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mais elevadas são as brechas hidrotermais de Água Rica, com razões similares as amostras de sulfeto do mesmo depósito, o que é normal devido a homogeneização isotópica que ocorre entre os fluidos hidrotermais e as rochas hospedeiras que interagiram fortemente, como é o caso de brechas. As razões mais elevadas para isótopos de Pb nas brechas hidrotermais são interpretadas como contribuição de Pb radiogênico dos clastos de metarenitos presentes nas amostras e as interações fluido-rocha.

As amostras de sulfetos de Bajo de la Alumbraera apresentam razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ muito próximas das razões de rocha total, porém com discreto enriquecimento em Pb radiogênico. As amostras de sulfetos de Água Rica apresentam distribuição pouco mais variável, no entanto, observa-se que as amostras de pirita de diorito e pirita do metarenito encaixante ficam próximas entre si e próximas das razões de pirita de Bajo de la Alumbraera. Isto pode ser interpretado como fonte e condições de formação similar para estes sulfetos. As amostras de pirita em brecha hidrotermal, bem como a amostra de covelita, apresentaram as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mais elevadas neste estudo e se agrupam com as razões isotópicas apresentadas por Tilton et al. (1981) para galenas da Mina Capillitas. Isto sugere que algum Pb comum pode ter sido incorporado durante o processo de mineralização de Água Rica, promovido pela circulação de fluidos e interação fluido-rocha. Parte deste Pb, poderia ainda ser considerado como do embasamento

mais antigo, neste caso o Granito Capillitas (Eopaleozoico) e teria sido incorporado à mineralização durante o processo hidrotermal. Estas razões são consistentes com a Província IIIa, definida com base nas razões de Pb para esta área dos Andes Centrais (Macfarlane *et al.*, 1990), que indicam Pb mais radiogênico, devido a heterogeneidade das fontes e possível participação de crosta continental na gênese dos magmas associados.

As razões isotópicas de Pb mais elevadas nos sulfetos de Água Rica e da Mina Capillitas podem indicar a mistura de composição isotópica das rochas fontes dos fluidos com contaminação crustal, conforme sugerido por Macfarlane *et al.*, (1990) e Halter *et al.*, (2004).

Os isótopos de Sr e Nd obtidos nesta tese e combinados com os dados de Halter *et al.*, (2004), Breitenmoser, (1999) e Ulrich, (1999) podem sugerir mais evidências na fonte dos magmas e fluidos para estes depósitos. As amostras estudadas poderiam ser divididas em quatro grupos: (i) um grupo de rochas com padrão juvenil, incorporadas durante a orogenia Andina, representado por uma das amostras de andesito/dacito de Bajo de la Alumbrera e um dos dioritos de Água Rica, com baixas razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial e épsilon $\text{Nd}_{(t)}$ positivo; (ii) outro grupo de amostras é o restante dos dacitos e andesitos de Bajo de la Alumbrera que tem épsilon $\text{Nd}_{(t)}$ levemente negativo a positivo (próximo de zero) e razões de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial entre 0,7052 e 0,7076, indicando possível contaminação crustal. Este processo de contaminação crustal não teria sido homogêneo, como sugerido pelos valores de épsilon $\text{Nd}_{(t)}$ positivo a negativo observado nas amostras; (iii) outro grupo de amostras é representado pelas amostras de pirita dos dois depósitos, que ficam agrupadas, com valores levemente negativos para épsilon $\text{Nd}_{(t)}$ e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial entre 0,7051 e 0,7095, indicando a participação da componente crustal; (iv) outro grupo é formado pelas amostras de rocha total das brechas hidrotermais do depósito de Água Rica com épsilon Nd levemente negativo e razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial mais elevadas (0,7105 e 0,7129) interpretado também como interferência da componente crustal, com maior contribuição devido a possibilidade de litoclastos de metarenitos das encaixantes. (v) uma das amostras de dacito de Bajo de la Alumbrera, com valor de épsilon $\text{Nd}_{(t)}$ de -13,51 pode ser interpretada como aquela amostra que recebeu maior contribuição da componente crustal, ou ainda que a ação da alteração hidrotermal tenha causado distúrbio mais intenso no sistema isotópico.

Tanto as amostras de Bajo de la Alumbrera, quanto as amostras de Água Rica analisadas nesta tese, ao serem plotadas nos diagramas de Plumbotectônica (Zartman & Haines, 1988), indicaram afinidade com o campo do orógeno e da crosta cratonizada. Isso

evidencia o quanto estes depósitos tiveram influência crustal em sua formação, um fator que contribuiu com isso pode ter sido o baixo ângulo de mergulho da Placa de Nazca nesta zona. Na zona de baixo ângulo (*flat-subduction*) que foi gerado o Complexo Vulcânico Farallón Negro e estes depósitos minerais associados, deve ter havido interação dos magmas com a crosta e assimilação de material crustal, contribuindo para o enriquecimento em Pb, Sr e Nd.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

Os depósitos de Bajo de la Alumbra e Água Rica estão inseridas no Complexo Vulcânico Farallón Negro, do Mioceno. Estes dois depósitos de tipo Cu-Au (Mo) Pórfiro tem sua gênese associada as atividades vulcânicas desse complexo vulcânico e os estudos realizados nesta tese concluem que:

- (i) As intrusões dos pórfiros com a mineralização de cobre, ouro e molibdênio de Água Rica, Pórfiro Trampeadero e Pórfiro Quebrada Seca, ocorreram com intervalo de 0,5-0,6 Ma, com base nas idades obtidas pelo método U-Pb SHRIMP-IIe em zircão de $6,20 \pm 0,16$ Ma e $5,66 \pm 0,22$, respectivamente
- (ii) A mineralização no depósito de Água Rica, apresentou isócrona Re-Os com idade muito próxima as idades de intrusão, corroborando o evento intrusivo como responsável pela mineralização mais significativa no depósito.
- (iii) A isócrona de Rb-Sr em lixiviado de pirita em Bajo de la Alumbra também apresentou idade similar ao evento intrusivo de P2 e P3.
- (iv) Os dados de Pb, Sr e Nd evidenciam que a participação crustal foi significativa na gênese desses depósitos, com uma componente maior no depósito de Água Rica, devido a maior interação dos fluidos magmáticos e mineralizantes com o embasamento Paleozoico adjacente, o Granito Capillitas e os metassedimentos da Serra de Aconquija.
- (v) A gênese do depósito de Água Rica ocorreu concomitantemente aos estágios magmáticos finais de Bajo de la Alumbra, e marca as idades mais jovens para as rochas do Complexo Vulcânico Farallón Negro.
- (vi) O presente estudo reforça a relação entre zonas de placas com mergulho de baixo e alto ângulo e os depósitos minerais de Cu, Mo e Au (Ag) pórfiros e sistemas epitermais. Os depósitos estudados, formados em zona de baixo ângulo, indicaram maior interação com fluidos crustais do que aqueles em áreas de com placa de alto ângulo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aceñolaza, F. G., Toselli, A. J. 1976. Consideraciones estratigráficas y tectónicas sobre el Paleozoico inferior del Noroeste argentino. II Congreso Latinoamericano de Geología (Caracas), Actas 2, 755-763.
- Allègre, C. J., Luck, J-M. 1980. Osmium isotopes as petrogenetic and geological tracers. *Earth and Planetary Science Letters*. 48, 148-154.
- Allmendinger, R. W. 1986. Tectonic development, southeastern border of the Puna Plateau, northwestern Argentine Andes. *Geological Society of America Bulletin*, 9, 1070-1082.
- Allmendinger, R. W., Jordan, T. E., Kay, S. M., & Isacks, B. L. 1997. The evolution of the Altiplano-Puna plateau of the Central Andes. *Annual review of earth and planetary sciences*, 25, 139-174.
- Anders, E., Grevesse, N. 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and Solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 53, 197-214.
- Ault, W. V., Jensen, M. L. 1963. Summary of sulfur isotope standards. In: *Biogeochemistry of sulfur isotopes*, M. L. Jensen, National Science Foundation Symposium Proceedings, Yale University, 16-29.
- Baker, P. E., Gonzalez-Ferran, O. Rex, D.C. 1987. Geology and geochemistry of the Ojos del Salado volcanic region, Chile. *J. Geol. Soc. London*, 144, 85-96.
- Baldo, E. G., Casquet, C. y Galindo, C. 1995. El metamorfismo de la Sierra Chica de Córdoba (Sierras Pampeanas) Argentina. *Geogaceta*, 19, 51-54.
- Barazangi, M., Isacks, B. L. 1976. Spatial distribution of earthquakes and subduction of the Nazca Plate beneath South America. *Geology*, 4, 686-692.
- Barra, F., Ruiz, J., Valencia, V. A., Ochoa-Landín, 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.

- Birck, J. L., Roy-Barman, M., Capmas, F. 1997. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. *Geostandards Newsletter*, 20, 19-27.
- Bissig, T., Clark, A. H., Lee, J. K. W., Hodgson, C. J. 2002. Miocene Landscape Evolution and Geomorphologic Controls on Epithermal Processes in the El Indio-Pascua Au-Ag-Cu Belt, Chile and Argentina. *Economic Geology*, 97, 971-996.
- Borba, M. L. 2008. Correlação isotópica dos pórfiros de Cu-Au-Mo de Bajo de la Alumbrera e Agua Rica, Argentina. Monografia de conclusão de curso, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 56p.
- Borba, M. L. 2011. Os depósitos de Cu-Au-Mo do tipo pórfiro de Bajo de la Alumbrera e Água Rica, Argentina: Considerações genéticas sobre formação e fonte de minério. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 68p.
- Borba, M. L., Chemale Jr., F., Kawashita, K., Chemale, L. T., Babinski, M., Bruckmann, M. 2015. The Bajo de la Alumbrera and Agua Rica Cu-Au (Mo) porphyry deposits of Argentina: genetic constraints in ore formation and sources based on isotope signatures (submetido).
- Bonatti, E., Harrison, C. G. A., Fisher, D. E., Honnorez, J., Schilling, J. –G., Stipp, J. J., Zentilli, M. 1977. Easter Volcanic Chain (Southeast Pacific): A mantle hot line. *Journal of Geophysical Research*, 82(17), 2457-2478.
- Bossi, G., Muruaga, C. 2009. Estratigrafía e inversión tectónica del rift neógeno en el Campo del Arenal , Catamarca , NO Argentina. *Andean Geology*, 36, 311-341.
- Bouse, R. M., Ruiz, J., Titley, S. R., Tosdal, R. M., Wooden, J. L. 1999. *Economic Geology*, 94, 211-244.
- Breitenmoser, T., 1999. Geology and geochemistry of the calc-alkaline Farallón Negro Volcanic Complex at Capillitas, NW Argentina. Diploma thesis, Swiss Federal institute of Technology, Zurich, 105 pp.
- Caelles, J. C., Clark, A. H., Farrar, E., McBride, S. L., Quirt, S. 1971. K-Ar ages of porphyry copper deposits and associated rocks in the Farallón Negro-Capillitas district, Catamarca, Argentina. *Economic Geology*, 66, 961-964.

- Chernicoff, C. J., Richards, J. P., Zappettini, E. O. 2002. Crustal lineament control on magmatism and mineralization in northwestern Argentina: geological, geophysical, and remote sensing evidence. *Ore Geology Reviews*, 21, 127-155.
- Creaser, R. A., Papanastassiou, D. A., Wasserburg, G. J. 1991. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 55, 397-401.
- DePaolo, D.J., 1981. A neodymium and strontium isotopic study of the Mesozoic calc-alkaline granitic batholiths of the Sierra Nevada and Peninsular Ranges, California. *Journal of Geophysical Research* 86, 10470-10488.
- Dickin, A. P. 2005. Radiogenic isotope geology. Cambridge University Press.
- Doe, B. R., & Zartman, R. E. 1979. Plumbotectonics, the phanerozoic. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 22-70.
- Faure, G., Mensing, T. 2005. Isotopes, principles and applications. New Jersey, John Wiley and Sons, Ed. 3, 897p.
- Fehn, U., Teng, R., Elmore, D., Kubik, P. W. 1986. Isotopic composition of osmium in terrestrial samples determined by accelerator mass spectrometry. *Nature*, 323, 707-710.
- Franchini, M., Impiccini, A., Lentz, D., Ríos, J., O’Leary, M. S., Pons, J., Schalamuk, A. I. 2011. Porphyry to epithermal transition in the Agua Rica polymetallic deposit, Catamarca, Argentina: An integrated petrologic analysis of ore and alteration parageneses. *Ore Geology Reviews*, 41, 49-74.
- Guilbert, J. M. 1995. Geology, alteration, mineralization and genesis of the Bajo de la Alumbrera porphyry copper-gold deposit, Catamarca Province, Argentina. *Arizona Geological Society Digest*, 20, 646-656.
- González Bonorino, F. 1950. Algunos problemas geológicos de las Sierras Pampeanas. *Asociación Geológica Argentina*, 5(3), 81-110.
- Halter, W. E., Heinrich, C. A., Pettke, T. 2005. Magma evolution and the formation of porphyry Cu-Au ore fluids: evidence from silicate and sulfide melt inclusions. *Mineralium Deposita*, 39, 845-863.

- Halter, W. E., Baina, N., Beckera, K., Heinrich, C. A., Landtwing, M., Von Quadt, A., Clark, A. H., Sasso, A. M., Bissig, T., Tosdalc, R. M. 2004. From andesitic volcanism to the formation of a porphyry Cu-Au mineralizing magma chamber: the Farallón Negro Volcanic Complex, northwestern Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 136, 1-30.
- Hamilton, P. J., O’Nions, R. K., Bridgewater, D., Nutman, A. 1983. Sm-Nd studies of Archean metasediments and metavolcanics from west Greenland and their implications for the Earth’s early history. *Earth and Planetary Science Letters*, 62, 263-272.
- Harley, S. L., Kelly, N. M. 2007. Zircon, tiny but timely. *Elements*, 3, 13-18.
- Harris, A. C., Dunlap, W. J., Reiners, P. W., Allen, C. M., Cooke, D. R., White, N. C., Campbell, I. H., Golding, S. D. 2008. Multimillion year thermal history of a porphyry copper deposit: application of U–Pb, ⁴⁰Ar/³⁹Ar and (U–Th)/He chronometers, Bajo de la Alumbrera copper–gold deposit, Argentina. *Mineralium Deposita*, 43, 295-314.
- Harris, A. C., Bryan, S. E., Holcombe, R. J. 2006. Volcanic setting of the Bajo de la Alumbrera porphyry Cu-Au deposit, Farallón Negro Volcanics, Northwest Argentina. *Economic Geology*, 101, 71–94.
- Harris, A. C., Golding, S. D., White, N. C. 2005. Bajo de la Alumbrera copper-gold deposit: Stable isotope evidence for a porphyry-related hydrothermal system dominated by magmatic aqueous fluids. *Economic Geology*, 100, 863-886.
- Harris, A., Allen, C. M., Bryan, S. E., Campbell, I. H., Holcombe, R. J., Palin, J. M. 2004. ELA-ICP-MS U–Pb zircon geochronology of regional volcanism hosting the Bajo de la Alumbrera Cu–Au deposit: implications for porphyry-related mineralization. *Mineralium Deposita*, 39, 46-67.
- Hirt, B., Tilton, G. R., Herr, W., Hoffmeister, W. 1963. The half-life of ¹⁸⁷Re. In J. Geiss and E. D. Goldberb (Eds), *Earth Science and Meteorics*, pp. 273-280. North Holland, Amsterdam.
- Isacks, B. L., 1988. Uplift of the central Andean plateau and bending of the Bolivian orocicle. *Journal of Geophysical Research*, 93, 3211-3231.

- Jezek, P. 1990. Análisis sedimentológico de la Formación Puncoviscana. In: F.G. Aceñolaza, H. Miller y A.J. Toselli (eds) *El Ciclo Pampeano en el Noroeste Argentino*. Universidad Nacional de Tucumán, Argentina, Serie Correlación Geológica, 4, 9-36.
- Jordan, T.E., Allmendinger, R.W., 1986. The Sierras Pampeanas of Argentina: a modern analogue of Rocky Mountain foreland deformation. *American Journal of Science*, 260, 737-764.
- Kay, S. M., Mpodozis, C. 2002. Magmatism as a probe to the Neogene shallowing of the Nazca Plate beneath the modern Chilean flat-slab. *Journal of South American Earth Sciences*, 15, 39-57.
- Kay, S. M., Abbruzzi, J. M. 1996. Magmatic evidence for Neogene lithospheric evolution of the central Andean “flat-slab” between 30°S and 32°S. *Tectonophysics*, 259, 15-28.
- Kay, S.M, MaksaeV, V., Moscoso, R., Mpodozis, C., Nasi, C., Gordillo C. E. 1988. Tertiary Andean magmatism in Chile and Argentina between 28 ° and 33 ° S: Correlation of magmatic chemistry with a changing Benioff zone, *Journal of South American Earth Sciences*, 1, 21-38.
- Kirk, J. D., Ruiz, J., Kesler, S. E., Simon, A., & Muntean, J. L. 2014. Re-Os age of the Pueblo Viejo epithermal deposit, Dominican Republic. *Economic Geology*, 109, 503-512.
- Koukharsky, M., Mirré, J. C. 1976. Mi Vida prospect: A porphyry copper-type deposit in northwestern Argentina. *Economic Geology*, 71, 849-863.
- Landtwing, M., Dillenbeck, E. D., Leak, M. H., Heinrich, C. A. 2002. Evolution of the breccia-hosted porphyry Cu-Au-Mo deposit at Agua Rica, Argentina: Progressive unroofing of a magmatic hydrothermal system. *Economic Geology*, 97, 1273- 1292.
- Llambias, E. J. 1970. Geología de los Yacimientos Mineros Agua de Dionisio, Prov. de Catamarca, Rep. Argentina. *Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía, Petrología y Sedimentología*, 1, 2-32.
- Llambías, E. J. 1972. Estructura del grupo volcánico Farallón Negro, Catamarca, República Argentina. *Revista Asociación Geológica Argentina*, 27, 161-169.

- Llambías, E. J., Sato, A. M. 1995. El batolito de Colangüil: transición entre orogénesis y anorogénesis. *Revista de la Asociación Geológica argentina*, 50, 111-131.
- Luck, J. M., & Allègre, C. J. 1982. The study of molybdenites through the ^{187}Re - ^{187}Os chronometer. *Earth and Planetary Science Letters*, 61, 291-296.
- Ludwig, K. R. 2003. User's manual for Isoplot 3.00: a geochronological toolkit for Microsoft Excel (No. 4). Kenneth R. Ludwig.
- MacDaniel, D. K., McLennan, S.M. and Hanson, G. N. 1997. Provenance of Amazon fan model muds: Constrains from Nd and Pb isotopes, in Flood, R.D. et al. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol. 155: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 169-176.
- Macfarlane, A. W., Marcet, P., LeHuray, A., Petersen, U. 1990. Lead isotope provinces of the Central Andes inferred from ores and crustal rocks. *Economic Geology*, 1857-1880.
- MacNamara, J., Thode, H. G. 1950. Comparasion of isotopic constitution of terrestrial and meteoric sulfur. *Physical Reviews*, 78, 307-308.
- McNutt, R. H., Clark, A. H., Zentilli, M. 1979. Lead isotopic compositions of Andean igneous rocks, Latitudes 26 to 29 S: Petrologic and metallogenic implications. *Economic Geology*, 74, 827-837.
- Mathur, R. Marschik, R., Ruiz, J., Munizaga, F., Leveille, R. A., Martin, W. 2002. Age of mineralization of the Candelaria Fe oxide Cu-Au deposit and the origin of the Chilean Iron Belt, base on Re-Os isotopes. *Economic Geology*, 97, 59-71.
- Mathur, R., Titley, S., Ruiz, J., Gibbins, S., Frieauf, K. 2005. A Re-Os isotope study of sedimentary rocks and copper-gold ores from the Ertsberg District, West Papua, Indonesia. *Ore Geology Reviews*, 26, 207-226.
- Morelli, R. M., Creaser, R. A., Selby, D., Kontak, J. D., Horne, R. J. 2005. Rhenium-Osmium geochronology of arsenopyrite in Meguma Group gold deposits, Meguma Terrane, Nova Scotia, Canada: evidence for multiple gold-mineralizing events. *Economic Geology*, 100, 1229-1242.

- Morelli, R. M., Creaser, R. A., Selby, D., Kelley, K. D., Leach, D. L., King, A. R. 2004. Re-Os sulfide geochronology of the Red Dog sediment-hosted Zn-Pb-Ag deposit, Brooks Range, Alaska. *Economic Geology*, 99, 1569-1576.
- Moreto, C. P. N., Monteiro, L. V. S., Xavier, R. P., Creaser, R. A., DuFrane, S. A., Tassinari, C. C. G., ... & Amaral, W. S. 2015. Neoarchean and Paleoproterozoic Iron Oxide-Copper-Gold Events at the Sossego Deposit, Carajás Province, Brazil: Re-Os and U-Pb Geochronological Evidence. *Economic Geology*, 110, 809-835.
- Morris, D. F. C., Short, E. L. 1969. Rhenium. *Handbook of Geochemistry*, 11(1).
- Ohmoto, H., Goldhaber, M. B. 1997. Sulfur and Carbon Isotopes. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 3ed. John Wiley and Sons, New York, 972p.
- Perelló, J., Rojas, N., Devaux, C., Fava, L., Etchart, E., Harman, P. 1998. Discovery of the Agua Rica porphyry Cu-Mo-Au deposit, Catamarca province, northwestern Argentina, Part II: Geology: Australian Mineral Foundation Symposium, Perth, Proceedings, 117-132.
- Proffett, J. M. 2003. Geology of the Bajo de la Alumbrera porphyry copper-gold deposit, Argentina. *Economic Geology*, 98, 1535-1574.
- Ramos, V. A. 1999. Las provincias geológicas del territorio argentino. In: Caminos, R. (Eds.), *Geología Argentina*. Buenos Aires, Argentina. pp. 41-96.
- Rapela, C. W., Casquet, C., Baldo, E., Dahlquist, J., Pankhurst, R. J., Galindo, C., Saavedra, J. 2001. Las orogénesis del Paleozóico Inferior en la margen protoandino del America del Sur, Sierras Pampeanas, Argentina. *Journal of Iberian Geology*, 27, 23-41.
- Rapela, C. W., Pankhurst, R. J., Casquet, C., Baldo, E., Saavedra, J., Galindo, C., Fanning, C.M. 1998. The Pampean orogeny of the southern proto-Andes: evidence for Cambrian continental collision in the Sierras de Córdoba. In: R.J. Pankhurst y C.W. Rapela (eds) *The Proto-Andean Margin of Gondwana*. Geological Society (London) Special Publication, 142, 181-217.

- Rapela, C. W., Llambías, E., 1999. El magmatismo Gondwánico y los ciclos fanerozoicos. Geología del Territorio Argentino. in: Caminos, R. (Eds.), Geología Argentina. Buenos Aires, Argentina. pp. 373-376.
- Rapela, C. W., Coira, B., Toselli, A. J., Llambías, E. J. 1999. Sistema Famatiniano de las Sierras Pampeanas y magmatismo eopaleozoico de las Sierras Pampeanas, de la Cordillera Oriental y Puna. In Miró, R. C. Geología del Territorio Argentino. Pp. 145-158.
- Rapela, C. W., Coira, B., Toselli, A., Saavedra, J. 1992. The Lower Paleozoic magmatism of southwestern Gondwana and the evolution of the Famatinian orogene. International Geology Review, 34(11),1081-1142.
- Roco, R., Koukharsky, M. 1999. El pórfido de Cu-Mo Agua Rica y las manifestaciones epitermales asociadas. in: Zappettini, E. O. (Eds), Recursos Minerales de la Republica Argentina. Buenos Aires, Argentina. pp. 1479-1492.
- Roy, R., Cassard, D., Cobbold, P. R., Rossello, E. A., Billa, M., Bailly, L., Lips, A. L. W. 2006. Predictive mapping for copper-gold magmatic hydrothermal systems in NW Argentina: Use of a regional-scale GIS, application of an expert-guided data-driven approach, and comparison with results from a continental-scale GIS. Ore Geology Reviews, 29, 260-286.
- Russ, G. P., & Bazan, J. M. 1987. Isotopic ratio measurements with an inductively coupled plasma source mass spectrometer. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 42, 49-62.
- Sasso, A. M. 1997. Geological evolution and metallogenetic relationships of the Farallon Negro volcanic complex, NW Argentina, 843p. PhD thesis, Queen's University, Kingston, Ontario
- Sasso, A. M., Clark, A. H. 1998. The Farallón Negro Group, northwest Argentina: magmatic, hydrothermal and tectonic evolution and implications for Cu-Au metallogeny in the Andean back-arc, Society of Economic Geologists Newsletter, 34, 8–17.
- Sato, K., Tassinari, C. C. G., Basei, M. A. S., Siga Júnior, O., Onoe, A. T., & Souza, M. D. D. 2014. Sensitive High Resolution Ion Microprobe (SHRIMP IIe/MC) of the

- Institute of Geosciences of the University of São Paulo, Brazil: analytical method and first results. *Geologia USP. Série Científica*, 14, 3-18.
- Sato, K., Tassinari, C. C. G., Kawashita, K., Petronilho, L. 1995. O método geocronológico Sm-Nd no IG/USP e suas implicações. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 67, 313-336.
- Selby, D., Creaser, R. A. 2001. Re-Os geochronology and systematics in molybdenite from the Endako porphyry molybdenum deposit, British Columbia, Canada. *Economic Geology, Scientific Communications*, 96, 197-204.
- Shafiei, B. 2010. Lead isotope signatures of the igneous rocks and porphyry copper deposits from the Kerman Cenozoic magmatic arc (SE Iran), and their magmatic-metallogenetic implications. *Ore Geology Reviews*, 38, 27-36.
- Sharp, Z. 2007. *Principles of stable isotope geochemistry*. Upper Saddle River, NJ: Pearson Education, 344p.
- Schoene, B. 2014. 4.10 U–Th–Pb Geochronology. *Treatise on Geochemistry*, 2nd Edition, Elsevier, Oxford, 341-378.
- Sillitoe, R.H. 1972. A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits, *Economic Geology*, 67, 184–197.
- Sillitoe, R. H. 2010. Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, 105, 3–41.
- Smoliar, M. I., Walker, R. J., & Morgan, J. W. (1996). Re-Os ages of group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites. *Science*, 271, 1099.
- Stacey, J. S., Kramer, J. D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters* 26, 207-212.
- Stein, H. J., Morgan, J. W., Scherstén, A. 2000. Re-Os dating of low-level highly radiogenic (LLHR) sulfides: The Harnas Gold Deposit, Southwest Sweden, Records continental-scale tectonic events. *Economic Geology*, 95, 1657-1671.
- Tera, F., Wasserburg, G. J. 1973. A response to a comment on U-Pb systematics in lunar basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 19, 213-217.

- Tera, F., Wasserburg, G. J. 1974. U-Th-Pb systematics on lunar rocks and inferences about lunar evolution and the age of the moon. In Lunar and Planetary Science Conference Proceedings, 5, 1571-1599.
- Tilton, G. R., Pollak, R. J., Clark, A. H., Robertson, R. C. R. 1981. Isotope composition of Pb in central Andean ore deposits. Geological Society of America Memoir 154, 791-816.
- Turner, J.C.M. 1962. Estratigrafa de la region al naciente de la Laguna Blanca (Catamarca): Direccion Nacional del Servicio Geologico, 71 p.
- Ueda, A.H.R.K. 1986. Direct Conversion of Sulphide and Sulphate Minerals to SO₂ for Isotope Analysis. *Geochemical Journal*, 20, 209-212.
- Ulrich, T., 1999. Genesis of the Bajo de la Alumbrera porphyry Cu- Au deposit, Argentina: Geological, fluid geochemical and isotopic implications. Doctoral thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 207 pp.
- Ulrich, T., Heinrich, C. A. 2001. Geology and alteration geochemistry of the porphyry Cu-Au deposit at Bajo de la Alumbrera, Argentina. *Economic Geology*, 96, 1719-1742.
- Ulrich, T., Gunther, D., Heinrich, C. A. 2002. The evolution of a porphyry Cu-Au deposit based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina. *Economic Geology*, 97, 1889-1920.
- Urreiztieta, M., Rosello, E.A., Gapais, D., LeGorve, C., Cobbold, P.R., 1993. Neogene dextral transpression at the southern edge of the Altiplano-Puna (NW Argentina). In: International Symposium on Andean Tectonics, II, Oxford. Editions de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-mer, Paris, pp. 267– 269.
- Von Quadt, A., Erni, M., Martinek, K., Moll, M., Peytcheva, I., & Heinrich, C. A. 2011. Zircon crystallization and the lifetimes of ore-forming magmatic-hydrothermal systems. *Geology*, 39, 731-734.
- Walker, R. J., & Morgan, J. W. 1989. Rhenium-osmium isotope systematics of carbonaceous chondrites. *Science*, 243, 519-522.

- Walker, R. J., & Fassett, J. D. 1986. Isotopic measurement of subnanogram quantities of rhenium and osmium by resonance ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 58, 2923-2927.
- Wasserburg, G. J., Papanastassiou, D. A., & Sanz, H. G. 1969. Initial strontium for a chondrite and the determination of a metamorphism or formation interval. *Earth and Planetary Science Letters*, 7, 33-43.
- Williams, I. S. 1998. U-Th-Pb geochronology by ion microprobe, applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing process. *Reviews in Economic Geology*, 7, 1-35.
- Zartman, R. E.; Haines, S. M. 1988. The Plumbotectonic Model for Pb Isotopic Systematics among Major Terrestrial Reservoirs - a Case for Bi-Directional Transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1327-1339.