Modelo de formación de los yacimientos estratoligados de Cu en lechos rojos de Las Vigas (Chihuahua, México)

Eduardo González-Partida, Antoni Camprubí, Jacques Pironon, Pura Alfonso, Edith Cienfuegos-Alvarado, Pedro A. Morales-Puente, Carles Canet, Luis E.González-Ruiz, Erik H. Díaz-Carreño

Eduardo González-Partida

egp@geociencias.unam.mx Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México. Blvd. Juriquilla 3001, 76230 Santiago de Querétaro, Qro., México.

Antoni Camprubí Edith Cienfuegos-Alvarado Pedro A. Morales-Puente

Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, CDMX, México.

Jacques Pironon Luis E.González-Ruiz

CNRS, CREGU, GeoRessourceslab, Université de Lorraine. Boulevard des Aiguillettes, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy. Francia.

Pura Alfonso

Departament d'Enginyeria Minera i Recursos Naturals, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Mines de Manresa, Universitat Politècnica de Catalunya. Av. de les Bases de Manresa 61-73, 08242 Manresa, Catalunya, España.

Carles Canet

Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, CDMX, México.

Luis E.González-Ruiz

Geologia Minería y Consultoría, S.A. de C.V. Ciprés 104, Frac. Jurica, 76100Santiago de Querétaro, Qro., México.

Erik H. Díaz-Carreño

Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México. Blvd. Juriquilla 3001, 76230 Santiago de Querétaro, Qro., México.

BOL. SOC. GEOL. MEX. 2017 VOL. 69 NO. 3 P. 611 – 635

Manuscrito recibido: Febrero 22, 2017. Manuscrito corregido: Abril 7, 2017. Manuscrito aceptado: Abril 20, 2017.

RESUMEN

En el cortejo de cuencas intracratónicas de Chihuahua y Sabinas, los yacimientos estratoligados de cobre se encuentran sistemáticamente alojados en rocas siliciclásticas de las formaciones Las Vigas, San Marcos y Huizachal. Los yacimientos del área de Las Vigas, Chihuahua, se alojan en la cima de la Formación Las Vigas del Valanginiano-Hauteriviano, sobreyacida de forma concordante por yesos y calizas de la Formación La Virgen del Barremiano. Otras evaporitas a nivel local son las contenidas en la Formación La Casita, de edad Jurásica.

El yacimiento de cobre estratoligado de Las Vigas fue explotado con leyes de 2 a 4 % Cu con ocasionales valores de 1 g/t Au y 80 a 100 g/t Ag, en 4 mantos con potencias entre 1 y 4 m. Los minerales metálicos hipogénicos en el yacimiento son calcopirita, bornita, pirita, esfalerita y galena, junto con cuarzo y calcita, y se encuentra mayoritariamente como diseminaciones. Notablemente, parte de las mineralizaciones se encuentra reemplazando troncos de árboles fósiles (de tamaño métrico) con la misma mineralogía que los mantos. El examen detallado de troncos fósiles enfatiza el carácter epigenético y estratoligado de las mineralizaciones cupríferas. Se caracterizaron asociaciones de inclusiones fluidas representativas en calcita y cuarzo procedentes de mantos, lentes y troncos fósiles. Éstas contienen cristales hijos de halita, calcita y calcopirita, caracterizados mediante microespectroscopía Raman. La salinidad calculada de los fluidos mineralizantes varía entre 16.6 y 32.0 wt. % NaCl equiv., las temperaturas de homogeneización entre 104° y 205 °C, y se determinaron contenidos importantes en N2, CO, CO2 y CH4. Los valores de $\delta^{34}S_{\text{VCDT}}$ obtenidos en calcopirita varían entre -12.0 y 13.7 %. Estos valores son compatibles con fuentes sedimentarias o metasedimentarias para el azufre, con una componente importante de lixiviación de sulfatos de evaporitas, además de procesos de sulfatorreducción bacteriogénica o la interacción de los fluidos mineralizantes con materia orgánica. Los valores de $\delta^{13}_{\text{CVPDB}}$ y $\delta^{18}O_{\text{VSMOW}}$ obtenidos en calcita hidrotermal varían entre -7.96 y -0.71 ‰ y entre 22.38 y 26.39 ‰, respectivamente; éstos son compatibles con una tendencia de diagénesis por sepultamiento a partir de sedimentos marinos, como en el caso de los depósitos tipo MVT en Coahuila y Texas. Los datos presentados indican que los fluidos mineralizantes en Las Vigas son salmueras de cuenca con escaso aporte meteórico, que experimentaron convección en el interior de la serie siliciclástica por diferencias de densidad al disolver evaporitas de la Formación La Virgen. La abundancia de materia orgánica en la Formación Las Vigas pudo facilitar la precipitación mineral por medio de reducción del sulfato —la presencia de mineralización de Cu junto con silicificación en troncos de árbol fósiles apoya dicha interpretación. Por todo ello, se adscribe el yacimiento de Las Vigas genéricamente al conjunto de depósitos cupríferos epigenéticos en series de lechos rojos en los márgenes de cuencas marinas, o depósitos tipo Kupferschiefer.

Palabras clave: Kupferschiefer, estratoligado, epigenético, inclusiones fluidas, isótopos estables, salmueras de cuenca, redox.

ABSTRACT

In the tract of the Chihuahua and Sabina intracratonic basins, stratabound copper deposits are systematically hosted by siliciclastic rocks of the Las Vigas, San Marcos and Huizachal formations. The deposits in the Las Vigas area, Chihuahua, occur in the upper part of the Valanginian-Hauterivian Las Vigas Formation, which is conformably overlain by gypsum and limestones of the Barremian La Virgen Formation. Other local evaporites are those found in the Jurassic La Casita Formation. The Las Vigas stratabound copper deposit was mined with grades between 2 and 4 % Cu and occasional grades of 1 g/t Au and 80 to 100 g/t Ag in four 1 to 4 m-thick mantos. The hypogene metallic minerals in this deposit are chalcopyrite, bornite, pyrite, sphalerite and galena, along with quartz and calcite, mostly as disseminations. Notably, part of these ores occurs as replacements of fossil tree logs (m-sized) that contain the same minerals as mantos. The close examination of fossil tree logs emphasizes the epigenetic and stratabound character of copper ores. Representative fluid inclusion associations were studied in calcite and quartz from mantos, lenses and fossil logs. Fluid inclusions contain halite, calcite and chalcopyrite daughter crystals, as determined by means of Raman microspectroscopy. The calculated salinity of mineralizing fluids ranges between 16.6 and 32.0 wt. % NaCl equiv., temperatures of homogenization range between 104° and 205 °C, and relevant N., CO, CO, and CH_4 contents were determined. $\delta^{34}S_{VCDT}$ values in chalcopyrite range between -12.0 and 13.7 %. These values are compatible with sedimentary or metasedimentary sources for sulfur, significant amounts of sulfates that were leached from evaporites, besides the occurrence of bacteriogenic sulfate reduction processes orthe interaction of mineralizing fluids with organic matter. $\delta^{13}C_{VPDB}$ and $\delta^{18}O_{VSMOW}$ values in hydrothermal calcite range between -7.96 and -0.71 % and between 22.38 and 26.39 ‰, respectively; these are compatible with a trend in diagenesis due to burial of marine sediments, much alike MVT deposits in Coahuila and Texas.

The above data indicate that mineralizing fluids in Las Vigas are basinal brines with minor meteoric inputs, which undervent convection within the silicidastic series by means of differences in density as they dissolved evaporites of the overlying La Virgen Formation. Abundant organic matter in the Las Vigas Formation would have enabled mineral precipitation by means of sulfate reduction—such interpretation is supported by the occurrence of Cu ores along with silicification in fossil tree logs. As a consequence, the Las Vigas deposit is generically ascribed to the group of epigenetic copper deposits hosted by red-bed series that rim marine basins, or deposits of the Kupferschiefer type.

Keywords: Kupferschiefer, stratabound, epigenetic, fluid inclusions, stable isotopes, basinal brines, redox.

1. Introducción

Los depósitos de Cu asociados a fenómenos diagenéticos se pueden dividir en dos subtipos: (a) los Kupferschiefer, asociados a rocas depositadas en una ambiente marino marginal (o lacustre salino de gran escala), y (b) los depósitos en lechos rojos, los cuales están asociados a rocas detríticas depositadas en ambientes continentales (Kirkham, 1989, 1995). En el aspecto económico, los depósitos sedimentarios de cobre son de gran importancia a escala mundial, estimando sus reservas en un 20 -25 % del total de este metal (Kirkham, 1989). Así, los depósitos sedimentarios son la segunda fuente de cobre, únicamente superados por los pórfidos cupríferos. Además, son importantes debido a que pueden contener concentraciones significativas de otros metales como Ag y Co y, en menor grado, de Zn, Pb y U (Brown, 1992, 1997, 2003). Ocasionalmente también pueden presentar concentraciones importantes de Au, V y elementos del grupo del platino (EGP) (Hitzman, 2000; Hitzman et al., 2005). En general, los depósitos de tipo Kupferschiefer tienden a ser de mayores dimensiones y presentar un mayor interés económico que los depósitos asociados a lechos rojos.

Las mineralizaciones cupríferas de Las Vigas se ubican en la porción centro-oriental del estado de Chihuahua, entre las coordenadas geográficas 29°15' a 29°30' N y 104°40' a 105°00' W. Entre los trabajos previos relacionados con la existencia de mineralización en lechos rojos en la zona y a nivel regional son destacables los de De la Fuente (1973), Giles et al. (1973), Clark y De la Fuente (1978), Price (1982), Price et al. (1983, 1985), Price y Henry (1984), Hernández Ávila (1991), González-Sánchez et al. (2009), Hernández Ávila y Franco Vega (2009), García-Alonso et al. (2011).

Los yacimientos estratoligados cupríferos de Las Vigas, encajonados por la formación homónima, fueron explotados entre 1950 y 1973 para la extracción de Cu y Ag. Las leyes promedio explotadas en las zonas de mineralización hipogénica y supergénica de los mantos variaron entre 2 y 4 % Cu, con valores ocasionales de 1 g/t Au y de 80

a 100 g/t Ag, con potencias de los mantos desde 1 hasta casi 4 m de espesor (Giles et al., 1973). La producción que se obtuvo en los años de actividad minera se estima en unas 25000 toneladas de mineral con leyes medias de 3 a 5 % de Cu. Giles et al. (1973) describieron tres horizontes continuos con mineralizaciones diseminadas de cobre, mientras que Price et al. (1983, 1985) describieron cuatro mantos y lentes mineralizadas hacia a la cima de la Formación Las Vigas, casi en contacto con la Formación Cuchillo. En áreas aledañas (Cuchillo Parado) se encuentran un total de 10 lentes y mantos reconocidos por De la Fuente (1973, 1975) distribuidos en una columna de alrededor de 100 m de espesor.

La Formación Las Vigas se ha considerado de origen deltaico por Giles et al. (1973) quienes concluyen que el cobre alojado en su miembro superior "procede del intemperismo de rocas ígneas preexistentes [...] y depositado singenéticamente" lo que "permitió el desarrollo de condiciones reductoras de tal manera que sulfuros de hidrógeno derivados de la reducción anaeróbica de bacterias de aguas ricas en sulfatos, sirvieron como precipitante del cobre". En este trabajo se presentan evidencias a favor de otro tipo de interpretaciones mediante el estudio de la mineralogía y las inclusiones fluidas de los cuerpos cupríferos del yacimiento de Las Vigas.

2. Geología regional

En las cuencas de Chihuahua y Sabinas, las mineralizaciones de cobre en lechos rojos se encuentran sistemáticamente alojadas en los sedimentos continentales siliciclásticos de las formaciones Huizachal en Tamaulipas, San Marcos en la cuenca de Sabinas y Las Vigas en la cuenca de Chihuahua (González-Sánchez et al., 2007, 2009; García-Alonso et al., 2011). Dichas formaciones se generaron de forma proximal a los paleo-elementos positivos del Triásico tardío al Jurásico temprano (Figura 1). La mineralización de cobre asociada a esta formación de lechos rojos tiene continuidad hacia Texas y Nuevo México (De la

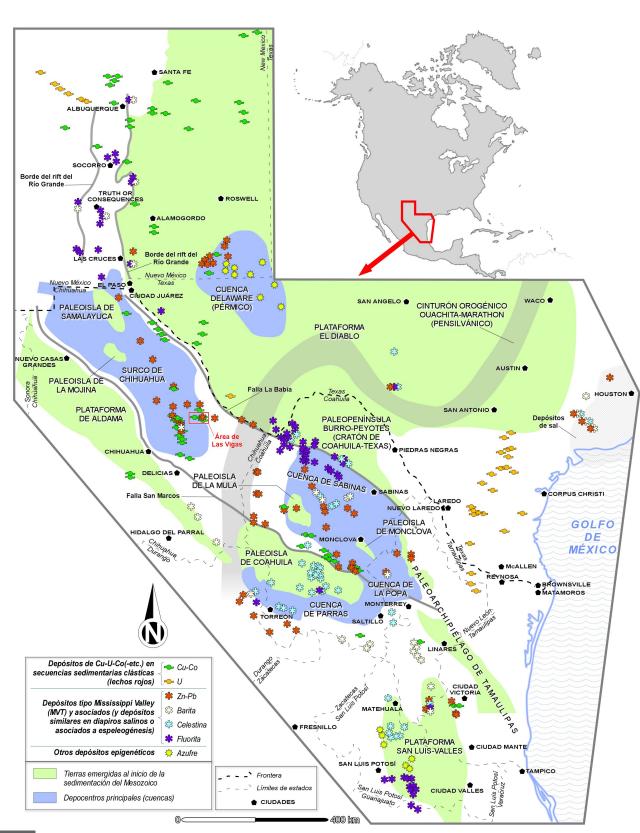


Figura 1 Localización del área de estudio, con los elementos paleogeográficos positivos más importantes relacionados con la apertura del Golfo de México en el noreste de México, Texas y Nuevo México, y distribución de los yacimientos minerales epigenéticos de origen sedimentario-diagenético a nivel regional. Modificado de Camprubí (2013).

Fuente, 1973, 1975; Clark y De la Fuente, 1978; Gries, 1979, 1980; Campbell, 1980; Gustafson y Williams, 1981; Haenggi, 2001, 2002; Camprubí, 2013, y referencias en éste).

Desde el punto de vista tectónico, el surco de Chihuahua y la cuenca de Sabinas constituyen una cuenca intracratónica cuya configuración estructural y estratigráfica se inició con el evento orogénico Ouachita-Marathon en el Permo-Triásico (Goldhammer, 1999). La apertura del Golfo de México, como parte del desmembramiento de Pangea durante el Triásico tardío - Jurásico medio, dominó la evolución paleogeográfica, la generación de depocentros y la estratigrafía en general desde el Mesozoico hasta el Cenozoico en el noreste de México (Burrows, 1910; Salvador y Green, 1980; Anderson y Schmidt, 1983; Wilson et al., 1984; Padilla y Sánchez, 1986; Salvador, 1987, 1991; Ross y Scotese, 1988; Winker y Buffler, 1988; Wilson, 1990; Schouten y Klitgord, 1994). La orogenia Laramide generó el cese de la sedimentación en dichas cuencas durante el Cretácico superior al Cenozoico temprano (Goldhammer, 1999). El proceso de rift continental y eventual desmembramiento de Pangea permitió la formación de cuencas y pilares que contribuyeron a la distribución de altos y bajos estructurales que, a su vez, controlaron los patrones sedimentarios (Padilla y Sánchez, 1986) y posteriormente determinaron los estilos estructurales laramídicos de esta zona (Wilson, 1990). Asimismo, la existencia de la cadena montañosa resultado de la orogenia Ouachita-Marathon, prácticamente perpendicular a las cuencas de Chihuahua y Sabinas (ver Figura 12 en Camprubí, 2013) generó un relieve positivo entre ambas cuencas y, en consecuencia, la condensación de la serie estratigráfica suprayacente. Los principales elementos estructurales generados durante la etapa de rift continental incluyen altos de basamento como el Bloque Coahuila, la paleopenínsula de Burro-Peyotes, el paleoarchipiélago de Tamaulipas y las paleoislas de La Mula y Monclova, además de las fosas que constituyen las cuencas de Chihuahua, Sabinas y Parras (Figura 1). El Bloque de Coahuila contiene rocas gra-

níticas a granodioríticas de edad Permo-Triásica (Wilson et al., 1984). Hacia el oeste, en el área del Valle Acatita-Las Delicias, el bloque presenta una sucesión volcaniclástica y de flysch del Pensilvánico medio al Pérmico (Wilson, 1990). Este bloque está delimitado al norte por una falla lateral izquierda conocida como Falla San Marcos, la cual se presume activa durante la etapa de rift del Triásico tardío al Jurásico tardío, y al sur por el lineamiento lateral izquierdo Torreón-Monterrey (Anderson y Schmidt, 1983), a lo largo de la cuenca de Parras. Actualmente, el área ocupada por este bloque se caracteriza por la presencia de carbonatos de plataforma del Cretácico débilmente deformados durante la orogenia Laramide (Imlay, 1936; Charleston, 1981; Johnson, 1989; Johnson et al., 1991; Johnsson, 1993).

El paleoarchipiélago de Tamaulipas, al este de la Cuenca de Sabinas, presenta una orientación NW-SE y está constituido por intrusivos Permo-Triásicos considerados como los remanentes de un arco de islas Paleozoico (Goldhammer, 1999). Su límite oriental lo determinaría la falla regional lateral derecha Tamaulipas-Chiapas (Pindell, 1985; Wilson, 1990).

La paleopenínsula Burro-Peyotes, al norte de la Cuenca de Sabinas, guarda una aparente continuidad con el paleoarchipiélago de Tamaulipas (Wilson, 1990). Está constituida por rocas metasedimentarias deformadas del Paleozoico tardío y está delimitada en su parte sureste por la falla La Babia, la cual es una estructura lateral izquierda activa durante la etapa de rift continental del Triásico tardío al Jurásico medio (Charleston, 1981). La Cuenca de Sabinas es una depresión delimitada por el bloque de Coahuila al sur, la paleopenínsula Burro-Peyotes al norte y el paleoarchipiélago de Tamaulipas al este. Dentro de la cuenca se conocen dos áreas con intrusiones graníticas del Permo-Triásico, que corresponden a los altos de basamento de La Mula y Monclova (Jones et al., 1984; Wilson, 1990). La paleopenínsula Burro-Peyotes, el paleoarchipiélago de Tamaulipas y la cuenca de Sabinas, incluyendo las paleoislas de La Mula y Monclova, se encuentran englobadas en

la Faja Plegada de Coahuila (Goldhammer, 1999, y referencias en éste), conformando numerosos anticlinales aislados, fuertemente apretados y alargados, orientados al NW y separados por amplios valles sinclinales. Anticlinales ramificados, núcleos de evaporitas y doble buzamiento son rasgos frecuentes y característicos de la deformación en la región (Padilla y Sánchez, 1986; Goldhammer, 1999).

La cuenca o surco de Chihuahua (Escamilla, 1991; Haenggi, 2001, 2002) se encuentra entre altos de basamento con litologías del Precámbrico al Paleozoico que funcionaron como elementos geográficos positivos hasta el Jurásico tardío y controlaron la sedimentación de la cuenca. Éstos son la paleopenínsula del Diablo al NNE, la paleopenínsula de Aldama al WSW y el bloque de Coahuila al SE. Las paleopenínsulas del Diablo y Aldama están constituidas por rocas gneísicas, anfibolitas, granitos y rocas metavolcánicas del Proterozoico y forman parte de la porción meridional del Cratón de Norteamérica enclavado dentro de la Provincia Grenvilliana. La columna sedimentaria mesozoica alcanza espesores de 8000 m de rocas siliciclásticas y carbonatadas del Jurásico al Aptiano, carbonatos con lutitas del Albiano-Cenomamiano y, en la parte superior, rocas siliciclásticas del Turoniano-Santoniano. El basamento de la cuenca consta de rocas sedimentarias metamorfizadas del Paleozoico, representado por dos grandes megasecuencias sedimentarias. La estratigrafía del Mesozoico inicia con una megasecuencia de sedimentos correspondientes a un rift continental que varían de calcáreos a terrígenos y evaporitas. La sedimentación fue interrumpida por la orogenia Laramide originando pliegues y cabalgaduras. Dentro de la cuenca se encuentran pilares tectónicos en forma de las paleoislas de Samalayuca y La Mojina. Según Haenggi (2001), la cuenca de Chihuahua es debida a un mecanismo de *pull-apart* que empezó a generarse durante el Oxfordiano con la rotación relativa de la placa de Norteamérica en sentido antihorario. Amplias zonas de lineamientos detectadas por Haenggi (2002) se intersectan con orientaciones NE–SW y N–S entre las plataformas del Diablo y Aldama.

3. Geología local

En el Jurásico superior (Kimmeridgiano-Portlandiano) inició la sedimentación en la cuenca de Chihuahua con sedimentos terrígenos a arcillosos con horizontes calcáreos y evaporíticos representados por la Formación La Casita. El Cretácico inferior se caracteriza por una sedimentación continua y transicional que inicia con la Formación Navarrete de edad Berriasiano-Valanginiano que presenta un predominio de calizas y lutitas con intercalaciones de yesos sobreyacidas concordantemente por areniscas, lutitas y limolitas de la Formación Las Vigas, de edad Valanginiano-Hauteriviano (Hernández Ávila y Franco Vega, 2009).

La Formación Las Vigas (figuras 2 y 3A) presenta, de base a techo, potencias de 76 m de calizas arenosas, 213 m de areniscas calcáreas, 73 m de lutitas negras, y 228 m de intercalaciones de areniscas y lutitas que transitan a yesos y calizas de la Formación La Virgen (Imlay, 1936). En efecto, su base consiste en areniscas arcillosas y calcáreas de colores gris amarillento a café grisáceo, de grano fino a medio, en capas centimétricas que gradan a rojo amarillento. Este cuerpo de areniscas está interestratificado en su parte media con capas gruesas de calizas silicificadas, y su parte superior consiste en calizas grises amarillentas a oscuras con capas delgadas de areniscas arcillosas y calcáreas (Ledesma-Guerrero, 1967). Burrows (1910) describe 609 m de espesor para la Formación Las Vigas, mientras que para PEMEX (1988), en conjunto ésta varía entre 650 y 1800 m de potencia. Su ambiente de depósito comprende facies cercanas a la costa y posiblemente marinas distales. La alternancia repetida de calizas y areniscas sin la presencia de lutitas sugiere que durante su depósito una facies de areniscas cercana a la costa progradó hacia el mar dentro de una facies lodosa calcárea, sin la intervención de facies arcillosa

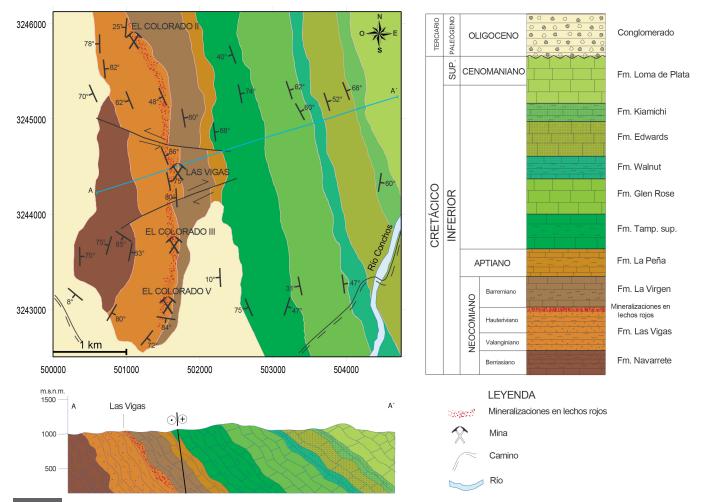


Figura 2 Mapa geológico local y sección geológica representativa del área de Las Vigas, Chihuahua, con la localización de las mineralizaciones estratoligadas de cobre. Adaptado de Hernández Ávila y Franco Vega (2009).

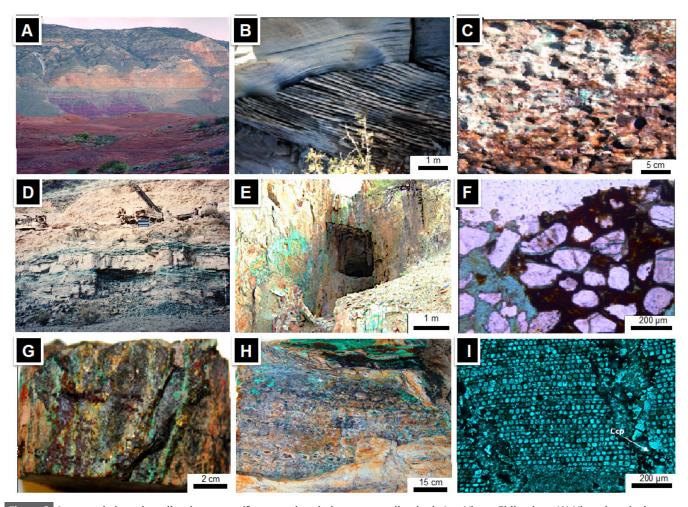
(Imlay, 1936, 1940). Los mejores afloramientos de esta formación se encuentran en la mina de Las Vigas, ubicada a 20 km al sureste del poblado de Coyame, Chihuahua, lugar objeto de este estudio. Son muy comunes las marcas de oleaje, estratificación cruzada y grietas de desecación (Figura 3B y C) y, de manera esporádica, contiene troncos de árboles fosilizados y reemplazados por mineralización de cobre. Sobreyaciendo de forma concordante a la Formación Las Vigas se encuentran anhidritas, yesos y calizas de la Formación La Virgen, del Barremiano.

4. Mineralizaciones estratoligadas de Cu

4.1. MINERALOGÍA

Las mineralizaciones hipogénicas se encuentran mayoritariamente en forma de diseminaciones en lentes y mantos, así como en vetillas. La caracterización mineralógica en el presente estudio se efectuó por medio de petrografía de luz transmitida y reflejada. Los minerales hipogénicos son calcopirita, bornita, pirita, cuarzo y calcita. La mineralización supergénica consiste en calcosina, covellita, azurita, malaquita y oxihidróxidos de hierro (figuras 3, 4 y 5). Los minerales hipogénicos generalmente están cementando granos de cuarzo en las areniscas y/o conformando bandas de sulfuros. Adicionalmente, De la Fuente (1973) reportó la presencia muy esporádica de esfalerita, galena y cobre nativo. Existen asociaciones de altera-

ción de sericita + cuarzo (sericitización) y clorita + cuarzo + calcita (cloritización o propilitización) en las inmediaciones de los mantos mineralizados. Asimismo, en las secciones mineralizadas de la Formación Las Vigas se encuentra gran cantidad de troncos de árbol fosilizados (Figuras 3 y 4), re-



de la Formación Las Vigas (en rojo) en la localidad de estudio, en contacto con las calizas arrecifales suprayacentes del Cretácico inferior; cerca del contacto entre ambas unidades se logra apreciar un horizonte verdoso, que corresponde a las mineralizaciones cupríferas de Las Vigas. (B) Estratificación cruzada en rocas siliciclásticas de la Formación Las Vigas. (C) Marcas de lluvia en una superficie estructural de la Formación Las Vigas, con presencia de mineralización de Cu señalada por malaquita (en color verde) derivada de alteración supergénica. (D) Frente de explotación de los mantos mineralizados en Cu de Las Vigas durante la época tardía de la minería en el área; la mineralización estratoligada se evidencia por la presencia de malaquita. (E) Obras mineras sobre mineralizaciones estratoligadas de Cu en estratos verticalizados de la Formación Las Vigas. (F) Fotomicrografía de la mineralización cuprífera como matriz de una arenisca, con alteración supergénica a malaquita, azurita y oxihidróxidos de hierro; luz polarizada transmitida, nícoles paralelos. (G y H) Fragmentos de tronco de árbol fosilizado, donde se aprecia todavía la estructura de la corteza, parcialmente reemplazados por mineralización cuprífera de Las Vigas: calcopirita, malaquita y azurita). (I) Fotomicrografía de troncos de árbol fosilizados mostrando una silicificación generalizada de la estructura interna de la madera (traqueidas y radios parenquimáticos), con presencia de calcopirita (mineral opaco) acompañando dicha silicificación, a favor de microfracturas; luz polarizada transmitida, nícoles cruzados. Clave: Ccp = calcopirita.

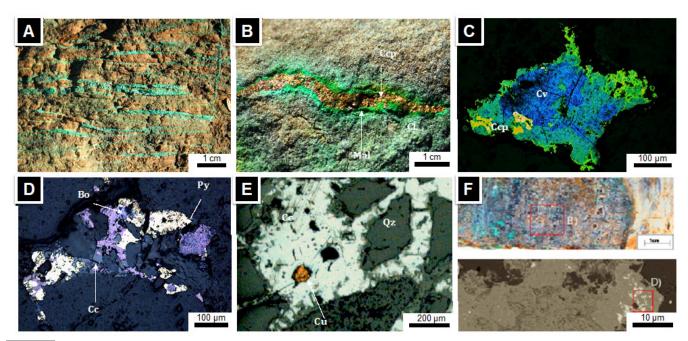


Figura 4 Aspectos de las mineralizaciones cupríferas en el yacimiento estratoligado de Las Vigas, Chihuahua: (A y B) Mineralización estratoligada de las menas hipogénicas de cobre en Las Vigas, dominadas por calcopirita, y la alteración supergénica de ésta a malaquita y azurita. (C) Covellita reemplazando calcopirita. (D) Mena de bornita y pirita, reemplazada por calcosina. (E) Calcosina y cobre nativo en ganga de cuarzo. (F) Inclusión fluida bifásica rica en líquido que contiene un cristal atrapado de calcopirita, dentro de cuarzo de silicificación de troncos de madera fósiles. Clave: Bo = bornita, Cc = calcosina, Ccp = calcopirita, Cl = clorita, Cu = cobre nativo, Cv = covelita, L = líquido, Mal = malaquita, Py = pirita, Qz = cuarzo, V = vapor.

emplazados por la misma mineralización rica en cobre presente en las lentes y mantos.

4.2. TOMOGRAFÍA DE LA MINERALIZACIÓN

Debido a su carácter diseminado, la mineralización fue estudiada mediante tomografía digital computarizada usando el procedimiento analítico y equipo descrito por González-Ruiz et al. (2015), disponible en el Centro de Geociencias de la UNAM. El equipo utilizado es un microscopio de rayos-X Zeiss Xradia Versa 510 con los siguientes componentes: (1) fuente de rayos-X de alto rendimiento, con fuente de transmisión sellada (30-160 kV, máximo 10 W), (2) detectores de contraste optimizado, (3) sistema detector de doble etapa con detector de múltiples objetivos en diferentes aumentos con centelladores optimizados para mayor contraste, (4) detector de 2000×2000 pixeles con supresor de ruido, (5) portamuestras de ultra-alta precisión con 8 grados de libertad, (6) capacidad de 15 kg para la muestra, y (7) tamaño mínimo de voxel de 70 µm alcanzable con el máximo aumento.

Se examinó una muestra de tronco de árbol fosilizado con mineralización diseminada de cobre a fin de determinar la distribución tridimensional de la mineralización a microescala. Mediante esta técnica se observa que la madera fósil se presenta extensamente silicificada (Figura 6). Además, el conjunto de sulfuros de cobre que constituyen la mineralización metálica se dispone preferentemente como intercrecimientos con cuarzo (Figura 6B y D), por lo que se pone de manifiesto que (a) la mineralización cuprífera es epigenética, y (b) los sulfuros de cobre hipogénicos cocristalizaron con el cuarzo. Por esta última razón, puede considerarse que las inclusiones fluidas en cuarzo son también representativas de los fluidos a partir de los cuales se produjo la precipitación de la mineralización cuprífera hipogénica.

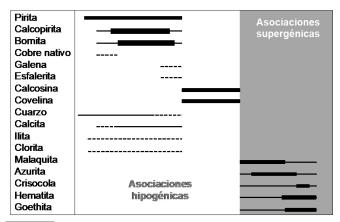


Figura 5 Paragénesis mineral para el yacimiento cuprífero de Las Vigas, Chihuahua, determinada en este estudio.

5. Inclusiones fluidas

5.1. PETROGRAFÍA Y METODOLOGÍA

Se realizaron determinaciones microtermométricas de inclusiones fluidas en 21 muestras de cuarzo y calcita procedentes de mantos, lentes y troncos fósiles de árbol en rocas de la Formación Las Vigas. Las inclusiones fluidas objeto de estudio microtermométrico fueron de carácter primario. A efectos de la caracterización petrográfica de las asociaciones de inclusiones fluidas (AIF), se emplearon los criterios de identificación e interpretación enunciados por Roedder (1984), Goldstein y Reynolds (1994) y Goldstein (2001). Las AIF primarias utilizadas en el estudio microtermométrico se caracterizaron como tales al presentarse como inclusiones individuales sin una distribución espacial preferente, grupos aislados de éstas, o bien grupos de inclusiones dispuestos de forma paralela a las caras de los cristales (zonas de crecimiento). En numerosos casos, la presencia de inclusiones sólidas de calcopirita dentro de cuarzo y la presencia de calcopirita como cristal atrapado en inclusiones fluidas, pone de manifiesto igualmente el carácter primario de dichas inclusiones. Las inclusiones individuales presentan generalmente diámetros entre 5 y 15 µm, y su grado de relleno

(F) es siempre > 0.90, sin variaciones significativas de F en el interior de cada AIF reconocida. Son de carácter bifásico ricas en líquido (tipo L+V), aunque ocasionalmente contienen cristales hijos de halita, calcita y calcopirita (tipo L+V+S); como ya se ha indicado con anterioridad, este último mineral también se encuentra como cristal atrapado. Dichos minerales fueron caracterizados mediante microespectroscopía Raman. Se observaron inclusiones fluidas con características petrográficas que sugieren la existencia de modificaciones post-atrapamiento tales como estrangulamiento y decrepitación o dilatación, cuyo estudio microtermométrico fue descartado. Para el estudio microtermométrico se empleó una platina térmica Linkam THMSG600 acoplada a un microscopio petrográfico de transmisión y calibrada mediante inclusiones fluidas sintéticas, con una precisión de \pm 0.2 °C para temperaturas < 0 °C y de \pm 2 °C para temperaturas > 0 °C. Los equipos utilizados están disponibles en el Centro de Geociencias y el Instituto de Geología de la UNAM, y fueron calibrados del mismo modo y con el mismo material. Para todos los casos, el cálculo de salinidades se obtuvo a partir de la temperatura de fusión de hielo mediante la ecuación de estado de Bodnar (1993).

La identificación de fases volátiles y sólidas contenidas en inclusiones fluidas que no presentan fluorescencia se efectuó mediante microespectroscopía Raman. El equipo utilizado consta de una fuente láser, un conjunto de rejillas de difracción, un microscopio óptico triocular equipado con un espejo semitransparente, con fotomultiplicador y una computadora que controla todo el conjunto. El microespectroscopio Raman que se utilizó es del tipo LabRam Dilor (Dubessy et al., 1988), con filtro Notch y un enrejado de 1800 estrías por mm. El detector se mantiene enfriado a -30 °C. La excitación de la radiación es debido a un láser de Ar+ del tipo Spectraphysics 2020. La resolución espectral del equipo es de 2 cm⁻¹ y colecta información en una ventana entre 2800 y 3600 cm⁻¹. La calibración está basada en la relación de área de la

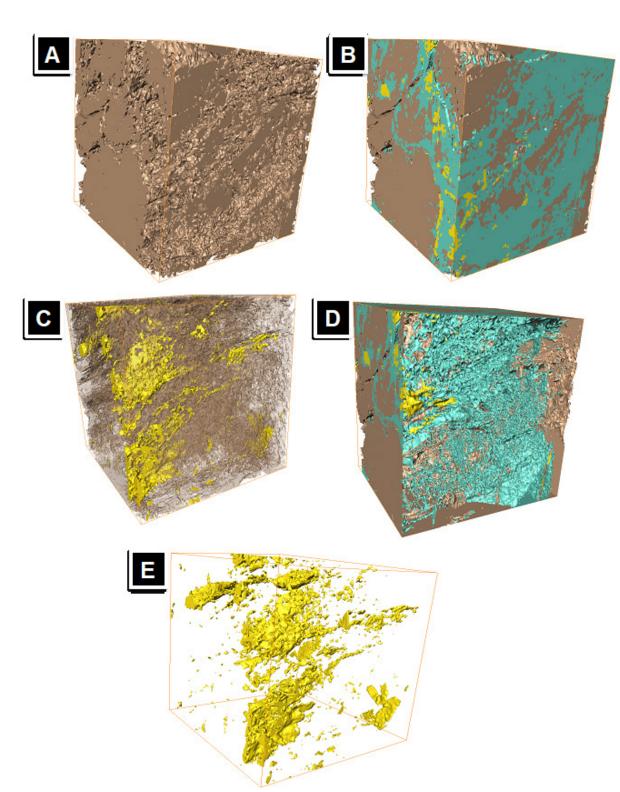


Figura 6 Imágenes tridimensionales procesadas y obtenidas a partir del análisis de tomografía en una muestra de un tronco de madera fósil procedente de la Formación Las Vigas, donde se aprecian (A) el bloque de madera fósil (color café), (B) el mismo bloque anterior pero incluyendo el procesado de la sílice (azul) y los sulfuros de cobre (amarillo), (C) el mismo bloque con madera (café) mostrando la distribución de los sulfuros de cobre, (D) un detalle de un corte a partir de la imagen (B) que muestra la disposición interpenetrativa entre la sílice y los sulfuros de cobre, y (E) la distribución de sulfuros de cobre. Cubo de 3x3x3 cm en todas las imágenes.

banda del metano (2917 cm⁻¹) y del agua (3000 a 4000 cm⁻¹) a partir de espectros obtenidos en inclusiones fluidas sintéticas (Dubessy *et al.*, 2001; Guillaume *et al.*, 2003). Dicho equipo se encuentra disponible en el Laboratoire de GéoRessources la Université de Lorraine (Nancy, Francia).

5.2. RESULTADOS

Se obtuvieron datos microtermométricos de un total de 457 inclusiones fluidas en cuarzo y calcita, asociados a la precipitación de sulfuros hipogénicos, estos datos se presentan en la Tabla 1 y en la Figura 7. Las temperaturas eutécticas en inclusiones fluidas sin cristales hijos se observaron alrededor de -22 °C, lo cual denota que pertenecen al sistema H₂O-NaCl con escasa presencia de otros solutos. Las temperaturas de fusión de hielo en inclusiones fluidas sin cristales hijos varían entre

-12.7° y -21.1 °C, lo que corresponde a salinidades entre 16.6 y 23.0 wt. % NaCl equiv. Las temperaturas de solubilización de halita en inclusiones fluidas del tipo L+V+S varían entre 160° y 214 °C, lo que corresponde a salinidades entre 29.0 y 32.0 wt. % NaCl. Las temperaturas de homogeneización varían entre 104° y 205 °C. De este modo, los valores promedio de salinidad y de temperatura de homogeneización son de 22 wt. % NaCl y 158 °C, respectivamente. Mediante estudios por microespectroscopía Raman (Figura 8), además de identificar la mineralogía de cristales hijos (calcopirita, calcita y halita) y atrapados (calcopirita), se determinaron las fracciones molares de los volátiles contenidos en las inclusiones fluidas analizadas. Éstas varían entre 37.3 y 82.5 % molar N₂, entre 4.7 y 62.7 molar CO₂, 22.4 % molar CO, y 25.7 % molar CH₄ (Figura 9).

Tabla 1. Resumen de los datos microtermométricos de inclusiones fluidas obtenidas en el yacimiento cuprífero de Las Vigas, Chihuahua.

	Mineral		Th			Tm _i o <i>Ts _h</i> (°C)			Salinidad (wt% NaCl equiv. o <i>wt% NaCl</i>)		
Muestra		n	(°C)								
			Mín.	Prom.	Máx.	Mín.	Prom.	Máx.	Mín.	Prom.	Máx.
VIG-1	Calcita	20	155	159.2	163	-16	-15.3	-14	17.79	18.85	19.45
VIG-2	Cuarzo	19	165	175.4	185	-15	-14	-13	16.89	17.8	18.63
VIG-3	Calcita	26	150	159.1	170	-18	-18	-18	20.97	20.97	20.97
VIG-5	Calcita	27	149	159.1	170	-20	-18.4	-17	20.22	21.25	22.38
VIG-6	Calcita	31	140	149.6	155	-21	-20.7	-20	22.38	22.84	23.05
VIG-7	Calcita	17	148	165.5	184	-21.1	-19.9	-19	21.68	22.29	23.11
		9	180	188	198	190	193	199	31	31.32	31.4
VIG-8	Calcita	14	104	112.6	130	170	175.5	185	29.5	30.05	30.8
VIG-10	Calcita	8	132	145	165	180	190.5	200	30.5	31.03	31.5
VIG-11	Calcita	22	146	154.5	164	-19	-16.7	-16	19.45	19.96	21.68
VIG-20	Calcita	34	150	161.3	172	-14	-13.2	-12.7	16.6	16.9	17.8
VIG-21	Calcita	18	148	154.6	163	-15	-14.7	-14.3	18	18.4	18.6
		11	149	156.1	173	160	169	180	29	30.01	30.5
VIG-22	Cuarzo	24	138	142	147	-17	-14.3	-13	16.8	17.9	20.2
		7	131	134.6	139	150	157.9	166	28.5	28.86	29
LV-28-02	Cuarzo	34	170	184.4	205	-21.5	-21	-19.9	22.31	23.01	23.37
		10	169	172.6	180	205	209	214	31.6	31.9	32
LV-26	Cuarzo	34	146	149.1	151	-13	-13	-13	16.89	16.89	16.89
LV-27	Cuarzo	33	160	163.5	166	-13.1	-12.8	-12.3	16.24	16.66	16.99
LV-28-I	Cuarzo	34	166	170.3	176	-14	-13.8	-13.6	17.43	17.64	17.79
ÁRBOL*	Cuarzo	25	150	158.4	168	-15.2	-13.1	-11	14.97	16.99	18.8

Clave: n = cantidad de inclusiones fluidas analizadas por muestra, Th = temperatura de homogeneización,

Tm_i = temperatura de fusión de hielo, T_{sh} = temperatura de solubilización de halita.

 $^{{}^*\}text{Muestra obtenida en un tronco de \'arbol f\'osil silicificado y con mineralizaci\'on cupr\'ifera diseminada.}$



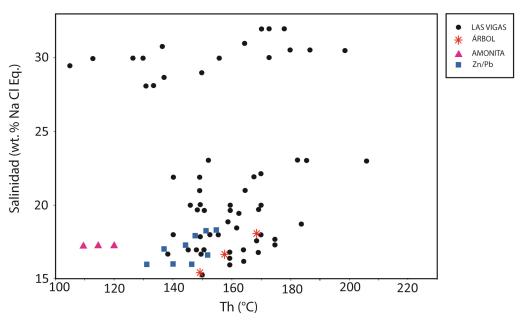


Figura 7 Correlación entre la temperatura de homogeneización (Th) y la salinidad calculada a partir de temperaturas de fusión de hielo y de solubilización de halita en inclusiones fluidas del yacimiento cuprífero de Las Vigas, Chihuahua. Datos procedentes mayoritariamente de cuarzo y calcita en vetillas o diseminaciones, incluyendo zonas ricas en Pb-Zn, de un resto de ammonites reemplazado por calcita autigénica, y de troncos de árbol silicificados de la Formación Las Vigas.

6. Isótopos estables de C, O y S

6.1. METODOLOGÍA

Las relaciones isotópicas de azufre fueron determinados en 25 muestras de calcopirita separadas manualmente bajo microscopio binocular. Las muestras fueron analizadas mediante un espectrómetro de masas de flujo continuo Delta C Finnigan MAT delta C con un analizador elemental TC-EA Carlo Erba 1108 acoplado siguiendo el método de Giesemann et al. (1994). Se utilizaron los patrones NBS-127, YCEM, IAEA-S1 y IAEA-S3 y patrones de calibración interna del laboratorio. La reproducibilidad de los análisis es de \pm 0.2 \%. Los análisis fueron realizados en los Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CC-TiUB). Los resultados se expresan en la notación delta (δ^{34} S) como desviaciones por mil respecto al estándar V-CDT (troilita de Canyon Diablo). Las relaciones isotópicas de carbono y oxígeno fueron determinadas en 20 muestras de calcita.

Los análisis isotópicos de oxígeno y carbono a las

muestras, se realizaron utilizando la técnica básica descrita por McCrea (1950) para el análisis de carbonatos, mediante el cual el CO₂ es liberado por la reacción ácida con H₂PO₄ al 100 % a 25 °C durante 54 horas. El equipo utilizado para ello fue un espectrómetro de masas Finnigan MAT 253 con sistema dual de introducción de muestras y un equipo auxiliar Gas Bench con un automuestreador GC Pal y plancha de aluminio con termostato, disponible en el Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) de la Universidad Nacional Autónoma de México. El procedimiento empleado fue el descrito por Révész et al. (2001) y Révész y Landwehr (2002). Los resultados se expresan en la notación delta (δ¹³C y δ^{18} O) como desviaciones por mil respecto a los estándares V-PDB (belemnite de la Formación Peedee) y V-SMOW (promedio del agua oceánica) para carbono y oxígeno, respectivamente.

6.2. RESULTADOS

Los datos de δ^{34} S, obtenidos enteramente en calcopirita de los tres tipos morfológicos esenciales de

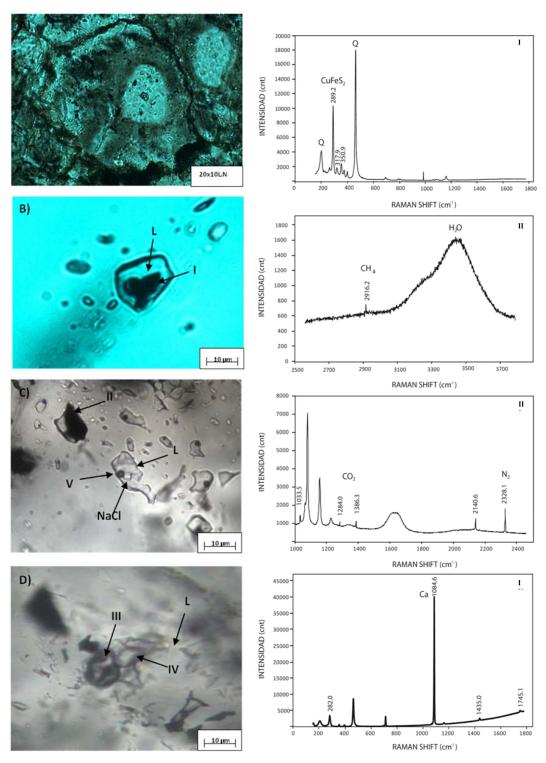


Figura 8 Fotomicrografías de los distintos tipos de inclusiones fluidas primarias (todas ellas en cuarzo) analizadas en el yacimiento cuprífero de Las Vigas, Chihuahua, y espectrogramas Raman que permitieron identificar los diversos minerales hijos o atrapados y la composición en volátiles de la fase vapor en dichas inclusiones. (A) Inclusiones fluidas bifásicas ricas en líquido en silicificación de troncos de árbol fósiles. (B) Inclusión rica en líquido con un cristal hijo de calcopirita. (C) Inclusión rica en líquido con un cristal hijo de halita, junto a una inclusión con un cristal atrapado de calcopirita de gran tamaño, a su izquierda. (D) Inclusión rica en líquido y cristales hijos de calcita y calcopirita, junto con una inclusión sólida de calcopirita a su izquierda. Los espectrogramas I a IV corresponden a los minerales señalados en las fotomicrografías adjuntas. Clave: L = líquido, V = vapor.

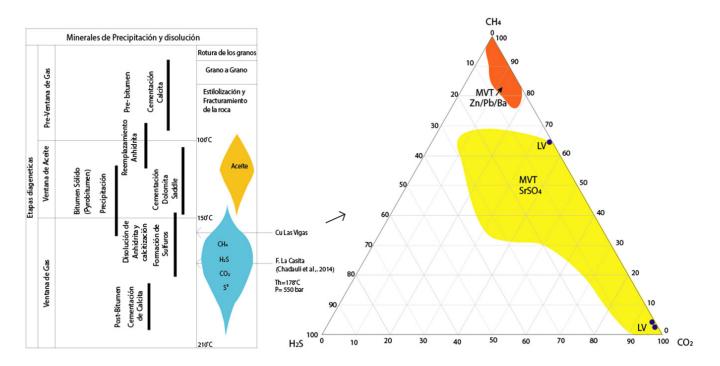


Figura 9 Diagrama composicional triangular H,S-CO,-CH4 que ilustra la distribución composicional de los gases analizados mediante microespectroscopía Raman en inclusiones fluidas del yacimiento cuprífero de Las Vigas (puntos LV). Comparación con datos obtenidos en yacimientos estratoligados de la Cuenca de Sabinas en Coahuila (datos de González Partida et al., en preparación) para menas de Zn-Pb-Ba y SrSO₄ del tipo Mississippi Valley y depósitos asociados. A la izquierda, resumen de la zonación diagenética en relación con la maduración de hidrocarburos y la presencia de volátiles, adaptada de Heydari (1997). Se ubica la posible posición de la formación de los yacimientos cupríferos de Las Vigas, con la posición de la Formación La Casita a título comparativo (según Chadouli et al., 2014). Clave: MVT = yacimientos tipo Mississippi Valley y asociados.

mineralización metálica, se presentan en la Figura 10 y en la Tabla 2. El rango total de dichos valores abarca entre -12.0 y 13.7 ‰, entre los cuales

- en vetillas varían entre -8.6 y 4.0 ‰,
- en mantos estratoligados varían entre -12.0 y 13.7 ‰,
- en madera de árbol fósil varían entre -1.8 y 4.9 %0.

Para la determinación de los valores de δ¹³C y δ18O se muestrearon mantos estratoligados y vetillas mineralizadas, y se presentan en las figuras 11 y 12 y en la Tabla 3. Los rangos de variación composicional son muy similares para unas y otras mineralizaciones:

para mantos estratoligados: $\delta^{13}C_{VPDB} = -7.75$ a -0.71 ‰, $\delta^{18}{\rm O}_{\rm VPDB}$ = -8.19 a -4.39 ‰ ($\delta^{18}{\rm O}_{\rm VS-}$ _{MOW} = 22.42 a 26.39 ‰)

para vetillas mineralizadas: $\delta^{\scriptscriptstyle 13} C_{\scriptscriptstyle VPDB}^{}$ = -7.96 a -1.79 ‰, $\delta^{18}O_{VPDB} =$ -8.36 a -7.17‰ ($\delta^{18}O_{VS-}$ $_{MOW} = 22.28 \text{ a } 23.51 \%$).

7. Discusión

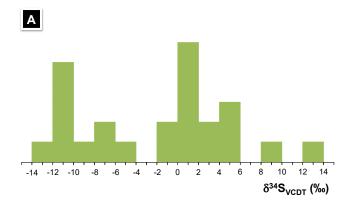
7.1. ORIGEN DE LOS FLUIDOS MINERALIZANTES, **DEL AZUFRE Y DE LOS METALES**

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente estudio, los fluidos que circularon a través de las rocas siliciclásticas de la Formación Las Vigas y que dieron origen a las mineralizaciones cupríferas presentan salinidades entre 16.6 y 32.0 wt. % NaCl, temperaturas mínimas de atrapamiento entre 104° y 205 °C (Figura 7 y Tabla 1) y con-

Tabla 2. Composición isotópica del azufre en muestras de calcopirita del yacimiento de Las Vigas, Chihuahua.

Muestra	$\delta^{34} S_{VCDT}$ (‰)
LV-01	1.4
LV-02	1.4
LV-03	1.7
LV-04	0.1
LV-05	-6.2
LV-06	-7
LV-07	0.1
LV-08	-0.4
LV-09	-4
LV-10	-8.6
LV-11	-11.2
LV-12	-11.2
LV-13	-10.3
LV-14	-12
LV-15	-10.6
LV-16	-10.6
LV-17	8
LV-18	4.8
LV-19	4.7
LV-20	13.7
LV-25	0.6
LV-26	-1.8
LV-27	3.1
LV-28	4.9
LV-29	2.3

tenidos importantes en N₂, CO, CO₂ y CH₄ (Figura 9). Los resultados microtermométricos que se presentan en este trabajo, junto con datos reportados en por González-Sánchez et al. (2009), García-Alonso et al. (2011), Chadouli et al. (2014) y De la O Burrola et al. (2014), denotan una actividad termobárica que abarca desde la diagénesis al metamorfismo para las rocas siliciclásticas de las cuencas de Chihuahua y Sabinas. Así, en el caso del yacimiento de Las Vigas, las características de los fluidos de inclusiones son compatibles con salmueras de cuenca, habiéndose generado durante la transformación diagenética a metamórfica de los sedimentos donde están involucrados fenómenos de termorreducción, y disolución de sales y sulfatos (Rose, 1976, 1989; Galloway, 1982; Livnat et al., 1983; Sverjensky, 1986; Brown, 1992; Hitzman et al., 2005; Chadouli et al., 2014).



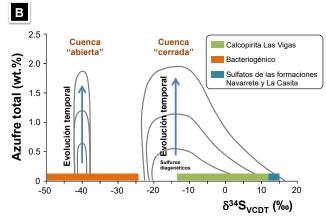


Figura 10 Histograma de la composición isotópica del azufre $(\delta^{34}S_{VCDT})$ en calcopirita del yacimiento cuprífero de Las Vigas (A) y en relación a las fuentes plausibles del azufre, en función de un medio diagenético (B), según los datos y criterios de Claypool *et al.* (1980) y Hoy y Ohmoto (1989). En verde, datos obtenidos en este estudio.

Es un hecho conocido que en las cuencas hidrológicas cerradas puede producirse una circulación convectiva de salmueras sedimentarias, con la consiguiente lixiviación de metales. En particular, en presencia de acuitardos sobre lechos rojos, se favorece el desarrollo de diferencias en densidad debido a las variaciones de temperatura y salinidad (Hitzman et al., 2005), de lo que resulta una convección por las diferencias de densidad así generadas. De este modo, puede generarse la lixiviación de metales en series clásticas y la concentración de éstas en las salmueras sedimentarias, mientras que la precipitación de los sulfuros puede producirse en múltiples etapas con presencia de agentes reductores (Lovering, 1963). En el caso del vacimiento Las Vigas, como acuitardo "necesa-

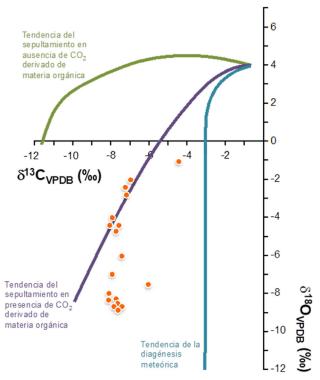


Figura 11 Correlación entre las composiciones isotópicas de oxígeno y carbono (δ¹8O_{VPDB} y δ¹³C_{VPDB}) de calcita procedente del yacimiento cuprífero de Las Vigas (círculos color naranja), en función de las trayectorias diagenéticas más plausibles (según Heydari, 1997), que pone de manifiesto una tendencia generalizada a una diagénesis por inhumación en presencia de CO₂ derivado de materia orgánica.

rio" se puede identificar el conjunto de la Formación La Virgen, que se encuentra sobrevaciendo directamente a la Formación Las Vigas (figuras 2 y 3A). Dicha interpretación es compatible con la composición isotópica del azufre en calcopirita (Figura 10), pues (1) los valores de δ^{34} S < 0 indican fuentes sedimentarias o metasedimentarias —lo cual es esperable debido a interacción prolongada con rocas sedimentarias—, (2) los valores de δ^{34} S << 0 (hasta ~ -15 %) indican la existencia de procesos de sulfatorreducción bacteriogénica o la interacción de los fluidos mineralizantes con materia orgánica —lo cual denota la precipitación de sulfuros por interacción con materia orgánica—, y (3) los valores de δ^{34} S > 0 son congruentes con la lixiviación de sulfatos sedimentarios —lo cual sugiere interacción de los fluidos mineralizantes con evaporitas como las de la Formación La Virgen.

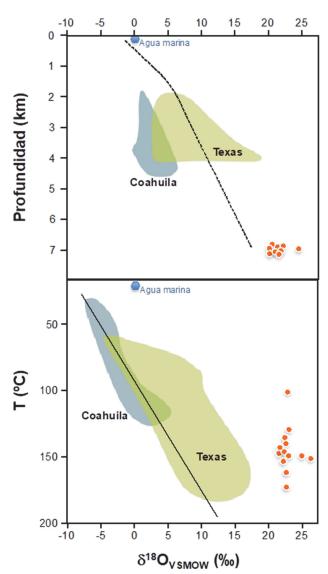


Figura 12 Correlación entre la composición isotópica del oxígeno (δ¹8O_{VSMOW}) y la profundidad de emplazamiento (arriba), y entre dicha composición y la temperatura de formación (abajo), para los datos procedentes del yacimiento cuprífero de Las Vigas (círculos color naranja), en comparación con los datos procedentes de yacimientos tipo Mississippi Valley y asociados de la Cuenca de Sabinas en Coahuila y en Texas (datos de González-Partida *et al.*, 2008, y de Heydari, 1997, respecivamente).

Como referencia, la composición isotópica del azufre en anhidritas del Tithoniano (equivalentes a la Formación La Casita) varía entre 16.7 y 17.5 ‰ y de las anhidritas del Cretácico Inferior (edad a la que corresponde la Formación Navarrete) varía entre 14.0 y 16.0 ‰ (Claypool *et al.*, 1980).

Tabla 3. Composición isotópica de carbono y oxígeno de calcita en el yacimiento cuprífero de Las Vigas, Chihuahua.

Muestra	Asociación mineral	δ ¹³ C _{VPDB} (‰)	$\delta^{18} \mathrm{O}_{\mathrm{VPDB}} \left(\%_{0}\right)$	$\delta^{18} { m O}_{ m VSMOW}$ (%)
LV-1	Vetillas	-7.75	-8.19	22.47
LV-2		-7.59	-8.37	22.28
LV-3		-7.74	-8.35	22.3
LV-4		-7.92	-8.18	22.48
LV-5		-7.83	-8.36	22.29
LV-6		-7.85	-8.28	22.38
LV-7		-7.96	-8.26	22.39
LV-8		-2.17	-7.22	23.47
LV-9		-1.79	-7.87	22.8
LV-10		-2.13	-7.17	23.51
LV-11	Cuerpos estratoligados	-7.54	-8.24	22.42
LV-12		-6.73	-8.03	22.63
LV-13		-6.17	-7.57	23.11
LV-14		-3.53	-7.51	23.17
LV-15		-3.72	-7.53	23.14
LV-16		-3.58	-8.58	22.06
LV-17		-7.67	-7.98	22.69
LV-18		-7.75	-5.87	24.86
LV-19		-3.15	-8.19	22.47
LV-20		-0.71	-4.38	26.39

Este conjunto de datos sugiere que la mayoría de los metales provendrían de la lixiviación de los sedimentos o del basamento pre-Jurásico, debido a la evolución termobárica de las cuencas en el sentido de Davidson (1965), Wedepohl (1969), Zielinski *et al.* (1983) y Walther (1986).

Los valores de $\delta^{13} C_{_{VPDB}} \left(\text{-7.96 a -0.71 \%} \right)$ y $\delta^{18} O\text{-}$ $_{\text{VPDB}}$ (-8.36 a -4.39 %; $\delta^{18}O_{\text{VSMOW}} = 22.28$ a 26.39 %) de los minerales procedentes de las mineralizaciones cupríferas (figuras 11 y 12, y Tabla 3) son compatibles con una tendencia de diagénesis por inhumación a partir de sedimentos marinos en presencia de CO₂ de origen orgánico (Figura 11). En este mismo sentido se expresan González-Partida et al. (2008, y referencias en éste) para los yacimientos tipo Mississippi Valley asociados a la Cuenca de Sabinas, y Heydari (1997) para yacimientos similares localizados en el sur de Texas (Figura 12). Cabe recordar que el espesor de la serie sedimentaria que sobreyace a la Formación Las Vigas es de, al menos, 5 km (calculada en ~8 km por Chadouli et al., 2014). A tal efecto, conviene considerar, por ejemplo, su equivalente en la Cuenca de Sabinas, la Formación Hosston, en la Figura 3 de González-Sánchez et al. (2009). En particular, la distribución de los datos isotópicos en el presente estudio son semejantes a los obtenidos en asociación a los yacimientos de celestina de la Cuenca de Sabinas. Además, es posible que a dichos valores haya contribuido la presencia de CO. derivado de la oxidación de metano —producto, a su vez, de degradación térmica de materia orgánica más compleja, pues los procesos biogénicos generan valores de δ¹³C mucho más bajos (Schoell, 1984) que los obtenidos. La relativamente baja relación agua/roca, tanto en este caso como en el de González-Partida et al. (2008), no contraviene el mecanismo de convección y concentración de metales descrito arriba, pues (1) se trataría de un sistema relativamente confinado (Figura 10B), (2) fuertemente dominado isotópicamente por las rocas, (3) asociado a fluidos profundos sin influencia marina directa, y (4) sin una intervención significativa de diagénesis meteórica (Figura 11), aunque una cierta intervención de agua meteórica es factible diluyendo las salmueras de cuenca.

7.2. ROL DE LA MATERIA ORGÁNICA

La presencia de materia orgánica en el yacimiento cuprífero de Las Vigas y en la formación homónima es notoria y se ejemplifica en la presencia de madera de árbol fosilizada (Figura 3G-I), y el metano presente en el interior de inclusiones fluidas (Figura 8). La paragénesis hipogénica de Las Vigas (Figura 5) es habitual en depósitos similares en lechos rojos de la misma región mineralizada (Gustafson y Williams, 1981; Maynard, 1983; García-Alonso et al., 2011). Significativamente, Price et al. (1985) reportaron contenidos de materia orgánica en la cima de la Formación San Marcos entre 0.1 y 1.1 %, y argumentan que ésta pudo haber servido como agente reductor para la precipitación de los sulfuros. De hecho, en el yacimiento Las Vigas, algunos troncos de árbol fosilizados albergan parte de las mineralizaciones de cobre. La presencia de N₂, CO₂, CO y CH₄ (figuras 8 y 9) es congruente con la maduración de la materia orgánica contenida en la Formación Las Vigas. Formaciones más jóvenes dentro de la Cuenca de Chihuahua como las formaciones San Carlos y Ojinaga presentan variaciones del índice de reflectancia de la vitrinita (Ro) entre 0.40 y 1.6, y entre 0.70 y 1.33, respectivamente. Ambas formaciones son generadoras de gas metano, principalmente a partir de materia orgánica del tipo III (De la O Burrola et al., 2014), en asociación con mantos de carbón. Por otro lado, Chadouli et al. (2014) reportan procesos diagenéticos tardíos producidos por enterramiento profundo y aumento de la temperatura de hasta 220 °C (490 bars) a 49 Ma para la roca madre en la Formación La Casita, de acuerdo con modelos geoquímicos en 1D y 2D, calibrados con datos de vitrinita e inclusiones fluidas. Estas presiones son producto de una carga litostática de poco más de 8 km, que fue el enterramiento máximo que alcanzó esta formación en la cuenca. Esta presión provocó, en el transcurso de su historia diagenética, la transformación de la materia orgánica de los tipos II y III (predominantemente), generando aceite y gases como CO₂, N₂, CH₄. Al hallarse componentes similares en las inclusiones

fluidas analizadas en el yacimiento cuprífero de Las Vigas que, además, presentan temperaturas de homogeneización cercanas a las temperaturas de atrapamiento en inclusiones de la Formación La Casita (Chadouli *et al.*, 2014), es razonable esperar un comportamiento termobárico semejante en la Formación Las Vigas.

En la Figura 9, se constata la ausencia de H_oS en inclusiones fluidas del yacimiento Las Vigas. Asimismo, en la Figura 8 se aprecia que las inclusiones fluidas observadas en diferentes muestras procedentes de los niveles mineralizados más profundos en el yacimiento Las Vigas son menos ricas en CH4 y presentan los fluidos más salinos y de mayor temperatura. La ausencia de H_oS en las inclusiones fluidas de Las Vigas puede explicarse por el hecho que los fluidos profundos en el yacimiento (de alta temperatura y salinidad) habrían reaccionado con capas ricas en materia orgánica propiciandoasí su maduración y liberando H₉S. De este modo, puede postularse que la reducción de los sulfatos contenidos en los fluidos mineralizantes (probablemente obtenidos de la Formación La Virgen), causada por la presencia de materia orgánica, habría actuado como el principal agente para la precipitación de los sulfuros hipogénicos de Cu en el yacimiento de Las Vigas.

7.3. TIPOLOGÍA DEL YACIMIENTO

La primera propuesta genética para las mineralizaciones de cobre de la Formación Las Vigas, planteada por Giles et al. (1973), conllevaba a un origen sedimentario. Esta conclusión se argumentaba en que la mena se encuentra en sedimentos de origen deltaico e implicando que la fuente de los metales sería el producto del intemperismo de rocas ígneas del basamento. El cobre así liberado habría sido transportado por ríos y depositado singenéticamente a la sedimentación. Este tipo de mecanismo era la explicación dominante para la formación de este tipo de mineralizaciones hasta la década de 1960 en yacimientos del mismo tipo (Schneiderhöhn, 1923; Garlick y Brummer, 1951; Brummer, 1955; Garlick, 1961, 1965). Si bien es cierto que la mineralización pudiera aparentar un

carácter singenético, teniendo en cuenta que parte de la mineralización se dispone en vetillas y que se encuentra mineralización cuprífera asociada a silicificación en madera fósil, los resultados aquí presentados ponen de manifiesto el carácter netamente epigenético de la mineralización. Asimismo, las temperaturas de homogeneización (hasta > 200 °C) y las salinidades de los fluidos (hasta 32.0 wt. % NaCl) obtenidos en el presente estudio evidencian el carácter hidrotermal de la mineralización, con características muy semejantes a las de los fluidos asociados a la formación de depósitos tipo Mississippi Valley y asociados (González-Sánchez et al., 2009), así como a yacimientos emplazados en lechos rojos (García-Alonso et al., 2011), ambos en la Cuenca de Sabinas. Finalmente, la mineralogía y las composiciones isotópicas de C, O y S en el yacimiento (figuras 10 a 12), discutidas anteriormente, apoyan que la tipología del yacimiento Las Vigas pertenezca genéricamente al tipo Kupferschiefer, o al conjunto de depósitos cupríferos epigenéticos en series detríticas en los márgenes de cuencas marinas.

8. Conclusiones

- El yacimiento cuprífero de Las Vigas (Coyame, Chihuahua) posee un carácter marcadamente estratoligado y se encuentra albergado por rocas detríticas de la Formación Las Vigas de edad Valanginiano-Hauteriviano, sobreyacidas por rocas evaporíticas de la Formación La Virgen.
- Las mineralizaciones cupríferas se encuentran mayoritariamente formando diseminaciones en rocas detríticas, fosilizando troncos de árbol fósiles dentro de éstas, y, en forma de microvetillas.
- Las características físico-químicas de los fluidos mineralizantes y geoquímica de isótopos estables son compatibles con las de salmueras de cuenca con cierto grado de interacción con horizontes evaporíticos.

- Los datos isotópicos son compatibles con procesos de diagénesis por sepultación a partir de sedimentos marinos, con una potencia de la serie sedimentaria suprayacente a la localización de los yacimientos no inferior a 5 km.
- Las salmueras de cuenca habrían adquirido su contenido en cobre por lixiviación de metales a través de circulación convectiva dentro de las formaciones siliciclásticas (Formación Las Vigas) cubiertas por un acuitardo evaporítico (Formación La Virgen) al variar la densidad de los fluidos por interacción con las evaporitas.
- La presencia de materia orgánica, además de troncos de árbol fósiles, la denota el metano presente en inclusiones fluidas. El CO₂ igualmente presente en éstas derivaría de la oxidación del metano y/o degradación térmica de hidrocarburos más complejos. La presencia de materia orgánica es importante como agente reductor para los fluidos mineralizantes y, en consecuencia, generando la precipitación de sulfuros de cobre por reducción de los sulfatos disueltos en los fluidos.
- Por sus características geológicas y geoquímicas, se adscribe genéricamente, el yacimiento cuprífero de Las Vigas al conjunto de depósitos cupríferos epigenéticos en series detríticas en los márgenes de cuencas marinas, o tipo Kupferschiefer.

9. Agradecimientos

El presente estudio fue financiado mediante el proyecto PAPIIT-UNAM IN101113-3 y mediante asignaciones a académicos por parte del Centro de Geociencias, del Instituto de Geología y del Instituto de Geofísica de la UNAM. La preparación de las muestras para este estudio estuvo a cargo de Juan Tomas Vázquez Ramírez del Centro de Geociencias de la UNAM, a quien agradecemos su valioso apoyo. Se agradece cordialmente a María Colín García su apoyo en la identificación de la estructura interna de los troncos de árbol

silicificados. Igualmente agradecemos a los revisores Lisard Torró y Marc Campeny, así como al editor a cargo (Joaquín Proenza), por sus valiosas observaciones.

10. Referencias

- Anderson, T.H., Schmidt, V.A., 1983, The evolution of Middle America and the Gulf of Mexico-Caribbean Sea region during Mesozoic time: Geological Society of America Bulletin, 94, 941–966.
- Bodnar, R.J., 1993, Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions: Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 683–684.
- Brown, A.C., 1992, Sediment-hosted stratiform copper deposits: Geoscience Canada, 19, 125–141 (reprinted in Sheahan, P.A., Cherry, M.E., eds., 1993, Ore deposit models, v. 2, Geological Association of Canada, Reprint Series 6, 99–115).
- Brown, A.C., 1997, World-class sediment-hosted stratiform copper deposits: Characteristics, genetic concepts and metallotects: Australian Journal of Earth Sciences, 44, 317–328.
- Brown, A.C., 2003, Redbeds: Source of metals for sediment-hosted stratiform copper, sandstone copper, sandstone lead, and sandstone uranium-vanadium deposits, en Lentz, D.R. (ed.), Geochemistry of sediments and sedimentary rocks: Evolutionary considerations to mineral deposit-forming environments: Geological Association of Canada, Geotext., 4, 121–133.
- Brummer, J.J., 1955, The geology of the Roan Antelope ore body: Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 64, 257–318.
- Burrows, R.H., 1910, Geology of northern Mexico: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 7, 85–107.
- Campbell, D.H., 1980, The Yucca Formation Early Cretaceous continental and transitional

- environments, southern Quitman Mountains, Hudspeth County, Texas, *en* Dickerson, P.W., Hoffer, J.M. (eds), Trans-Pecos region, southwestern New Mexico and west Texas: Geological Society of New Mexico, 31st Field Conference Guidebook, 159–168.
- Camprubí, A., 2013, Tectonic and metallogenic history of Mexico, *en* Colpron, M., Bissig, T., Rusk, B.G., Thompson, J.F.H., (eds.), Tectonics, metallogeny, and discovery: the North American Cordillera and similar accretionary settings: Littleton, Colorado, EUA, Society of Economic Geologists Special Publication, 17, 201–243.
- Chadouli, K., Camacho-Ortegón, L.F., Martínez, L., Suárez-Ruiz, I., González-Partida, E., De la O Burrola, F., Enciso-Cárdenas, J., 2014, Origin and occurrence of BSR-TSR reactions in Pirineo block Sabinas Basin México: Interaction water-rock-hydrocarbon: Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica, 2, 1–25.
- Charleston, S., 1981, A summary of the structural geology and tectonics of the state of Coahuila, Mexico, *en* Smith, C.I. (ed.), Lower Cretaceous stratigraphy and structure northern Mexico: West Texas Geological Society Publications, 81(74), 28–36.
- Clark, K.F., de la Fuente L., F.E., 1978, Distribution of mineralization in time and space in Chihuahua, Mexico: Mineralium Deposita, 13, 27–49.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I., 1980, The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation: Chemical Geology, 28, 199–260.
- Davidson, C.F., 1965, A possible mode of origin of strata-bound copper ores: Economic Geology, 60, 842–954.
- De la Fuente, F.E., 1973, Estudio geológico minero de la zona cuprífera de Coyame, Chih.: Chihuahua, México, Consejo de Recursos Minerales, reporte inédito, 37 p.

- De la Fuente, F.E., 1975, Informe final sobre los depósitos de cobre en la zona de Cuchillo Parado: Chihuahua, México, Consejo de Recursos Minerales, reporte inédito, 40 p.
- De la O Burrola, F., Martínez, L., Camacho-Ortegón, L., Enciso-Cárdenas, J.J., 2014, Distribución del gas metano (CBM y Shale Gas) en las cuencas de Sabinas y Chihuahua, México: Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica, 1, 1–16.
- Dubessy, J., Pagel, M., Bény, J.M., Christensen, H., Hickel, B., Kosztolanyi, C., Poty, B., 1988, Radiolysis evidenced by $\mathrm{H_2\text{-}O_2}$ and $\mathrm{H_2\text{-}bearing}$ fluid inclusions in three uranium deposits: Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 1155–1167.
- Dubessy, J., Buschaert, S., Pironon, J., Thiéry, R., 2001, Methane-bearing aqueous fluid inclusions: Raman analysis, thermodynamic modeling and application to petroleum basins: Chemical Geology, 173, 193–205.
- Escamilla, H.J., 1991, Estudio integral del Paleozoico de Chihuahua: México, D.F., Instituto Mexicano del Petróleo, reporte inédito, 250 p.
- Galloway, W.E., 1982, Epigenetic zonation and fluid flow history of uranium-bearing fluvial aquifer systems, south Texas uranium province: Austin, Texas, EUA, University of Texas at Austin, Bureau of Economic Geology, Texas, Report of Investigations, 119, 31 p.
- García-Alonso, D., Canet, C., González-Partida, E., Villanueva-Estrada, R.E., Prol-Ledesma, R.M., Alfonso, M.P., Caballero-Martínez, J.A., Lozano-Santa Cruz, R., 2011, The Cretaceous sediment-hosted copper of San Marcos (Coahuila, Northeastern Mexico): An approach to ore-forming processes: Journal of South American Earth Sciences, 31, 432–443.
- Garlick, W.G., 1961, Ore genesis: The syngenetic theory, *en* Mendelsohn, F. (ed.), The Geology of the Northern Rhodesian Copperbelt,

- II: Londres, ReinoUnido, MacDonald, 146–165.
- Garlick, W.G., 1965, Criteria for the recognition of syngenetic sedimentary mineral deposits and veins formed by their remobilization: Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Proceedings, 6, 1393–1418.
- Garlick, W.G., Brummer, J.J., 1951, The age of the granites of the northern Rhodesian Copper belt: Economic Geology, 46, 478–498.
- Giesemann, A., Jäger, H.J., Norman, A.L., Krouse, H.R., Brand, W.A., 1994, On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer: Analytical Chemistry, 66, 2816–2819.
- Giles, C., Alvarez, A., Beales, F.W., 1973, Cobre singenético en la Formación las Vigas del Cretácico Inferior del Estado de Chihuahua, México: México, D.F., México, Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, Trabajos Técnicos de la Convención de la AIMMGM, 319–326.
- Goldhammer, R.K., 1999, Mesozoic sequence stratigraphy and paleogeographic evolution of northeast Mexico, *en* Bartolini, C., Wilson, J.L., Lawton, T.F. (eds.), Mesozoic sedimentary and tectonic history of North-Central Mexico: Boulder, Colorado, EUA, Geological Society of America Special Paper, 340, 1–58.
- Goldstein, R.H., 2001, Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems: Lithos, 55, 159–193.
- Goldstein, R.H., Reynolds, T.J., 1994, Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: Tulsa, Oklahoma, EUA, SEPM Short Course, 31, 199 p.
- González-Partida, E., Camprubí, A., Canet, C., González-Sánchez, F., 2008, Fisicoquímica de salmueras e hidrocarburos en cuencas petroleras y en depósitos minerales tipo Mississippi Valley y asociados. Parte II: ejemplos de la Cuenca de Sabinas y la Cuenca del Sureste, México: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 60, 23–42.

- González-Ruiz, L.E., Martínez, L., González-Partida, E., Pironon, J., Camprubí, A., Vega-González, M., 2015, Fenómenos diagenéticos en una porción de la cuenca petrolera del Sureste Mexicano: primeras observaciones a partir del análisis mediante microscopio electrónico de barrido y microtomografía 3D: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 67, 517–531.
- González-Sánchez, F., Puente-Solís, R., González-Partida, E., Camprubí, A., 2007, Estratigrafía del Noreste de México y su relación con los yacimientos estratoligados de fluorita, barita, celestina y Zn-Pb: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 59, 32–45.
- González-Sánchez, F., Camprubí, A., González-Partida, E., Puente-Solís, R., Canet, C., Centeno-García, E., Atudorei, V., 2009, Regional stratigraphy and distribution of epigenetic stratabound celestine, fluorine, barite and Pb-Zn deposits in the MVT province of northeastern Mexico: Mineralium Deposita, 44, 343–361.
- Gries, J.C., 1979, Problems of delineation of the Rio Grande rift in to the Chihuahua tectonic belt of northern Mexico, *en* Riecker, R.E. (ed.), Rio Grande rift: Tectonic sand magmatism: Washington, D.C., EUA, American Geophysical Union, 107–113.
- Gries, J.C., 1980, Laramide evaporite tectonics along the Texas–northern Chihuahua border, en Dickerson, P.W., Hoffer, J.M. (eds.), Trans-Pecos region, southwestern New Mexico and west Texas: Geological Society of New Mexico, 31st Field Conference Guidebook, 93–100.
- Guillaume, D., Teinturier, S., Dubessy, J., Pironon, J., 2003, Calibration of the Raman analysis of methane in H₂O-NaCl-CH₄ fluid inclusions: Chemical Geology, 194, 41–49.
- Gustafson, L.B., Williams, N., 1981, Sedimenthosted Stratiform deposits of copper,

- lead, and zinc: Economic Geology, 75th Anniversary Volume, 139–178.
- Haenggi, W.T., 2001, Tectonic history of the Chihuahua Trough, Mexico and adjacent USA, Part I: the pre-Mesozoic setting: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 54, 28–66.
- Haenggi, W.T., 2002, Tectonic history of the Chihuahua Trough, Mexico and adjacent USA, Part II: Mesozoic and Cenozoic: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 55, 38–94.
- Hernández Ávila, J., 1991, Estudio geológico del domo salino de Cuchillo Parado: Pachuca, Hidalgo, Consejo de Recursos Minerales, reporte inédito, 50 p.
- Hernández Ávila, J., Franco Vega, L., 2009, Carta geológica minera de Cuchillo Parado H13-D31 escala 1:50000, estado de Chihuahua, con texto explicativo: Pachuca, Hidalgo, Servicio Geológico Mexicano, 60 p.
- Heydari, E., 1997, Hydrotectonic models of burial diagenesis in platform carbonates based on formation water geochemistry in North American sedimentary basins, *en* Montañez, I.P., Gregg, J.M., Shelton, K.L. (eds.), Basin-wide diagenetic patterns: integrated petrologic, geochemical and hydrologic considerations: SEPM Special Publication, 57, 53–79.
- Hitzman, M.W., 2000, Source basins for sediment-hosted stratiform copper deposits: implications for the structure of the Zambian Copperbelt: Journal of African Earth Sciences, 30, 855–863.
- Hitzman, M., Kirkham, R., Broughton, D.,
 Thorson, J., Selley, D., 2005, The sediment-hosted stratiform copper ore system, en
 Hedenquist, J.W., Thompson, J.F.H.,
 Goldfarb, R.J., Richards, J.P. (eds.): Littleton,
 Colorado, EUA, Society of Economic
 Geologists, Economic Geology 100th
 Anniversary Volume, 609–642.

- Hoy, L.D., Ohmoto, H., 1989, Constraints for the genesis of redbed-associated stratiform Cu deposits from sulphur and carbon mass-balance relations, en Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C., Kirkham, R.V. (eds.), Sediment-Hosted Stratiform Copper Deposits: Geological Association of Canada, Special Paper, 36, 135–149.
- Imlay, R.W., 1936, Evolution of the Coahuila Peninsula, Mexico. Part IV Geology of the Western part of the Sierra de Parras: Geological Society of America Bulletin, 47, 1091–1152.
- Imlay, R.W., 1940, Neocomian faunas of northern Mexico: Geological Society of America Bulletin, 51, 117–190.
- Johnson, C.A., 1989, Structural analysis of the fold and thrust belt in the vicinity of Monterrey, northeastern Mexico: Houston, Texas, EUA, Exxon Productions Research Company Report (reporte inédito), 40 p.
- Johnson, C.R., Ward, W.C., Goldhammer, R.K., 1991, Mechanisms for high-frequency cyclicity in the Upper Jurassic limestones of northeastern Mexico [abs.]: American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 75, 603.
- Johnsson, M.J., 1993, The system controlling the composition of clastic sediments, *en* Johnsson, M.J., Basu, A. (eds.), Processes controlling the composition of clastic sediments: Geological Society of America, Special Paper, 284, 1–19.
- Jones, N.W., McKee, J.W., Marquez, D.B., Tóvar, J., Long, L.E., Laudon, T.S., 1984, The Mesozoic La Mula Island, Coahuila, Mexico: Geological Society of America Bulletin, 95, 1226–1241.
- Kirkham, R.V., 1989, Distribution, setting and genesis of sediment-hosted stratiform copper deposits, en Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C., Kirkham, R.V. (eds.), Sediment-hosted stratiform copper

- deposits: Geological Association of Canada, Special Paper 36, 3–38.
- Kirkham, R.V., 1995, Sediment-hosted stratiform copper, en Eckstrand, O.R., Sinclair, W.D., Thorpe, R.L. (eds.), Geology of Canadian mineral deposit types: Geological Society of America, Decade of North American Geology, Geology of North America, P-1, 223–233.
- Ledesma-Guerrero, O., 1967, Resumen de la geología de la Hoja Parras, 13R-1(6) escala 1:100000: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Carta Geológica de México Serie de 1:100000, 1 mapa con texto, 120 p.
- Livnat, A., Kelly, W.C., Essene, E.J., 1983, P-T-X conditions of sub-greenstone burial metamorphism and copper mineralization, Keweenaw Peninsula, northern Michigan: Geological Society of America, Abstracts with Programs, 15, 629.
- Lovering, T.S., 1963, Epigenetic, diplogenetic, syngenetic, and lithogene deposits: Economic Geology, 58, 315–331.
- Maynard, J.B., 1983, Geochemistry of sedimentary ore deposits: New York, EUA, Springer-Verlag, 305 p.
- McCrea, J.M., 1950, On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale: The Journal of Chemical Physics, 18, 849–857.
- Padilla y Sánchez, R.J., 1986, Post-Paleozoic tectonics of Northeast Mexico and its role in the evolution of the Gulf of Mexico: Geofísica Internacional, 25, 157–206.
- PEMEX (Petróleos Mexicanos), 1988, Estratigrafía de la República Mexicana: Mesozoico: México, D.F., Subdirección de producción primaria, Coordinación ejecutiva de exploración, Petróleos Mexicanos, Informe Inédito, 229 p.
- Pindell, J.L., 1985, Alleghenian reconstruction and subsequent evolution of the Gulf of Mexico, Bahamas and proto-Caribbean: Tectonics, 4, 1–39.

- Price, J.G., 1982, Geology of the Plata Verde mine, Hudspeth county, Texas: Austin, Texas, EUA, University of Texas at Austin, Bureau of Economic Geology Mineral, resouce circular, 70, 34 p.
- Price, J.G., Henry, C.D., 1984, Stress orientations during Oligocene volcanism in Trans-Pecos Texas: Timing the transition from Laramide compression to basin and range tension: Geology, 12, 238–241.
- Price, J.G., Henry, C.D., Standen, A.R., 1983, Annotated bibliography of mineral deposits of Trans-Pecos Texas: Austin, Texas, EUA, University of Texas at Austin, Bureau of Economic Geology Mineral Resouce Circular, 73, 108 p.
- Price, J.G., Henry, C.D., Standen, A.R., Posey, J.S., 1985, Origin of silver-copper-lead deposits in red-bed sequences of Trans-Pecos Texas: Tertiary mineralization in Precambrian, Permian, and Cretaceous sandstones: Texas Bureau of Economic Geology, Report of Investigations, 145, 65 p.
- Révész, K.M., Landwehr, J.M., 2002, δ¹³C and δ¹⁸O isotopic composition of CaCO₃ measured by continuous flow isotope ratio mass spectrometry statistical evaluation and verification by application to Devils Hole Core DH-11 Calcite: Rapid Communications in Mass Spectrometry, 16, 2102–2114.
- Révész, K.M., Landwehr, J.M., Keybl, J., 2001, Measurement of δ¹³C and δ¹⁸O Isotopic Ratios of CaCO₃ using a Thermoquest Finnigan Gas Bench II Delta PLus XL Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometer with Application to Devils Hole Core DH-11 Calcite: U.S. Geological Survey, Open-File Report 01-257.
- Roedder, E., 1984, Fluid inclusions: Reviews in Mineralogy, 12, 644 p.
- Rose, A.W., 1976, The effect of cuprous chloride complexes in the origin of red-bed copper and related deposits: Economic Geology, 71, 1036–1048.

- Rose, A.W., 1989, Mobility of copper and other heavy metals in sedimentary environments, en Boyle, R.W., Brown, A.C., Jefferson, C.W., Jowett, E.C., Kirkham, R.V. (eds.), Sediment-hosted stratiform copper deposits: Geological Association of Canada, Special Paper 36, 97–110.
- Ross, M.I, Scotese, C.R., 1988, A hierarchical tectonic model of the Gulf of Mexico and Caribbean region: Tectonophysics, 155, 139–168.
- Salvador, A., 1987, Late Triassic-Jurassic paleogeography and origin of Gulf of Mexico Basin: American Association of Petroleoum Geologists Bulletin, 71, 419–451.
- Salvador, A., 1991, Origin and development of the Gulf of Mexico Basin, *en* Salvador, A. (ed.), The Gulf of Mexico Basin, The geology of North America: Boulder, Colorado, EUA, Geological Society of America, 389–444.
- Salvador, A., Green, A., 1980, Opening of the Caribbean Tethys (Origin and development of the Caribbean and the Gulf of Mexico), en Auboin, J., et al. (eds.), Géologie des chaînes alpines issues de la Téthys: Bureau de RechercheGéologique et Minière, Mémoires, 115, 224–229.
- Schneiderhöhn, H., 1923, Chalkographische Untersuchung des Mansfelder Kupferschiefers: Neues Jahrbuch für Mineralogie, 47, 1–38.
- Schoell, M., 1984, Stable isotopes in petroleum research, *en* Brooks, J., Welte, D. (eds.), Advances in Petroleum Geochemistry, vol. 1: Londres, ReinoUnido, Academic Press, 215–243.
- Schouten, H., Klitgord, K.D., 1994, Mechanistic solutions to the opening of the Gulf of Mexico: Geology, 22, 507–510.
- Sverjensky, D.A., 1986, Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits: Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 14, 177–179.

REFERENCIAS

- Walther, H.W., 1986, Federal Republic of Germany, en Dunning, F.W., Evans, A.M. (eds.), Mineral Deposits of Europe, Volume 3, Central Europe: Londres, Reino Unido, Institution of Mining and Metallurgy and the Mineralogical Society, London, 175–301.
- Wedepohl, K.H. (ed.), 1969, Handbook of geochemistry: Berlin, Alemania, Springer-Verlag, vol. 1, 442 p.
- Wilson, J.L., 1990, Basement structural controls on Mesozoic carbonates facies in northeastern Mexico: A review, en Tucker, M.E., Wilson, J.L., Crevello, P.D., Sarg, J.R., Read, J.F. (eds.), Carbonate platforms, facies, sequences and evolution: International Association of Sedimentologists Special Publication, 9, 235–255.
- Wilson, J.L., Ward, W.C., Finneran, J. (eds.), 1984, A field guide to Upper Jurassic and Lower Cretaceous carbonate platform and basin systems, Monterrey-Saltillo area, northeast Mexico: Gulf Coast Section, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 76 p.
- Winker, C.D., Buffler, R.T., 1988, Paleogeographic evolution of early deep-water Gulf of Mexico y margins, Jurassic to middle Cretaceous (Comanchean): American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 72, 318–346.
- Zielinski, R.A., Bloch, S., Walker, T.R., 1983, The mobility and distribution of heavy metals during the formation of first cycle red beds: Economic Geology, 78, 1574–1589.