

## Espectrometría Raman y microtermometría de inclusiones fluidas en cuarzo magmático e hidrotermal en los pórfidos de Cu-Mo de Lucy y María, Sonora, México

Eduardo González-Partida<sup>1\*</sup>, Efren Pérez-Segura<sup>2</sup>, Antoni Camprubi<sup>3</sup> y Luis González-Ruiz<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Blvd. Juriquilla 3001, 76230 Juriquilla, Querétaro.

<sup>2</sup>Departamento de Geología, Universidad de Sonora, Rosales y Blvd. Luis Encinas, 83000 Hermosillo, Sonora.

<sup>3</sup>Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F.

<sup>4</sup>GEOMINCO S.A. de C.V., Cipreses 104, Frac. Jurica, 76100 Santiago de Querétaro, Querétaro.

\*egp@geociencias.unam.mx

### RESUMEN

Los yacimientos de Lucy y María se ubican en el cinturón laramídico de pórfidos de cobre del noreste de Sonora, son de tonelaje medio y producen cobre con molibdeno subordinado. Las edades de las intrusiones relacionadas a la mineralización están entre 64 y 67 Ma. Su alteración hidrotermal asociada se desarrolla sobre intrusivos pegmatíticos y consiste mayoritariamente en una intensa alteración de cuarzo-sericita con diseminación de calcopirita y molibdenita. La mineralización es esencialmente hipogénica con un débil enriquecimiento supergénico.

En Lucy, tanto los cristales de cuarzo magmático de la granodiorita como el de origen hidrotermal de la mineralización con cobre-molibdeno presentan petrográficamente, en las mismas asociaciones de inclusiones fluidas (AIF), inclusiones de vapor (V) y de líquido+vapor (L+V), coexistiendo con las de tipo  $S_{1-4}+L+V$ , constituyendo evidencias de ebullición. Su análisis mediante microespectroscopía Raman confirma que  $S_1$  = halita,  $S_2$  = hematita,  $S_3$  = molibdenita y  $S_4$  = pirosmalita-(Fe), siendo éstos cristales hijos de salmueras de origen magmático. En la granodiorita, las inclusiones de tipo L+V presentan un eutéctico  $Te \sim -35$  °C, lo que pudiera corresponder a sistemas del tipo  $H_2O-NaCl-MgCl_2$ , y/o  $H_2O-FeCl_2$ ; las temperaturas de fusión de hielo indican un intervalo de salinidades entre 26 y 23 % en peso NaCl equiv., y las temperaturas de homogeneización en fase líquida ( $Th_l$ ) de estos fluidos varían entre 550 ° y 240 °C con una presión inicial de 760 bars. Las inclusiones fluidas del tipo  $S_{1-4}+L+V$  derivadas de fluidos magmáticos presentan sistemáticamente primero la homogeneización de la fase vapor ( $Th_v$ ) en un intervalo entre 260 ° y 265 °C, luego la solubilización de la halita ( $Th_{NaCl}$ ) en un intervalo entre 520 ° y 550 °C, a lo que corresponden salinidades entre 55 y 63 % en peso NaCl equiv., e indicando un evidente proceso de decompresión. Todo lo anterior implica que la mineralización en Lucy se emplazó a una profundidad de 3 Km y se interpreta como el cuerpo más precoz y profundo en el Distrito de Cananea, relacionado a un cuerpo batolítico y no a un pórfido hipabisal, siendo expuesto en superficie por rotación del semigraben de Cuitaca.

En María, tanto los cristales de cuarzo del protolito como el hidrotermal presentan inclusiones fluidas subsaturadas del tipo L+V y saturadas del tipo  $L+V+S_{1-4}$ . Las inclusiones fluidas tipo L+V analizadas mediante microsonda Raman indican que la fase vapor (+ gas) está constituida por una mezcla de  $CO_2$  (81% mol),  $CH_4$  (0.5% mol),  $H_2S$  (1 % mol) y  $H_2$  (17.5 % mol). Los cristales hijos observados en las inclusiones fluidas del tipo multisólido ( $S_{1-4}+L+V$ ) corresponden a  $S_1$  = halita,  $S_2$  = magnetita,  $S_3$  = calcopirita y  $S_4$  = pirosmalita. Las inclusiones tipo L+V presentan salinidades entre 13.9 a 19.9 % en peso NaCl equiv., temperaturas de homogeneización entre 408 ° y 510 °C, y una presión mínima de 590

bars. Las inclusiones fluidas del tipo  $S_{1-4}+L+V$  (interpretadas aquí como parte del protofluido magmático) presentan salinidades del orden de 30 y 42 % en peso NaCl equiv, y temperaturas de homogeneización entre 250 ° y 400 °C. Se interpreta que la mineralización se produjo por una drástica caída de presión (hasta 130 bars) y dilución tardía de los fluidos mineralizantes (posiblemente debido a una mezcla con aguas de origen meteórico), formadas en un proceso de ebullición inicial debido a un emplazamiento rápido del intrusivo mineralizante.

Palabras clave: Granodiorita Cuitaca, pórfidos de cobre-molibdeno, inclusiones fluidas, ebullición, magmático-meteórico.

## ABSTRACT

The Lucy and María ore deposits are found within the Laramide belt or porphyry copper deposits in northeastern Sonora, their tonnage is medium-sized, and produce copper with subordinate molybdenum. The ages of the intrusions associated with the ores range between 64 and 67 Ma. Hydrothermal alteration developed on pegmatitic intrusives and consists mostly in pervasive quartz-sericite assemblages with associated chalcopyrite and molybdenite. Ores are essentially hypogene with weakly developed supergene enrichment.

At the Lucy deposit, both magmatic and hydrothermal gangue quartz crystals associated with the copper-molybdenum ores bear the same types of fluid inclusion associations (FIA), with vapor-rich (V) and liquid+vapor (L+V) inclusions coexisting with  $S_{1-4}+L+V$  type inclusions, thus constituting evidence for boiling. Their analysis by means of Raman microspectroscopy confirms that  $S_1$  = halite,  $S_2$  = hematite,  $S_3$  = molybdenite, and  $S_4$  = pyrosmalite-(Fe), all of them being daughter crystals from magmatic brines. Eutectic temperatures in L+V inclusions in granodiorite quartz fenocrystals (as inclusiones de tipo L+V) are ~-35 °C, which may correspond to  $H_2O$ -NaCl-MgCl<sub>2</sub> and/or  $H_2O$ -FeCl<sub>2</sub> systems; ice melting temperatures indicate salinity ranges between 26 and 23 wt. % NaCl equiv., and temperatures of homogenization to the liquid phase (Tl) vary between 550 ° and 240 °C at 760 bars.  $S_{1-4}+L+V$  fluid inclusions due to magmatic fluids systematically display vapor homogenization into liquid (Thv) at a temperature range between 260 ° and 265 °C, followed by halite solubilization (Th<sub>NaCl</sub>) between 520 ° and 550 °C, thus corresponding to salinities between 55 and wt. 63 % NaCl equiv. and featuring an obvious decompression process. All the above implies that the ores at Lucy were emplaced at ~3 Km and are interpreted here as the earliest and deepest bodies in the Cananea district, in association with a batholithic complex instead of hypabyssal porphyries, and were exposed at the surface due to the rotation of the Cuitaca semigraben.

At the María deposit, both magmatic and hydrothermal gangue quartz crystals contain L+V and L+V+S<sub>1-4</sub> type fluid inclusions. The L+V inclusions analyzed through Raman microspectroscopy yield volatile contents of CO<sub>2</sub> (81% mol), CH<sub>4</sub> (0.5% mol), H<sub>2</sub>S (1 % mol) and H<sub>2</sub> (17.5 % mol). The daughter crystals observed in multisolid inclusions ( $S_{1-4}+L+V$ ) are  $S_1$  = halite,  $S_2$  = magnetite,  $S_3$  = chalcopyrite, and  $S_4$  = pyrosmalite. The salinities of L+V inclusions range between 13.9 and 19.9 wt. % NaCl equiv., temperatures of homogenization between 408 ° and 510 °C, and a minimum pressure of 590 bars. The salinities of  $S_{1-4}+L+V$  fluid inclusions (interpreted here as part of the magmatic protofluid) range between 30 and 42 wt. % NaCl equiv., and temperatures of homogenization between 250 ° and 400 °C. It is interpreted that ore formation occurred due to drastic decompression (down to 130 bars) and late dilution of ore-bearing fluids (possibly due to mixing with meteoric water), which took place after initial boiling in response to rapid emplacement of the mineralizing intrusive.

Key words: Cuitaca Granodiorite, porphyry copper-molybdenum, fluid inclusions, boiling, magmatic-meteoric.

## INTRODUCCIÓN

Los yacimientos de Cu-Mo de Lucy y María se ubican dentro de la franja mineralizada de pórfidos cupríferos Cananea-La Caridad (Noguez-Alcántara *et al.*, 2007) y dentro del llamado “*gran cluster*” de los pórfidos de cobre de la Cordillera oeste de Norte América (Valencia-Moreno *et al.*, 2006). Lucy es un depósito relativamente pequeño del cual se han minado un poco más de 9 millones de toneladas de mineral con alrededor de 0.8 % de Cu y 0.1 % de Mo

(Valencia-Moreno *et al.*, 2006). En la zona de María se han calculado reservas por 70 millones de ton de mineral con 0.335 % de Cu.

Siendo un área tan importante para México en la existencia de yacimientos del tipo pórfido cuprífero, los datos publicados generalmente están centrados en discutir los aspectos tectónicos, geocronológicos y magmáticos de estos depósitos (Damon *et al.*, 1983; Valencia *et al.*, 2005, 2006, Valencia-Moreno *et al.*, 2006; Noguez-Alcantara *et al.*, 2007; Camprubí, 2009). Limitados esfuerzos se han

realizado en entender su origen, transporte y mecanismos de depositación. Al margen de los trabajos de Simmons y Sawkins (1983), Pérez-Segura (1985) y González-Partida *et al.*, (2008), poco se ha aportado a la metalogenia particular de estos yacimientos. En el presente trabajo se aportan datos dirigidos a entender los mecanismos de transporte y depósito de las mineralizaciones de Lucy y María. El estudio está basado en el análisis detallado de inclusiones fluidas por petrología, microtermometría y espectrometría Raman. También se discute la información obtenida sobre las implicaciones metalogenéticas y tectónicas que aporta esta información.

## MARCO GEOLÓGICO

Un plano geológico general del área de estudio puede apreciarse en la Figura 1. En la franja mineralizada

de pórfidos de cobre Cananea-La Caridad se reconocen rocas precámbricas representadas por el Granito Cananea (Valentine, 1936), fechadas por U-Pb en zircones en  $1440 \pm 15$  Ma (Anderson y Silver, 1973). Sobre este basamento se ubica en discordancia una secuencia de rocas sedimentarias paleozoicas que van del Cámbrico medio al Pensilvánico, conocidas en la región como las formaciones Cuarcita Bolsa, Caliza Abrigo, Caliza Martín, Caliza Escabrosa y Formación Horquilla. Sobre los conjuntos anteriores sobreyacen en discordancia series de rocas volcánicas y volcanosedimentarias del Triásico-Jurásico y Jurásico llamadas formaciones Elenita y Henrietta (riolitas, traquitas, tobas y grauvacas) y Sienita El Torre. Posteriormente, durante el Cretácico Superior se depositó la Formación Mariquita (andesita basáltica porfídica) y la Formación Mesa (traquiandesitas, traquidacitas, andesitas, tobas andesíticas, aglomerados, lahares, tobas y flujos piroclásticos riolíticos). Todas las formaciones han sido definidas en el distrito por Valentine

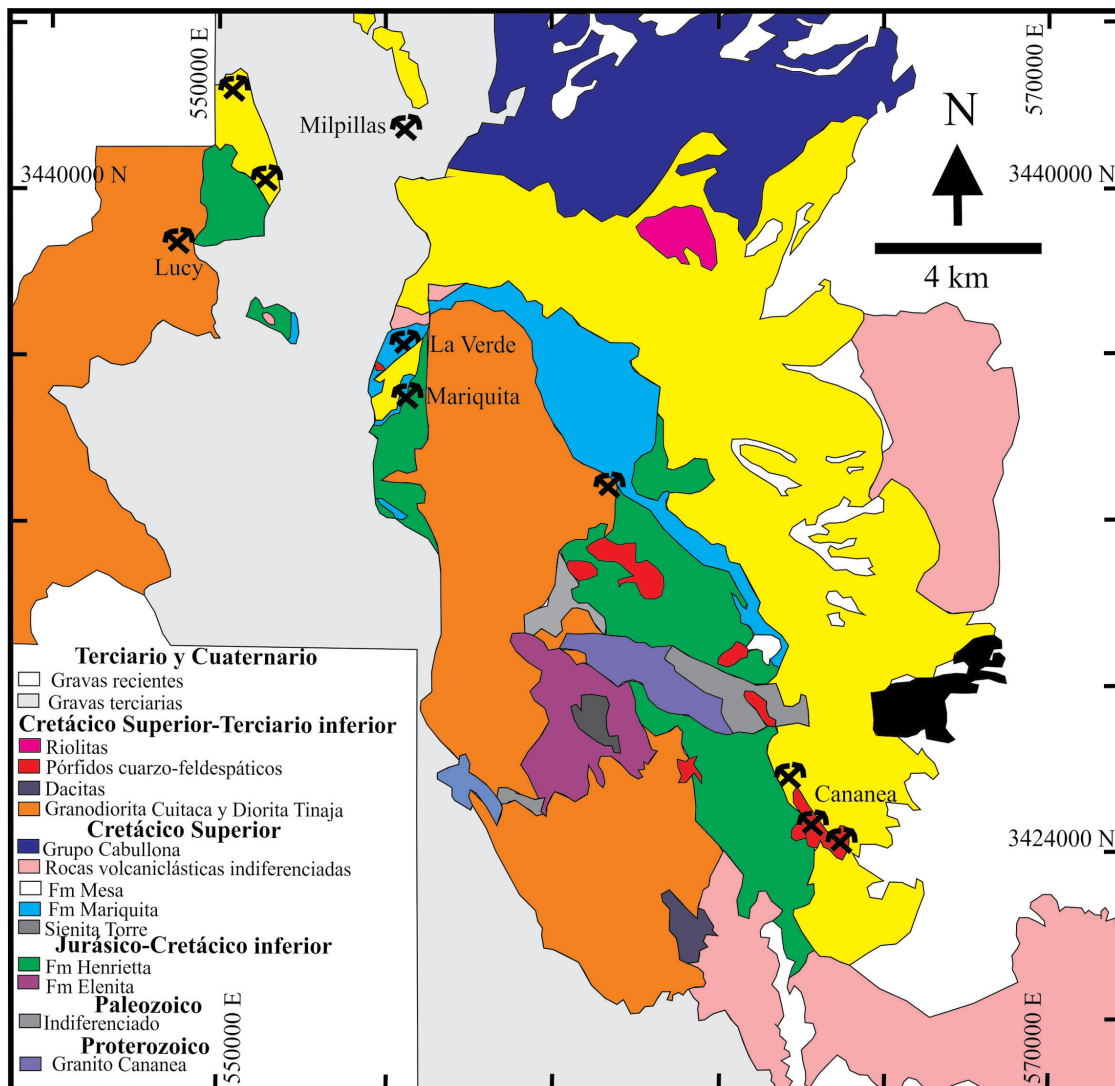


Figura 1. Localización de la zona de estudio y mapa geológico simplificado del Distrito de Cananea, modificado de Noguez-Alcántara *et al.* (2007).

(1936) y son correlacionables con rocas del sur de Arizona (Wodzicki, 1995). Todas las rocas anteriores son cortadas por un batolito granitoide conocido como Granodiorita Cuitaca, fechado por Anderson y Silver (1977) en  $64 \pm 3$  Ma (U-Pb en zircones). La composición de la Granodiorita Cuitaca varía de monzonita a granodiorita y granito.

## ALTERACIÓN HIDROTHERMAL Y MINERALIZACIÓN

El tajo Lucy tiene una forma semicircular de aproximadamente 250 por 300 m y cerca de 80 m de profundidad. No obstante que en el área de Lucy afloran las formaciones Henrietta y La Mesa, todo el tajo y la mineralización se desarrolló en la Granodiorita Cuitaca. En el tajo, esta roca presenta una textura granular hipidiomórfica y en lámina delgada se compone de cuarzo (~20%), feldespatos potásico (25%), plagioclasa (40%), y existe además la presencia de hornblenda y biotita cloritizada. La cartografía de detalle en este tajo (Figura 2) y observaciones sobre barrenos de diamante a profundidad muestran que la mineralización se encuentra concentrada dentro de una zona en el centro del tajo, con una forma ligeramente ovalada en planta y sin raíz. En esta parte, la textura de la roca es granular fina, con huecos irregulares rellenos con cuarzo, turmalina, molibdenita y calcopirita. Es importante señalar que en Lucy no se observa la presencia de ningún pórfido y la mineralización está más asociada a zonas enriquecidas dentro de la misma granodiorita Cuitaca (Figura 2). El enriquecimiento supergénico es insignificante y la mineralización principal es de sulfuros hipogénicos, los cuales contienen en promedio 0.8% Cu y 0.1% Mo. La mineralización se asocia a una intensa alteración de cuarzo-sericita, con parches irregulares y diseminados de feldespatos potásico, lo cual sugiere una alteración filica sobrepuesta a una alteración potásica. Es común en este tajo la presencia de fracturas casi horizontales, las cuales parecerían ser respuesta a esfuerzos tangenciales o de relajamiento durante la intrusión de la granodiorita, como las existentes en cúpulas intrusivas. Este tipo de estructuras se encuentran rellenas con cuarzo y feldespatos potásico tardío con molibdenita y calcopirita.

Antes de la explotación, el cuerpo de Lucy se manifestó en superficie como zonas irregulares formadas de vetillas de cuarzo, sericita y sulfuros, con fuerte presencia de turmalina y acompañados con óxidos de hierro, variando lateralmente a roca más fresca, sólo con cloritización de los minerales ferromagnesianos. Hacia el sur de Lucy, dentro de la misma granodiorita Cuitaca, se encuentra el área El Colorado, con vetillas de cuarzo, sericita y óxidos de hierro formando un "stockwork", en partes con cuarzo de aspecto pegmatítico; esta área fue explorada y barrenada sin resultados favorables.

En María, la mineralización se relaciona espacial y temporalmente con pórfidos hipabisales, como se observa

igualmente en Cananea, Mariquita, La Verde y Milpillillas (Noguez-Alcántara *et al.*, 2007). En los sistemas de pórfidos cupríferos existe una estrecha relación entre la edad de la mineralización y la edad de los pórfidos. En el yacimiento de María la totalidad de la mineralización se encuentra en la Granodiorita Cuitaca; otros yacimientos donde también existe mineralización importante en ésta son el Tajo Mariquita, La Verde y en las partes profundas del área el Guajolote en Cananea, donde ha sido alcanzada con barrenos profundos.

Una característica común en estas mineralizaciones es la importancia en las concentraciones de Mo en las zonas de la Granodiorita Cuitaca (GC). Las edades en el distrito provienen de diferentes métodos y muy pocas fuentes (Anderson y Silver, 1973, 1977; Damon *et al.*, 1983; Wodzicki, 1995; Barra *et al.*, 2005; Valencia *et al.*, 2006). Durante mucho tiempo, la única edad conocida para la Granodiorita Cuitaca fue  $64 \pm 3$  Ma (Anderson y Silver, 1977). La Formación Mesa fue fechada en 69 Ma ( $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  en biotita) por Wodzicki (1995), lo cual marca el límite inferior en Cananea para la intrusión de la GC a la Formación Mesa. En Milpillillas, varios fechamientos en el pórfido (U-Pb en zircones) y en molibdenita (Re-Os) han arrojado edades idénticas de 63-64 Ma (Valencia *et al.*, 2006), que se interpretan como el límite superior en edad para la GC, que es intrusiva por un pórfido en este lugar. Datos cronológicos recientes obtenidos en zircones de la GC y en la molibdenita de Lucy arrojan edades alrededor de 67-68 Ma (Valencia *et al.*, 2006), lo cual es congruente con las fechas mencionadas, pero indicarían que la mineralización de Lucy es la más antigua conocida hasta ahora en el Distrito Cananea, desarrollada además al interior de un cuerpo batolítico y sin presencia de un pórfido expuesto.

## METODOLOGÍA ANALÍTICA

Las inclusiones fluidas son los únicos testigos directos de los fluidos que han circulado e interactuado con la corteza, pero su interpretación es posible siempre y cuando se hayan comportado como un sistema cerrado desde su atrapamiento, sin que su volumen y/o su composición hayan sufrido cambios con el tiempo (Roedder 1984, González-Partida *et al.*, 2008, Camprubí, 2010). En Lucy y María, estas premisas fueron consideradas en el estudio de inclusiones fluidas primarias en cuarzo de origen hidrotermal, y secundarias en fenocristales de cuarzo de las rocas encajonantes graníticas. La localización del muestreo se presenta en los cortes geológicos de la Figura 2.

El análisis petrográfico de inclusiones fluidas es requerido antes de las observaciones microtermométricas, y para el presente trabajo se siguieron las indicaciones al respecto de Goldstein y Reynolds (1994). El análisis microtermométrico se realizó en un microscopio petrográfico de luz transmitida al que se le ha acoplado una platina térmica Linkam MDS 600, con un intervalo térmico entre  $-190^{\circ}$  y

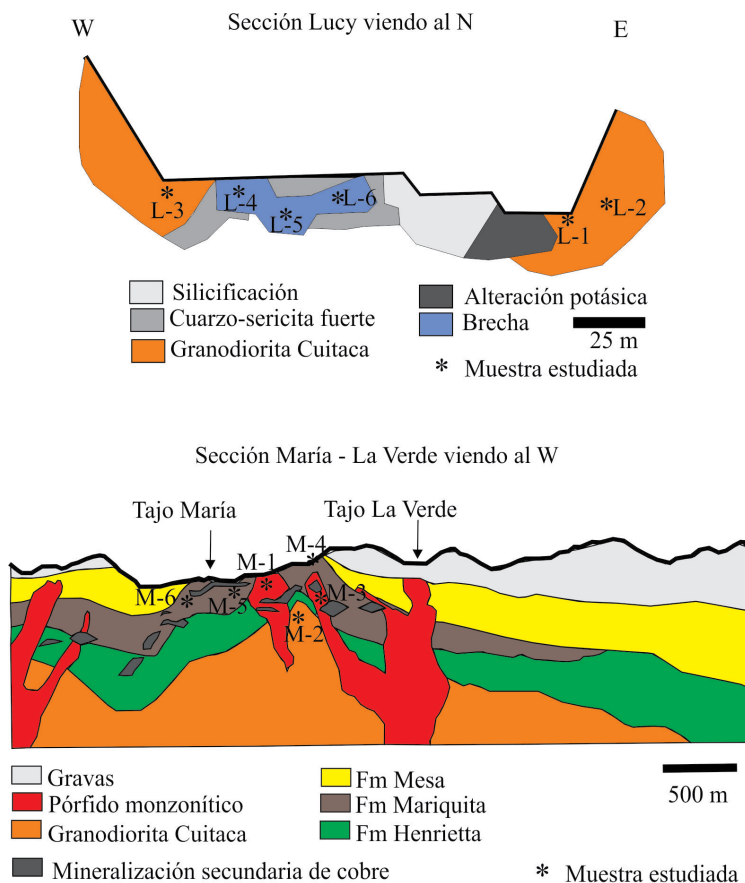


Figura 2. Cortes esquemáticos de las minas Lucy y María, los cuales muestran la localización del muestreo referido en la Tabla 1. Modificado de Aponte-Barrera (2009).

800 °C. La salinidad se calculó a partir de la temperatura de fusión de hielo o de solubilización de halita, según sea el caso, para el sistema  $H_2O-NaCl$  (Bodnar, 1993). A partir de los datos teóricos de Sourirajan y Kennedy (1962), Haas (1971), Bischoff y Kenneth (1989) fueron construidos los diagramas de las Figuras 6 y 7.

En María, los cristales de cuarzo del protolito portador de la mineralización presentan inclusiones fluidas subsaturadas a L+V y saturadas a L+V+S<sub>1-4</sub> coexistiendo en las mismas asociaciones de inclusiones fluidas (AIF), por lo que se interpreta que el cuarzo tardimagmático se formó durante un proceso de ebullición debido muy posiblemente a un emplazamiento rápido del intrusivo porfídico mineralizante dentro de la corteza. En Lucy, tanto en los fenocristales de cuarzo de la roca encajonante como en la ganga de cuarzo hidrotermal, es igualmente común observar en las mismas asociaciones de inclusiones fluidas inclusiones a vapor (V) dominante, inclusiones de líquido+vapor (L+V) e inclusiones multisólidas (S<sub>1-4</sub>+L+V).

Muestras selectas previamente analizadas por petrografía y microtermometría fueron estudiadas en la microsonda Raman del CREGU en la Universidad Henri Poincaré de Nancy I, Francia. Esta sonda es del tipo LabRam Dilor (Dubessy *et al.*, 1988) con filtro Notch, y tiene un láser de

argón tipo Spectraphysics 2020 a 514.5 nm, 40 mW, y un detector CCD a -30 °C. La resolución espectral es próxima a 2  $cm^{-1}$ . La calibración está basada en la relación areal de la 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).

## RESULTADOS

### Microtermometría

Tanto en María como en Lucy, los fenocristales de cuarzo de los granitoides encajonantes presentan inclusiones fluidas del tipo L+V con temperaturas eutécticas (Te) que varían entre -34 ° y -36 °C, lo que sugiere que los fluidos pertenecían al sistema  $H_2O-NaCl-MgCl_2$  y/o  $H_2O-FeCl_2$ . La presencia de KCl (Te = -10.6 °C), característica de muchos pórfidos de cobre, no ha sido detectado en María como hidrato o fase sólida. En las salmueras subsaturadas de muestras de María, las temperaturas de fusión finales de hielo variaron entre -10 ° y -16.7 °C, lo que corresponde a un intervalo de salinidades entre 13.9 y 19.9 % en peso NaCl equiv. Las temperaturas de homogeneización de estos

Tabla 1. Resultados del análisis microtermométrico de inclusiones fluidas en los yacimientos de cobre de Lucy y María, Sonora, México.

Distrito/mina	Mineral/clave En la figura 2	Th °C		T <sub>f</sub> °C/T <sub>NaCl</sub> °C		T <sub>f</sub> °C/T <sub>NaCl</sub> °C		Intervalo de Salinidad		CO <sub>2</sub> % Mol	CH <sub>4</sub> % Mol	N <sub>2</sub> % Mol	H <sub>2</sub> S % Mol	N <sub>2</sub> % Mol	Observaciones (n)
		Intervalo	Promedio	Intervalo	Promedio	Intervalo	Promedio	% en Peso Eq. NaCl	% Mol						
Lucy	Qz/Magma /L-1	250-260	257	550-481	505	55-63									20
Lucy	Qz/Magma /L-2	260-565	350	525-540	530	58-61									25
Lucy	Qz/Magma /L-3	240-565	400	-22 a -25	-23	23-26									30
Lucy	Qz/Mena /L-4	337-500	420	300-550	525	37-63									23
Lucy	Qz/Mena /L-5	330-389	340	-15 a -17	-16	19-20									40
Lucy	Qz/Mena /L-6	326-331	330	-15 a -16	-15.7	19-19.5									50
María	Qz/Magma/M-1	299-408	380	180-380	340	30-42		0.5	81				1	17.5	18
María	Qz/Magma/M-2	310-405	390	316-352	345	38-41			100						26
María	Qz/Magma/M-3	390-510	450	-11 a -17	-15	15-20									35
María	Qz/Mena/M-4	260-361	345	250-350	300	33-40									25
María	Qz/Mena/M-5	180-290	200	-11 a -12	-11.8	15-16									20
María	Qz/Mena/M-6	172-181	175	-11 a -11.5	-11.2	15-15.5			92	8			2.6	1	34
CARIDAD	Qz/Mena/C-5								96	0.4					Ccp, He, Ru
CANANEA	Qz/Mena/4A								100						He
CANANEA	Qz/Mena/5A								80					20	Ccp, He
CANANEA	Qz/Mena/6A								81					19	Ccp

fluidos variaron entre Th = 408 ° y 510 °C. Las inclusiones fluidas del tipo S<sub>1-4</sub>+L+V en fenocristales magmáticos de cuarzo presentan sistemáticamente la homogeneización de la fase vapor a líquido en primer lugar, en un intervalo de 250 ° a 400 °C y, con posterioridad, luego la solubilización de los cristales hijos de halita, en un intervalo entre 180° y 365 °C, lo que corresponde a salinidades entre 30 y 42 % en peso NaCl equiv. En el cuarzo hidrotermal, las temperaturas de fusión finales de hielo variaron entre -11.5° y -12.0 °C, lo que equivale a salinidades entre 15.5 y 15.9 % en peso NaCl equiv. Las inclusiones saturadas en NaCl presentan temperaturas de homogeneización a líquido y las temperaturas de solubilización de los cristales hijos de halita prácticamente idénticas, en los intervalos de 260° a 360 °C y 260° a 350 °C, respectivamente, lo que corresponde a salinidades de 33 a 40 % en peso NaCl equiv. Los resultados por cada muestra se presentan en la Tabla 1.

En Lucy, las temperaturas de fusión de hielo finales en inclusiones tipo L+V variaron entre -25° y -22 °C, lo que corresponde a un intervalo de salinidades entre 26 y 23 % en peso NaCl equiv. Las temperaturas de homogeneización de estas inclusiones variaron entre 550° y 240 °C. Las inclusiones fluidas del tipo S<sub>1-4</sub>+L+V en cuarzo magmático presentan sistemáticamente primero la homogeneización de los fluidos a líquido en un intervalo de entre 260° y 265 °C, y luego la solubilización de los cristales hijos de halita, en un intervalo de entre 520° y 550 °C, lo que corresponde a salinidades entre 55 y 63 % en peso NaCl equiv. Asimismo, el cuarzo hidrotermal relacionado a la mena presenta los mismos tipos de inclusiones fluidas (L+V y S<sub>1-4</sub>+L+V). Las inclusiones subsaturadas en NaCl presentan temperaturas eutécticas entre -34° y -36 °C y temperaturas de fusión finales de hielo entre -16.8° y -15.7 °C (con una media y moda centrada en -15.5 °C), lo que corresponde a salinidades entre 20 y 19.2 % en peso NaCl equiv. (con una media y moda de 19 % en peso NaCl equiv.). Las inclusiones saturadas en NaCl presentan primero la homogeneización de los fluidos a líquido, y luego la disolución de los cristales hijos de halita en intervalos de 327° a 500 °C y 239° a 560 °C, respectivamente, con salinidades de 34 a 63.5 % en peso NaCl equiv.

### Microespectroscopía Raman

En María, las inclusiones fluidas del tipo L+V analizadas a la microsonda Raman (Tabla 1) en fenocristales

Tabla 1. Clave: Qz = Cuarzo, Th °C = Temperatura de homogeneización, T<sub>f</sub> °C = temperatura de fusión del último cristal de hielo, T<sub>NaCl</sub> = temperatura de solubilización de la halita, n = número de inclusiones fluidas analizadas, Ccp= calcopirita, He = hematita, Ru =rutilo, C-5 = cuarzo de mena de la mina la Caridad, 4A, 5A y 6A = cuarzoes de mena de la mina Cananea. Las fracciones molares de los gases medidos en la sonda RAMAN, son de carácter orientativo ya que no fueron medidos de manera exhaustiva y representan entre ellos un 100% relativo, pues su volumen total con respecto a la masa del fluido atrapado dentro de las inclusiones fluidas representa menos del 1 %.



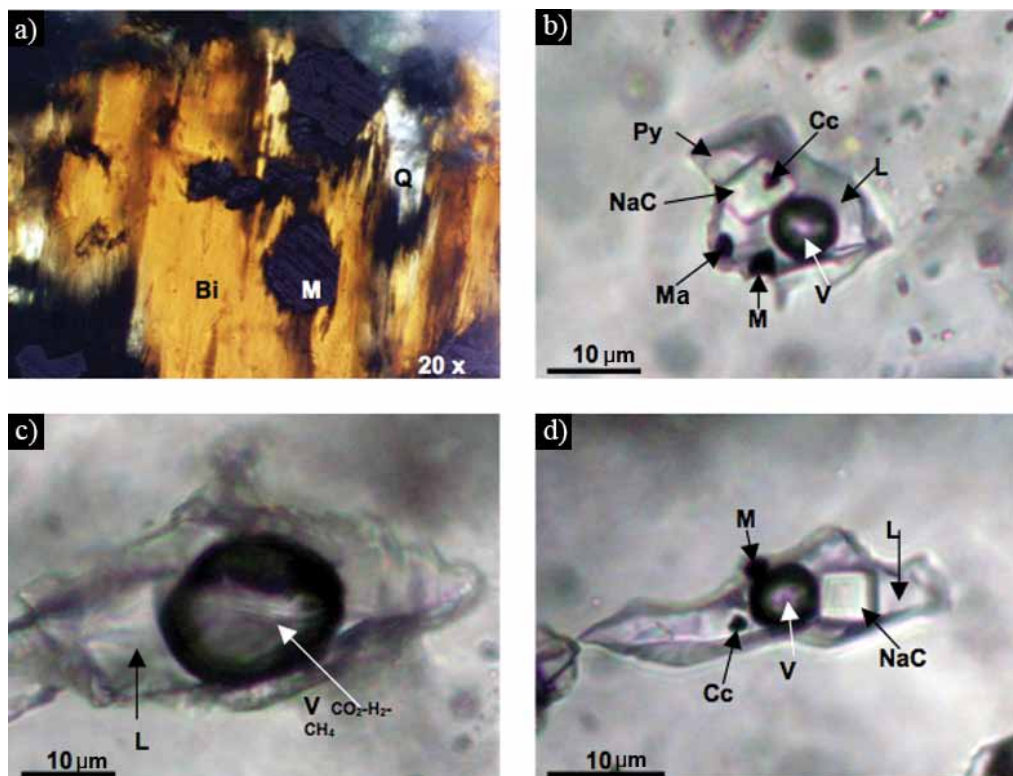


Figura 3. Fotomicrografías que muestran la disposición y morfología de las inclusiones fluidas multisólidas en cristales de cuarzo del intrusivo encajonante (a, b y c) y cuarzo hidrotermal (d) en el pórfido de cobre-molibdeno de María. Los sólidos y gases fueron analizados mediante microespectroscopía Raman. Clave: L = líquido, V = vapor, Q = cuarzo, Bi = biotita, Ma = magnetita, Py = pirosmalita, Cc = calcopirita, NaC = halita, M = molibdenita. La fase vapor en (c) corresponde a una mezcla de  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ .

de cuarzo del protolito contienen en la fase vapor una mezcla vapor de agua+gases del tipo:  $\text{CO}_2$  (81% mol),  $\text{CH}_4$  (0.5% mol),  $\text{H}_2\text{S}$  (1 % mol) y  $\text{H}_2$  (17.5 % mol) [%relativo entre los gases y no mayor al 1% del volumen total de la fase vapor de agua], y los sólidos detectados en las inclusiones fluidas del tipo  $\text{S}_{1-4} + \text{L} + \text{V}$  corresponden a cristales hijos de halita, magnetita, calcopirita y pirosmalita  $[(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_8\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH}, \text{Cl})_{10}]$  (Figura 3). La ocurrencia común de minerales metálicos en las inclusiones fluidas de los pórfidos de cobre se ha tomado como una evidencia del origen magmático de los fluidos mineralizantes (Bodnar *et al.*, 1989). En el cuarzo de mena las inclusiones fluidas son igualmente de los tipos  $\text{L} + \text{V}$  y  $\text{S}_{1-4} + \text{L} + \text{V}$ , solo que, en este caso, la fase vapor está constituida por una mezcla de vapor de agua+gases del tipo:  $\text{CO}_2$  (92% mol) y  $\text{CH}_4$  (8% mol). En ambos casos los porcentajes de los gases son relativos con respecto a otros compuestos que están presentes en las inclusiones fluidas como vapor de agua y salmuera líquida, su abundancia con respecto al volumen total de la inclusión no permiten formar clatratos, ni segregarse como una fase individual.

En Lucy, la mineralogía de los cristales hijos en inclusiones fluidas (Figura 4) consiste en halita, hematita, molibdenita y pirosmalita-(Fe)  $[(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_8\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH}, \text{Cl})_{10}]$

y no se detectaron contenidos apreciables en gases, salvo vapor de agua.

## INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN

En la Figura 5 se presenta la relación entre las temperaturas de homogeneización y de solubilización de halita para las inclusiones fluidas saturadas en NaCl (tipo  $\text{S}_{1-4} + \text{L} + \text{V}$ ). Las inclusiones cuyos datos se alinean a lo largo de la bisectriz fueron atrapadas a diferentes tiempos y presiones presumiblemente en un fluido en ebullición; la coexistencia de estas inclusiones con otras de tipo  $\text{L} + \text{V}$ , con contenidos de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2$ , pone igualmente de manifiesto este fenómeno. Para que las diversas fases estén en equilibrio se requiere que las inclusiones de vapor dominante estén ausentes (Bodnar 1994) lo que, efectivamente, sucede en Lucy y María: La mayoría de los datos microtermométricos en los dos yacimientos se alinean sobre la curva de saturación de NaCl (Figura 6), en un proceso de enfriamiento con pérdida de presión, en donde las inclusiones tipo  $\text{L} + \text{V}$  en fenocristales del batolito en Lucy muestran temperaturas de homogeneización  $\sim 565^\circ\text{C}$ , salinidad de 26 % en peso NaCl equiv. y presión de

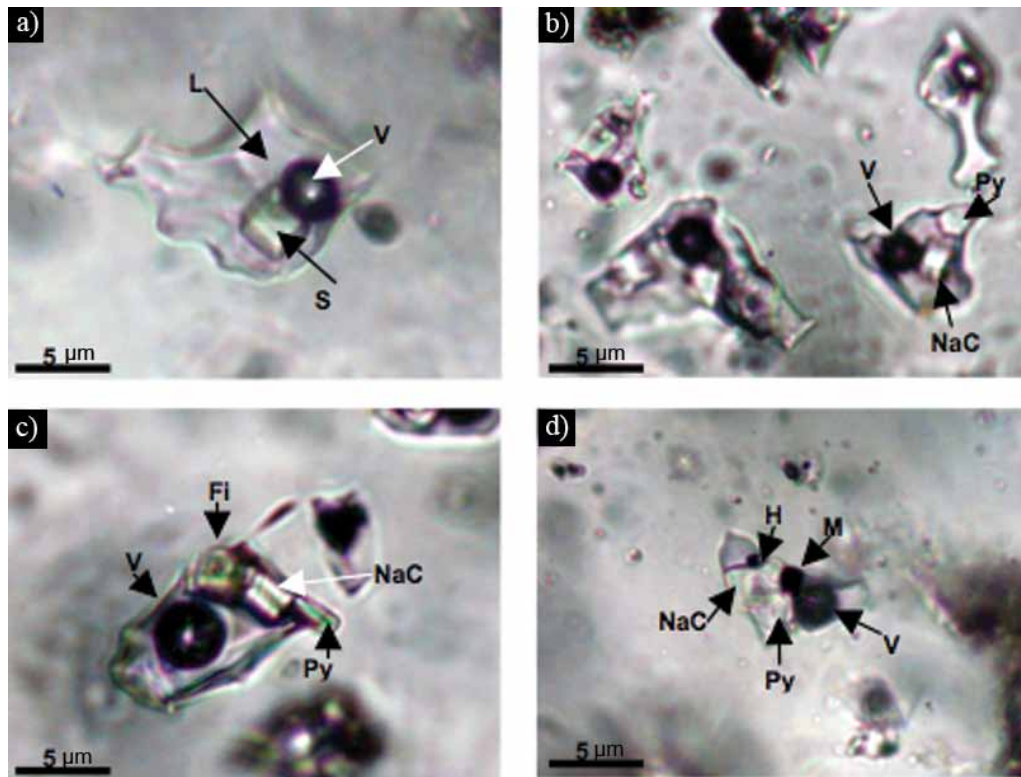


Figura 4. Fotomicrografías que muestran la disposición y morfología de las inclusiones fluidas multisólidas en cristales de cuarzo del intrusivo encajonante (a y b) y cuarzo hidrotermal (c y d) en el pórfido de cobre-molibdeno de Lucy. Los sólidos fueron analizados mediante microespectroscopía Raman. Clave: L = líquido, V = vapor, S = sólido, Py = pirosmalita-(Fe), NaC = cloruro de sodio, Fi = filosilicato, H = hematita, M = molibdenita.

760 bars. En efecto, en la Figura 6 se aprecian dos tendencias evolutivas de los fluidos mineralizantes en Lucy: (A) una decompresión con pérdida simultánea de temperatura, manifestado en la Figura 6 por tres flechas (sólidas) que agrupan los puntos de los datos de cuarzos del intrusivo y cuarzos hidrotermales (círculos y cuadros) y (B) una tendencia de decompresión con pérdida de temperatura y salinidad para el fluido tipo S+L+V de la mena (cuadros), lo que se interpreta como fluidos atrapados en condiciones de ebullición (con salinidades de 60-63 % en peso NaCl equiv.) a 550 °C y 540 bars. Éstos, a lo largo de su evolución en su fase final muy posiblemente se mezclaron con fluidos externos (¿aguas meteóricas?), diluyendo la salmuera hasta salinidades de ~16 % en peso NaCl equiv. a temperaturas ~250 °C y presiones <50 bars. Para María (tendencias con dos flechas discontinuas), se aprecia igualmente una progresiva pérdida de presión, además de poner en evidencia una consiguiente evolución hacia la ebullición de los fluidos con un aumento de la salinidad.

#### Termobarometría de María

En la Figura 7 se ha graficado la isocóra para el fluido con salinidad de 16.4 % en peso NaCl equiv. a 510 °C, que

corresponde a la inclusión fluida de mayor temperatura registrada antes de la ebullición, e implicaría condiciones mínimas de presión de 600 bars. El primer registro de ebullición es de fluidos de 42 % en peso NaCl equiv. a 360 °C y 128 bars; el campo delimitado por los puntos B'-C'-D' en la Figura 7 se encuentra entre salinidades de 42 a 30 % en peso NaCl equiv., con homogeneización final de la solubilización de la halita.

La secuencia de temperatura de homogeneización, y posterior solubilización de halita a temperaturas relativamente elevadas, como se observa en Lucy y María, ha sido observada en muchos otros pórfidos de cobre (Eastoe, 1978; Bodnar y Beane, 1980; Reynolds y Beane, 1985; Hezarkhani y Williams-Jones, 1998; Franchini *et al.*, 2000; Richards, 2003; Cunningham *et al.*, 2004; Seedorff y Einaudi, 2004), y se interpreta como característica de salmueras relacionada con fluidos magmáticos (Cline y Bodnar, 1994). En la trayectoria D'-E' se registran temperaturas de homogeneización entre 290° y 172 °C de un fluido de 15 % en peso NaCl equiv., lo que denota una dilución final en el sistema hidrotermal mineralizante del yacimiento de María, muy posiblemente debido a la introducción tardía de fluidos externos a la salmuera inicial. En los pórfidos de cobre del suroeste de los Estados Unidos se ha determinado una clara asociación entre fluidos de origen magmático con mezcla



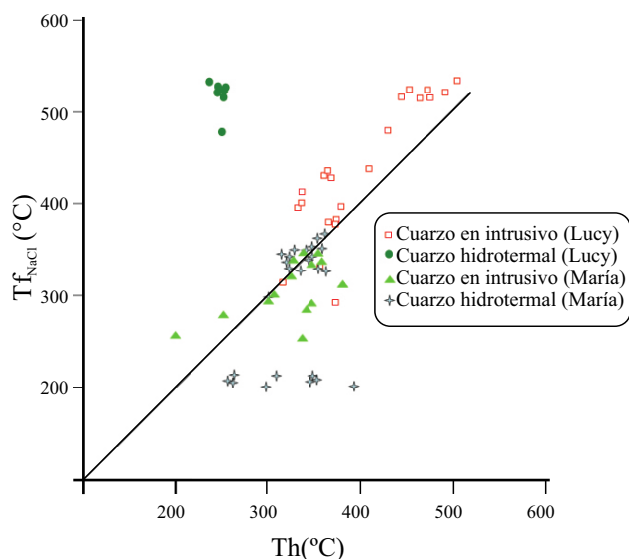


Figura 5. Diagrama que muestra la relación de la temperatura de homogeneización y la temperatura de solubilización de la halita en fluidos saturados, obtenidas a partir del estudio microtermométrico de inclusiones fluidas en los pórfidos de cobre-molibdeno de Lucy y María.

de aguas meteóricas con características similares a María y Lucy (Beane, 1983). En efecto, la mayoría de las menas de los pórfidos de cobre del SW de los Estados Unidos (Beane, 1983) están claramente relacionados a fluidos que se encuentran entre la transición magmáticos-meteóricos y temperaturas del orden de  $\pm 400$  °C, lo que pudiera ser el caso de María y Lucy. Otros pórfidos de cobre en otras partes del mundo presentan una evolución análoga (e.g., Seedorff y Einaudi, 2004). Las condiciones iniciales de atrapamiento de las inclusiones son difíciles de precisar, ya que sería el punto en el cual se cruzarían las isocoras de la salmuera inicial (16.4 % en peso NaCl equiv., 510 °C, 590 bars) y la isocora del fluido inmisible constituido por  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ , por lo que los datos señalados en el punto A' de la Figura 7 representan las condiciones mínimas de atrapamiento.

### Termobarometría de Lucy

En el cuerpo de Lucy, los cristales de cuarzo del intrusivo mineralizante presentan inclusiones fluidas del tipo L+V y S+L+V, el fluido inicial representado por el punto A (Figura 7) evoluciona a lo largo de su isocora (26 % en peso NaCl equiv.) hacia el punto B de forma adiabática, hasta el inicio de la ebullición. El área enmarcada entre los puntos B-C-D representa el conjunto de inclusiones fluidas del tipo S+L+V en donde la homogeneización final se produce por la disolución de la halita, con salinidades del 30 al 63 % en peso NaCl equiv. Finalmente, la trayectoria D-E representa las inclusiones fluidas correspondientes a etapas tardías del sistema mineralizante, con salmueras diluidas y de

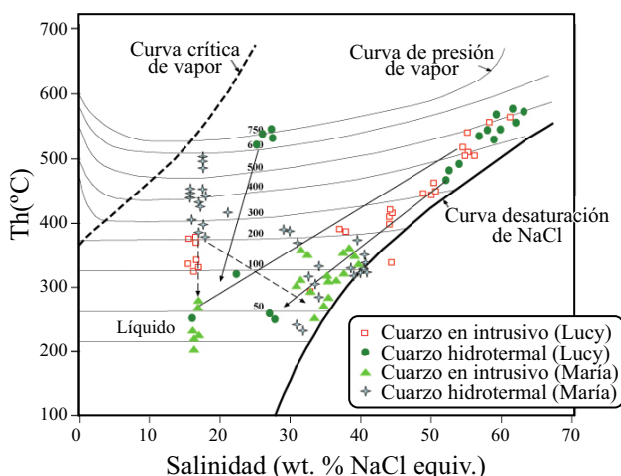


Figura 6. Diagrama que muestra la temperatura de homogeneización en función de la salinidad (modificado de Hezarkhani y Williams-Jones, 1998), con los resultados obtenidos de los yacimientos Lucy y María representados en él. Se muestra la evolución de los fluidos en el plano temperatura de homogeneización-salinidad, e incluye la curva crítica del vapor y la curva de saturación de NaCl, así como las curvas de presión de vapor calculadas por Chou (1987) a partir de los datos termodinámicos de Sourirajan y Kennedy (1962), Haas (1971) y Bischoff y Kenneth (1989). Las tres flechas continuas muestran la tendencia de evolución de Lucy y las dos discontinuas la de María.

más baja presión y temperatura. De acuerdo con la presión inicial del fluido en inclusiones tipo L+V, el encajonante intrusivo en Lucy se emplazó a una profundidad de 3 km. Algunos autores han sugerido que las inclusiones fluidas del tipo  $S_{1-4} + L + V$ , con temperaturas de homogeneización menores a las de solubilización de halita, son debidas a modificaciones en la salmuera después de su atrapamiento (Audétat y Günther 1999) ya que las inclusiones, según estos autores, cuanto más salinas mayor es su presión. En Lucy, las inclusiones con mayor temperatura y presión son las del tipo L+V, mientras que las del tipo  $S_{1-4} + L + V$  manifiestan una presión decreciente, como se puede apreciar en la Figura 7. Por otro lado, la existencia tanto en cuarzo magmático como hidrotermal de inclusiones del tipo L+V y  $S_{1-4} + L + V$  indica una relación genética común de origen magmático, y la presencia de hematita y molibdenita en las inclusiones sugiere que se trata de salmueras mineralizantes con un cierto grado de oxidación tardi-magmática, donde la ebullición se da por el rápido proceso de emplazamiento del intrusivo portador de las salmueras.

### Nivel cortical de emplazamiento de los intrusivos (Figura 8)

Un aspecto singular en la mineralización de Lucy es su relación espacial y temporal a un cuerpo batolítico (la Granodiorita Cuitaca) más que a un pórfido hipabisal. Como anteriormente se ha expuesto, la edad de mineralización del yacimiento es similar a la de la Granodiorita Cuitaca,

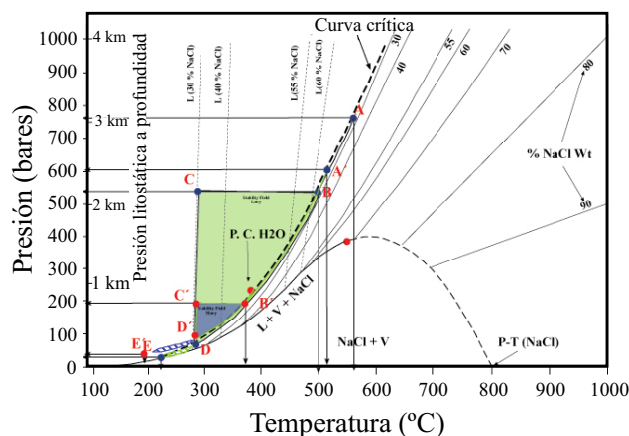


Figura 7. Diagrama que muestra la relación de la temperatura de homogeneización y la presión (modificado de Hezarkhani y Williams-Jones, 1998), junto con los resultados obtenidos en los yacimientos Lucy y María. Los puntos en rojo y las zonas coloreadas se discuten en el texto. Las letras A-B-C-D-E (y zona verde) corresponden al campo evolutivo de Lucy, y las letras A'-B'-C'-D'-E' (y zona azul) corresponden a María.

al igual que ocurre en otros sistemas de la región entre mineralización e intrusiones asociadas (Valencia *et al.*, 2006). En este caso, el origen magmático de los fluidos mineralizantes es fuertemente apoyado por la similitud entre fluidos mineralizantes y fluidos en fenocristales de cuarzo de la granodiorita. Los datos de presión de atrapamiento de las inclusiones en el cuarzo indican presiones litostáticas equivalentes a una profundidad de emplazamiento de ~3 km, la cual es mayor a la de los pórfidos cupríferos convencionales (~1.5 km), pero es congruente con los niveles mínimos de intrusión de un batolito de composición granitoide en equilibrio con biotita y hornblenda. Sin embargo, la mineralización más precoz en Lucy, representada por cuerpos pegmatíticos en aparentes estructuras de relajamiento, indica que la mineralización se depositó en desequilibrio con la roca encajonante, muy probablemente en el momento en que el levantamiento tectónico, provocado por el emplazamiento de la Granodiorita Cuitaca, provocó una fuerte descompresión y la consecuente ebullición retrógrada a la que se asocia la mineralización metálica y la alteración hidrotermal. Por lo tanto, la presión equivalente a 3 km de columna litostática (ver Figura 8) debe entenderse como presión de atrapamiento de los fluidos y como una presión mínima de emplazamiento de la Granodiorita Cuitaca. El fenómeno de levantamiento y mineralización debió ser muy rápido si consideramos la similitud de edades entre zircones y molibdenita en Lucy (Valencia *et al.*, 2006). Algo que resulta evidente es que las características de mineralización y tectónicas en los depósitos existentes en el llamado graben de Cuitaca (La Mariquita-La Verde, Milpillillas y Lucy) indican que Lucy corresponde a las raíces más profundas de estos sistemas y que, por lo tanto, se trata en realidad de un semigraben con rotación del bloque sobre la gran falla que limita el mismo bloque al Este (ver Figura 1).

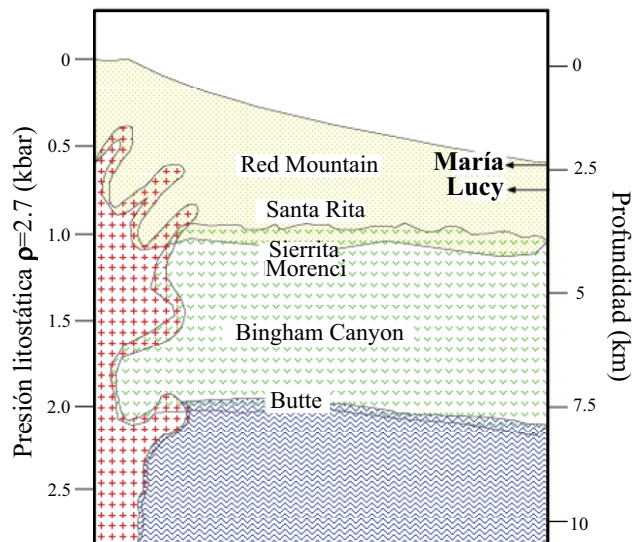


Figura 8. Esquema que muestra las profundidades de emplazamiento estimadas en algunos pórfidos de cobre del suroeste de los E.U.A. (tomado de Burnhan, 1979), incluyendo los estimados para los yacimientos Lucy y María. La posición de los yacimientos en la figura corresponde a su profundidad de emplazamiento.

## CONCLUSIONES

Los datos reportados en el presente trabajo permiten extraer las siguientes conclusiones:

Las mineralizaciones se relacionan espacial, temporal y genéticamente a un cuerpo batolítico (Granodiorita Cuitaca), y el caso de Lucy constituye el evento metalogénico más antiguo en el Distrito Cananea.

## Depósito de Lucy

Los fluidos mineralizantes indican condiciones de atrapamiento a temperaturas mínimas de 565 °C, presiones de 760 bars (~3 km de profundidad) y salinidades de 26 % en peso NaCl equiv.

Dichos fluidos experimentaron ebullición debido a una descompresión a temperaturas de ~550 °C y presiones de ~540 bars, y con salinidades de hasta 60-63 % en peso NaCl equiv. Los fluidos continuaron enfriándose por descompresión y probable dilución por parte de aguas meteóricas hasta temperaturas de hasta ~250 °C, presiones de hasta ~50 bars, alcanzando salinidades de ~16 % en peso NaCl equiv.

Este yacimiento representa las raíces más profundas de las mineralizaciones de tipo pórfido cuprífero-molibdenífero en la región, y permite apoyar la hipótesis de la existencia del semigraben de Cuitaca con rotación al Este y levantamiento al Oeste, en donde se exponen las partes más profundas de las mineralizaciones.

## Depósito de María

La fase gaseosa (que representa menos del 1% de la masa total de fluido en el reservorio) está constituida por una mezcla (% relativo entre los gases) de CO<sub>2</sub> (81 % mol), CH<sub>4</sub> (0.5 % mol), H<sub>2</sub>S (1 % mol) y H<sub>2</sub> (17.5 % mol), y los sólidos detectados en las inclusiones fluidas del tipo S<sub>1-4</sub>+L+V corresponden a halita, magnetita, calcopirita y pirosmalita. Las inclusiones del tipo L+V presentan salinidades entre 13.9 y 19.9 % en peso NaCl equiv., las temperaturas de homogeneización de estos fluidos variaron entre 408° y 510 °C, y con condiciones mínimas de presión de 590 bars.

La mineralización se produjo por una drástica caída de presión (hasta 130 bars) y dilución tardía de los fluidos mineralizantes, posiblemente debido a la interacción y mezcla de las aguas magmáticas emergentes con aguas de origen meteórico.

## AGRADECIMIENTOS

El presente estudio fue parcialmente apoyado por los proyectos PAPIIT IN101113-3 y CONACYT 58825. Agradecemos la colaboración de J. Pironon, quien apoyó en la parte analítica de la microsonda Raman en la Universidad de Nancy I, Francia. Igualmente agradecemos las observaciones hechas por los revisores de este trabajo.

## REFERENCIAS

- Anderson, T.H., Silver, L.T., 1973, The Cananea Granite - implications of its Precambrian age: Geological Society of America, Abstracts with Programs, 5, 534.
- Anderson, T.H., Silver, L.T., 1977, U-Pb isotope ages of granitic plutons near Cananea, Sonora: Economic Geology, 72, 827-836.
- Aponte-Barrera, M., 2009, Geología y mineralización del yacimiento Mariquita, Distrito de Cananea, en Clark, K.F., Salas-Pizá, G., Cubillas-Estrada, R. (eds.), Geología Económica de México, Segunda Edición: Servicio Geológico Mexicano - AIMMG, 852-856.
- Audétat, A., Günther, D. 1999, Mobility and H<sub>2</sub>O loss from inclusions in natural quartz crystals: Contributions to Mineralogy and Petrology, 137, 1-14.
- Barra, F., Valencia, V.A., Ochoa-Landín, L., Chesley, J.T., Zürcher, L., 2005, Laramide porphyry Cu-Mo mineralization in northern Mexico: Age constraints from Re-Os geochronology in molybdenites: Economic Geology, 100, 1605-1616.
- Beane, R.E., 1983, The magmatic-meteoritic transition: Geothermal Resources Council, Special Report, 13, 245-253.
- Bischoff, J.L., Kenneth, S.P., 1989, Liquid-vapor relations for the system NaCl-H<sub>2</sub>O. Summary of the P-T-X surface from 300° to 500°C: American Journal of Science, 289, 217-248.
- Bodnar, R.J., 1993, Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions: Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 683-684.
- Bodnar, R.J., 1994, Synthetic fluid inclusion: XII. The system H<sub>2</sub>O-NaCl: Experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40 wt % NaCl solutions: Geochimica et Cosmochimica Acta, 58, 1053-1063.
- Bodnar, R.J., Beane, R.E., 1980, Temporal and spatial variations in hydrothermal fluid characteristics during vein filling in preore cover overlying deeply buried porphyry-copper type mineralization at Red Mountain, Arizona: Economic Geology, 75, 876-893.
- Bodnar, R.J., Sterner, S.M., Hall, D.L., 1989, SALTY: A FORTRAN program to calculate compositions of fluid inclusions in the system NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O: Computers & Geosciences, 15, 19-41.
- Burnhan, C.W., 1979, Magmas and hydrothermal fluids, en Barnes, H.L. (ed.), Geochemistry of hydrothermal ore deposits: New York, John Wiley and Sons, 2<sup>nd</sup> ed., 71-136.
- Camprubi, A., 2009, Major metallogenic provinces and epochs of Mexico: SGA News, 25, 1-20.
- Camprubi, A., 2010, Criterios para la exploración minera mediante microtermometría de inclusiones fluidas: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62, 25-42.
- Cline, J.S., Bodnar, R.J., 1994, Direct evolution of brine from a crystallizing silicic melt at the Questa, New Mexico molybdenum deposit: Economic Geology, 89, 1778-1802.
- Chou, I.M., 1987, Phase relations in the system NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O: III. Solubilities of halite in vapor-saturated liquids above 445°C and redetermination of phase equilibrium properties in the system NaCl-H<sub>2</sub>O to 1000°C and 1550 bars: Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 1965-1975.
- Cunningham, C.G., Austin, G.W., Naerer, C.W., Rye, R.O., Ballantyne, G.H., Stamm, R.G., Baker, C.E., 2004, Formation of a paleothermal anomaly and disseminated gold deposits associated with the Bingham Canyon porphyry Cu-Au-Mo system, Utah: Economic Geology, 99, 789-806.
- Damon, P.E., Shafiqullah, M., Clark, K.F., 1983, Geochronology of the porphyry copper deposits and related mineralization of Mexico: Canadian Journal of Earth Sciences, 20, 1052-1071.
- Dubessy, J., Pagel, M., Bény, J.M., Christensen, H., Hickel, B., Kosztolanyi, C., Poty, B., 1988, Radiolysis evidenced by H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-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.
- Eastoe, C.J., 1978, A fluid inclusion study of the Paguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea: Economic Geology, 73, 721-748.
- Franchini, M.B., Meinert, L.D., Montenegro, T.F., 2000, Skarn related to porphyry-style mineralization at Caicayén hill, Neuquén, Argentina: composition and evolution of hydrothermal fluids: Economic Geology, 95, 1197-1213.
- Goldstein, R.H., Reynolds, T.J., 1994, Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: Tulsa, Oklahoma, EUA, SEPM Short Course, 31, 199 pp.
- González-Partida, E., Camprubi, A., Canet, C., González-Sánchez, F., 2008, Termodinámica e inmiscibilidad de fluidos aplicada en las inclusiones fluidas para entender las condiciones PVTX en la evolución de salmueras e hidrocarburos en cuencas petroleras y en yacimientos estratoligados. Parte I: temperatura, presión y composición de inclusiones fluidas: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 60, 11-22.
- Guillaume, D., Teinturier, S., Dubessy, J., Pironon, J., 2003, Calibration of the Raman analysis of methane in H<sub>2</sub>O-NaCl-CH<sub>4</sub> fluid inclusions: Chemical Geology, 194, 41-49.
- Haas, J.L., 1971, The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure: Geology, 66, 940-946.
- Hezarkhani, A., Williams-Jones, A., 1998, Controls of alteration and mineralization in the Sungun porphyry copper deposit, Iran: evidence from fluid inclusion and stable isotopes: Economic Geology, 93, 651-670.
- Noguez-Alcántara, B., Valencia-Moreno, M., Roldán-Quintana, J., Calmus T., 2007, Enriquecimiento supergénico y análisis de balance de masas en el yacimiento de pórfido cuprífero Milpillás, Distrito Cananea, Sonora, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 24, 368-388.

- Pérez-Segura, E., 1985, Carta Metalogenética de Sonora 1: 250,000; Una interpretación de la metalogenia de Sonora: Gobierno del Estado de Sonora, Publ. 7, 64 pp.
- Reynolds, T.J., Beane, R.E., 1985, Evolution of hydrothermal fluid characteristics at the Santa Rita, New Mexico, porphyry copper deposits: *Economic Geology*, 80, 1328-1347.
- Richards, J.P., 2003, Tectono-magmatic precursor for porphyry Cu-(Mo-Au) deposit formation: *Economic Geology*, 98, 1515-1533.
- Roedder, E., 1984, Fluid inclusions: *Reviews in Mineralogy*, 12, 644 pp.
- Seedorff, E., Einaudi, M., 2004, Henderson porphyry molybdenum system, Colorado: II. Decoupling of introduction and deposition of metals during geochemical evolution of hydrothermal fluids: *Economic Geology*, 99, 39-72.
- Sourirajan, S., Kennedy, G.C., 1962, The system H<sub>2</sub>O-NaCl at elevated temperatures and pressures: *American Journal of Science*, 260, 115-141.
- Simmons, S.F., Sawkins, F.J., 1983, Mineralogic and fluid inclusion studies of the Washington Cu-Mo bearing breccia pipe, Sonora, Mexico: *Economic Geology*, 78, 521-526.
- Valencia, V.A., Ruiz, J., Barra, F., Gehrels, G., Ducea, M., Tittley, S. R., Ochoa-Landín, L., 2005, U-Pb zircon and Re-Os molybdenite geochronology from La Caridad porphyry copper deposit: insights for the duration of magmatism and mineralization in the Nacozari District, Sonora, Mexico: *Mineralium Deposita*, 20, 175-191.
- Valencia, V.A., Noguez-Alcántara, B., Barra, F., Ruiz, J., Gehrels, G., Quintanar, F., Valencia-Moreno, M., 2006, Re-Os molybdenite and LA-ICPMS-MC U-Pb zircon geochronology for the Milpillas porphyry copper deposit: insights for the timing of mineralization in the Cananea District, Sonora, Mexico: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23, 44-53.
- Valencia-Moreno, M., Ochoa-Landín, L., Noguez-Alcántara, B., Ruiz, J., Pérez-Segura E., 2006, Características metalogenéticas de los depósitos de tipo pórfido cuprífero en México y su situación en el contexto mundial: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 58, 1-26.
- Valentine, W.G., 1936, *Geology of the Cananea Mountains, Sonora, Mexico*: Geological Society of America Bulletin, 4, 53-86.
- Wodzicki, W.A., 1995, The evolution of the Laramide igneous rocks and porphyry copper mineralization in the Cananea District, Sonora, Mexico: Tucson, Arizona, The University of Arizona, Ph.D. Thesis, 175 pp.

Manuscrito recibido: Agosto 11, 2010

Manuscrito corregido recibido: Mayo 14, 2012

Manuscrito aceptado: Mayo 30, 2012