

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



**COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DE AZUFRE EN SULFUROS Y DE
AZUFRE Y OXÍGENO EN ANHIDRITA MASIVA EN EL
YACIMIENTO DE Zn-Pb-Ag-In-Sn-Cu DE AYAWILCA, PASCO,
PERÚ**

Tesis para obtener el título profesional de Ingeniero Geólogo

AUTOR:

Johan Santiago Ramirez Briones

ASESOR:

Lisard Torró i Abat

Lima, febrero, 2022

RESUMEN

Los yacimientos de tipo Cordillerano se desarrollan típicamente en las zonas periféricas y someras de sistemas tipo pórfido Cu(-Mo), o bien se superponen a estilos de mineralización de mayor temperatura durante el retraimiento térmico del sistema. En estos sistemas, los estudios isotópicos constituyen un excelente medio para trazar el origen de los fluidos hidrotermales asociados a la mineralización polimetálica y el origen de los metales.

El depósito de Zn-Pb-Ag-In-Sn-Cu de Ayawilca en Pasco, Perú, aloja una mineralización de tipo Cordillerana con un recurso indicado de 19.0 Mt con 7.2 % Zn, 0.2 % Pb y 16.8 g/t Ag, un recurso inferido de 47.9 Mt con 5.4 % Zn, 0.4 % Pb y 20 g/t Ag, y un recurso inferido adicional de 8.4 Mt con 1.0 % Sn. Se han descrito 2 estilos de mineralización polimetálica: mantos de reemplazamiento y vetas. Ambos estilos están hospedados predominantemente en rocas carbonatadas del Grupo Pucará y en menor medida, en rocas detríticas del Grupo Goyllarisquizga. El presente estudio tiene como objetivo reevaluar las condiciones físico-químicas durante la mineralización, trazar el origen del S en los fluidos asociados a la mineralización económica y discutir el origen de niveles de anhidrita masiva hallados cerca del yacimiento.

A partir de relaciones texturales y geoquímica mineral, se determinó que la mineralización de sulfuros durante el estadio A (predominantemente, pirrotina y esfalerita rica en Fe) comenzó a relativamente baja fugacidad de azufre (10^{-11} - 10^{-9} atm) en condiciones reductoras (fugacidad de oxígeno máxima entre 10^{-31} y 10^{-30} atm). Durante la etapa A, el sistema experimentó un descenso en la fugacidad de oxígeno hasta valores de 10^{-34} a 10^{-33} atm, probablemente como resultado de un eficiente tamponamiento por re-equilibrio químico entre los fluidos oxidantes y dolomías del Grupo Pucará y las subyacentes pizarras carbonosas del Grupo Excelsior. El posterior sellado de las estructuras mineralizadas y el agotamiento de la capacidad reductora de la roca caja durante el estadio A favoreció la evolución del sistema a un estado de sulfuración intermedia (estadios B – predominantemente pirita y marcasita – y C – predominantemente esfalerita con bajo a moderado Fe, galena, sulfosales de Ag, carbonatos Mn-Fe, caolinita, dickita y sericita).

Se realizó termometría isotópica en pares minerales (sulfuros) en mantos de reemplazamiento y vetas. Las temperaturas resultantes son incoherentes y reflejan desequilibrio isotópico. El rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ (-0.4 +6.2 ‰) en sulfuros es comparable con el de otros yacimientos polimetálicos (Providencia, Casapalca, Pasto Bueno, Cerro de Pasco, Colquijirca, San Cristóbal, Morococha, Galera), en los que el $\delta^{34}\text{S}$ abarca un rango estrecho de valores casi en su totalidad

positivos y/o cercanos al 0 ‰. El enriquecimiento en ^{34}S determinado para el S total en los fluidos hidrotermales responsables de la mineralización de sulfuros en los mantos de reemplazamiento durante el estadio A en Ayawilca (+0.8 a +5.1 ‰) sugiere la participación de azufre predominantemente de origen magmático, con una posible contribución menor de S de origen evaporítico.

La anhidrita masiva (seguramente ubicada estratigráficamente en la base del Grupo Pucará) en Ayawilca presenta composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ (+13.2 a +16.0 ‰) dentro del rango del sulfato marino en el Triásico-Jurásico, mientras que sus valores de $\delta^{18}\text{O}$ (+10.9 a +13.7 ‰) son sistemáticamente menores. Dicho empobrecimiento en ^{18}O es compatible con cierto grado de intercambio isotópico entre secuencias evaporíticas marinas del Triásico-Jurásico y fluidos con un $\delta^{18}\text{O}$ considerablemente menor (p.ej. fluidos de origen meteórico, magmáticos y/o de circulación profunda).

La anhidrita masiva en la base del Grupo Pucará pudo haber actuado como un sello impermeable, por lo menos de forma local, focalizando los fluidos mineralizantes a lo largo del contacto litológico entre los grupos Excelsior y Pucará. Sin embargo, la importancia de este control litológico en la mineralización de Ayawilca todavía tiene que evaluarse a escala regional ya que la presencia de niveles de anhidrita no ha sido detectada de forma continua a lo largo del yacimiento.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis va dedicada a mis padres, Santiago Ramirez Lazo y Domitila Briones Yañez, quienes me dieron su amor incondicional y todas las herramientas para llegar a este momento de mi vida.

También agradezco al Dr. Lisard Torró por su valiosa asesoría y la confianza depositada en mí, al M Sc. Diego Benites por sus consejos y al Ing. Patrick Quispe por el excelente trabajo que realizó en sus tesis de titulación, sin la cual hubiera sido imposible llevar a cabo esta investigación.

Asimismo, extendo el agradecimiento a la empresa Tinka Resources Ltd. por brindar las muestras requeridas en el presente estudio, particularmente, al ingeniero Álvaro Fernández-Baca.

Finalmente, a mi grupo de amigos apasionados de la geología Rodrigo Hurtado de Mendoza, Brayam Ortiz, Johann Culqui, Eduardo Tirado, Ramiro Monge, Robert Silva y André Quinteros (Los Propilíticos); mi compañera de corazón Gabriela Carrillo; y amigos de toda la vida Joseph Díaz, Christian Taira, Diego Tirado, Axel Tejada y José María por ser un soporte e inspiración para mí.

La presente investigación fue financiada por el proyecto CONCYTEC-FONDECYT-Banco Mundial, gestionado a través de PROCENCIA [número de contrato 107-2018-FONDECYT-BM-IADT-AV].

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Isótopos de S y O, y su uso en el estudio de yacimientos minerales	1
1.2. Estudios isotópicos de S y O en mineralizaciones en sistemas tipo pórfido Cu en Perú.	7
1.3. Ambientes evaporíticos marinos y su distribución espacio-temporal	13
1.4. Niveles de evaporitas intercalados en la base del Grupo Pucará y su rol en la formación de yacimientos minerales	16
1.5. Niveles de evaporitas en el yacimiento de Ayawilca y sus alrededores	29
1.6. Problemática	30
1.7. Objetivos del trabajo	31
1.8. Hipótesis	31
1.9. Justificación	31
2. METODOLOGÍA: MUESTREO Y TÉCNICAS ANALÍTICAS	32
2.1. Muestreo	32
2.2. Microscopio petrográfico	33
2.3. Isótopos de S y O	33
3. SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y GEOLÓGICA	35
3.1. Situación geográfica	35
3.2. Situación geodinámica	37
3.3. Geología local	41
3.3.1. Estratigrafía	41
3.3.2. Geología del yacimiento	50
4. RESULTADOS	51
4.1. Mineralogía y texturas de la mineralización metálica: refinamiento y reevaluación de las condiciones de cristalización	51
4.2. Relaciones texturales de las evaporitas en Ayawilca	60
4.3. Composición isotópica de S en sulfuros	63
4.4. Composición isotópica de S y O en anhidrita masiva	65
5. DISCUSIÓN	66
5.1. Equilibrio isotópico y fuente de azufre en la mineralización de Ayawilca	66
5.1.1. Temperaturas calculadas para mantos de reemplazamiento	66
5.1.2. Temperaturas calculadas para vetas del NE	68
5.1.3. Temperaturas calculadas para vetas del NO	68
5.1.4. Origen del azufre en la mineralización de sulfuros en Ayawilca	68
5.2. Origen de la anhidrita masiva en Ayawilca	76
5.3. Emplazamiento de la anhidrita masiva y yeso en Ayawilca	78

5.3.1.	Anhidrita en la base del Grupo Pucará en Aywilca.....	78
5.3.2.	Yeso en el techo de la secuencia evaporítica	79
5.3.3.	Origen de las brechas heterolíticas.....	80
6.	CONCLUSIONES.....	82
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	83
	ANEXOS.....	104



ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Coeficientes de fraccionamiento isotópico ($\alpha - H_2S$) para distintos compuestos de azufre respecto al H_2S . Las líneas continuas hacen referencia a los resultados experimentales; las líneas punteadas representan los valores extrapolados o calculados de forma teórica (extraído de Ohmoto & Rye 1979). 4
- Figura 2.** Diagrama $\text{Log } f(O_2)$ vs pH y los distintos campos de estabilidad para pirita, pirrotina, magnetita y hematites. $\mu=1.0$ y $S=0.01$ mol/kg, $K^+=0.1$, $Na^+=0.9$, $Ca^{+2}=0.01$. Los contornos que representan los valores de $\delta^{34}SH_2S - \delta^{34}S_{\text{fluido}}$ han sido calculados para una temperatura de 250 °C en condiciones de equilibrio (modificado de Ohmoto & Rye 1979). 6
- Figura 3.** Variaciones seculares en la distribución temporal de los depósitos de sal más grandes en la historia. La masa original de halita depositada incluye la parte re-disuelta y reciclada hacia el agua de mar que no fue preservada en el depósito. Referencias: masa original de halita depositada, porcentaje de salinidad del agua de mar (Hay et al. 2006), número de continentes, periodos icehouse y greenhouse (Warren 2010, modificado de Fisher 1981 y Condie 2004), temperatura global promedio, tasa de expansión del fondo oceánico, predominancia de sales de K y Mg (Jackson & Hudec 2017 modificado de Gaffin 1987, Hardie 1990, Hardie 1996 y Warren 2006), variaciones seculares en la composición química del agua de mar, mineralogía de carbonatos marinos (Warren 2010, modificado de Lowenstein et al 2001 y Lowenstein et al. 2003). 16
- Figura 4.** Mapa esquemático de la distribución espacial de los principales terrenos acrecionados contra el margen occidental del cratón Amazónico (modificado de Ramos 2008; Bellido et al. 2009; Jaillard et al. 2009; Spikings et al. 2016). Ilustración esquemática de la distribución paleogeográfica de la Cuenca Pucará y su relación espacial con el eje axial del Rift Mito (modificado de Rosas et al. 2007; Spikings et al. 2016). La figura no incluye los afloramientos del Grupo Pucará hacia el Este (ver Erlich et al. 2018 y referencias en Carrillo et al. 2021). Ubicación de los principales reportes de la Formación Pareni (azul) (modificado de Sempere & Cotrina 2018; de Oliveira et al 2020). 19
- Figura 5.** Perfil esquemático y síntesis de las características diagnósticas de cada facie sedimentaria en una plataforma carbonatada oligotrófica (extraído de Wilson 1975). 21
- Figura 6.** Columnas estratigráficas de la Formación Chambará en los yacimientos de tipo MVT Florida Canyon (de Olivera et al. 2019), Shalipayco (de Olivera et al. 2020) y San Vicente (Fontboté & Gorzawski 1990). La correlación entre la base y techo de una unidad sedimentaria con el inicio y fin de las épocas geológicas no es exacta y debe utilizarse solo como un esquema referencial. 23
- Figura 7.** Distribución espacial del Grupo Pucará que aflora en los Andes del Perú central, y principales lineamientos estructurales (pliegues, fallas). También se han georeferenciado los yacimientos de tipo MVT San Vicente y Shalipayco, minas de yeso y ciudades importantes (modificado de Fiestas et al. 2019). 26

- Figura 8.** Sección E-W que corta el complejo de anhidrita en la Zona Alapampa en Morococha (modificado de Haapala 1953). La andesita basáltica de los Volcánicos Montero fue analizada por Rosas (1994). 27
- Figura 9.** Fotografía del afloramiento con niveles de anhidrita masiva situado 2 km al norte de Ayawilca. Notar la persona a modo de escala. (a) y (b) Detalle de los pliegues parásito (poliarmónicos) en los niveles de anhidrita masiva. 29
- Figura 10.** Mapa de ubicación de los puntos de muestro y distribución espacial de recursos de Zn y Sn en el yacimiento Ayawilca. Las muestras de anhidrita proceden de muestreos de superficie (muestras 59 y 60) y de diferentes profundidades del sondaje A17-073. 32
- Figura 11.** Fotografía del microscopio binocular empleado para la inspección visual de las secciones pulidas a muestrear para el presente estudio isotópico..... 33
- Figura 12.** Mapa geográfico y referenciación espacial del proyecto minero Ayawilca. 37
- Figura 13.** Mapa de dominios morfo-tectónicos en el Perú. DH (Deflexión de Huancabamba), DA (Deflexión de Abancay) (extraído de Scherrenberg et al. 2014, modificado de Benavides-Cáceres 1999, INGEMMET 1999 y Schellart et al. 2007). Sección de los Andes en el Perú Central (Sempere, comunicación personal, modificando parcialmente las secciones de Mégard 1967 y Mišković et al. 2009). Notar que la escala vertical de la sección ha sido exagerada para dejar notar los detalles morfo-estructurales de cada dominio tectónico en los Andes Centrales..... 40
- Figura 14.** Mapa geológico regional del área de estudio. Modificado de Peralta et al. (2019) y Benites et al. (2021). 48
- Figura 15.** Mapa geológico del yacimiento de Zn-Pb-In-Ag-Sn-Cu Ayawilca. Delimitación espacial de las zonas de interés económico (recursos). Modificado de Benites et al. (2021). 49
- Figura 16.** Diagrama $\log f(S_2)$ vs. $\log f(O_2)$ mostrando los distintos campos de estabilidad mineral para el sistema Sn-S-O (casiterita, estannita, ottemannita y berndtita) y Fe-S-O (hematites, magnetita, pirrotina, pirita) a $T = 350\text{ }^\circ\text{C}$. est = estannita, cas = casiterita, sulf(Fe,Cu) = sulfuro de Fe y Cu, sulf(Fe) = sulfuro de Fe. La curva punteada representa la siguiente reacción: casiterita + Cu, Fe sulfuro = estannita + Fe sulfuro. Las áreas coloreadas hacen referencia a las condiciones estimadas durante el inicio de la mineralización de sulfuros del estadio A en los mantos de Ayawilca (modificado de Patterson et al. 1981). 56
- Figura 17.** Fotomicrografía de la mineralización metálica en los mantos de reemplazamiento en Ayawilca tomada por Quispe (2020). Relaciones texturales entre los 3 minerales portadores de Sn en Ayawilca: casiterita, estannita y herzenbergita. Pirrotina masiva con oclusiones de casiterita. Herzenbergita y estannita presentes a modo de relleno de cavidades en la casiterita o en la interfase casiterita-pirrotina. Muestra 2018-AYA-A15040-331.60. 57

Figura 18. Secuencia paragenética de la mineralización en los mantos de reemplazamiento en Ayawilca. Abreviaciones: **CBs:** carbonatos; **IS:** sulfuración intermedia; **LS:** sulfuración baja. Modificado de Benites et al. (2021). 58

Figura 19. Secuencia paragenética de la mineralización en las vetas del NE en Ayawilca. Abreviaciones: **CBs:** carbonatos; **IS:** sulfuración intermedia; **LS:** sulfuración baja. Fuente: Benites et al. (2021). 59

Figura 20. Secuencia paragenética de la mineralización en las vetas del NO en Ayawilca. Abreviaciones: **CBs:** carbonatos; **IS:** sulfuración intermedia; **LS:** sulfuración baja. Fuente: Benites et al. (2021). 60

Figura 21. Representación gráfica simplificada a partir de observaciones de Tinka Resources del taladro de perforación A17-073. Los códigos en color rojo indican la posición de cada muestra de anhidrita estudiada en esta tesis. Notar el contacto limpio entre la mineralización masiva de sulfuros y la anhidrita masiva. 61

Figura 22. Registro fotográfico de 21.75 m del taladro de perforación A17-073. La longitud total ha sido dividida en 10 segmentos en función de sus características principales. 62

Figura 23. Histograma de frecuencias con las composiciones de $\delta^{34}S$ de sulfuros (esfalerita, galena, pirrotina, calcopirita, pirita y arsenopirita) en los mantos de reemplazamiento, vetas del NE y vetas del NO de Ayawilca. Los números ordinales entre paréntesis hacen referencia al número de generación de dicha fase mineral en la secuencia paragenética propuesta por Benites et al. (2021). 65

Figura 24. Rango de valores de $\delta^{34}S$ determinados en sulfuros de yacimientos minerales (modificado de Ageneau 2008). Referencias: pórfido Cu, pórfido Mo, vetas de Sn, skarn/manto, vetas de cuarzo aurífero, VHMS (Taylor 1987), MVT (Field & Fifarek 1985); vetas polimetálicas: Providencia, México (Rye 1974; Ageneau 2008); Casapalca, Perú (Rye & Sawkins 1974); Pasto Bueno, Perú (Landis & Rye 1974); Cerro de Pasco, Perú (Baumgartner 2007); Colquijirca, Perú (Bendezú 2007); San Cristóbal y Morococha, Perú (Moritz et al. 2001; Beuchat 2003). 69

Figura 25. Diagrama log SO₄ – H₂S vs. temperatura (°C) mostrando los distintos campos de estabilidad mineral en el sistema Fe-S-O (hematites, magnetita, pirrotina, pirita) y la curva de reacción bornita + pirita = calcopirita. Las curvas rojas representan los valores de $\Delta = \delta^{34}S_{H_2S} - \delta^{34}S_{fluido}$ en función de la temperatura y la relación SO₄ – H₂S en el fluido. Los campos de estabilidad mineral han sido generados en las siguientes condiciones: pH = neutro, S = 0.01 m, u. c./mk += 0.05, mNa += 0.5, mCa₂ += 1.0, mMg₂ += 0.25. H = hematites, M = magnetita, Py = pirita, Bn = bornita, Cpy = calcopirita, Po = pirrotina (extraído de Ohmoto & Rye 1979). 71

Figura 26. Diagramas de $\delta^{34}S_{H_2S}$ (%) vs. Temperatura (°C) y $\delta^{34}S_{H_2S}$ (%) vs. log f(O₂) generados para distintas condiciones de pH (2-8) a partir de la metodología propuesta por Ohmoto (1972). (A, B)

Enfriamiento (de 350 a 250 °C) y reducción (de -29.54 a -33.74 log f(O₂)) del sistema, considerando valores $\delta^{34}\text{S} = +0.8 \text{ ‰}$ en A y $\delta^{34}\text{S} = +5.1 \text{ ‰}$ en B. (C,D) Reducción (de -29.54 a -33.74 log f(O₂)) isotérmica (350 °C) del sistema, considerando valores $\delta^{34}\text{S} = +0.8 \text{ ‰}$ en C y $\delta^{34}\text{S} = +5.1 \text{ ‰}$ en D. Los valores de las constantes de equilibrio (K_{eq}), coeficientes de actividad (γ_i) y factores de enriquecimiento isotópico ($\Delta i - \text{H}_2\text{S}$) para el H₂S, HS⁻, SO₄²⁻ y HSO₄⁻ a temperaturas de 350 y 250 °C fueron extraídos de Ohmoto (1972). Este modelo asume que el sistema es abierto respecto al S ($\delta^{34}\text{S}$ constante). 72

Figura 27. Rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ determinados en sulfuros de distintas tipologías de yacimientos minerales (modificado de Ageneau 2008). Referencias: Providencia, México (Rye 1974); Casapalca, Perú (Rye & Sawkins 1974); Pasto Bueno, Perú (Landis & Rye 1974); Cerro de Pasco, Perú (Baumgartner 2007); Colquijirca, Perú (Bendezú 2007); San Cristóbal, Perú (Moritz et al. 2001, Beuchat 2003); Huanzala, Perú (Suzuki & Hayashi 2019). 74

Figura 28. Composiciones isotópicas de oxígeno y azufre determinadas en niveles de anhidrita masiva en Ayawilca (este estudio) y en el complejo de anhidrita masiva en Morococha (datos de Kouzmanov et al. 2011). La composición isotópica para el sulfato marino en secuencias evaporíticas del Triásico-Jurásico fue extraído de Claypool et al. (1980). 77

Figura 29. Hipótesis planteadas para explicar el rango de composiciones $\delta^{18}\text{O}$ medidos en los niveles de anhidrita masiva en Ayawilca. Referencias: sulfato marino en secuencias evaporíticas del Triásico-Jurásico (Claypool et al. 1980), agua meteórica local del Mioceno (Campbell et al. 1984); fluidos magmáticos (Garnier et al. 2007). 77

Figura 30. (A) Diagrama de fases en el sistema CaSO₄-H₂O a 1 atm. Las curvas punteadas representan estados de metaestabilidad (B) Rectas de transición anhidrita-yeso en función de la presión y temperatura, asumiendo que la presión litoestática es 2.4 veces la presión hidrostática. Notar que si fijamos la presión en 1 atm, las 3 fases (anhidrita, yeso y solución) solo pueden alcanzar el equilibrio a la temperatura de 40° (Punto triple en el diagrama A). Sin embargo, si incrementamos la presión del sistema, entonces el punto triple migra hacia menores temperaturas a una tasa de 39.45 bar/1°C (pendiente de la recta yeso-anhidrita en el gráfico B). Notar también que el gradiente geotérmico corta la recta de transformación anhidrita-yeso a 158 bars de presión. Extraído de Rolnick (1954), modificado de MacDonald (1953). 80

Figura 31. Diagrama de Esfuerzo diferencial (MPa) vs. Temperatura (°C). El símbolo $\dot{\epsilon}$ representa la Tasa de deformación (s^{-1}). Notar que mientras menor sea la tasa de deformación, menor será la resistencia a la deformación de un material a una temperatura determinada. Los movimientos de sal suceden a muy bajas tasas de deformación (escala de tiempo geológico). La diferencia de competencia mecánica que existe entre la caliza y la sal promueve que la sal se comporte como un flujo viscoplástico, mientras que la caliza es más rígida y experimentará deformación frágil. Extraído de Jackson & Hudec (2017), modificado de Heard (1972), Schmid et al. (1977) y Müller et al. (1981). 82

ÍNDICE DE TABLAS

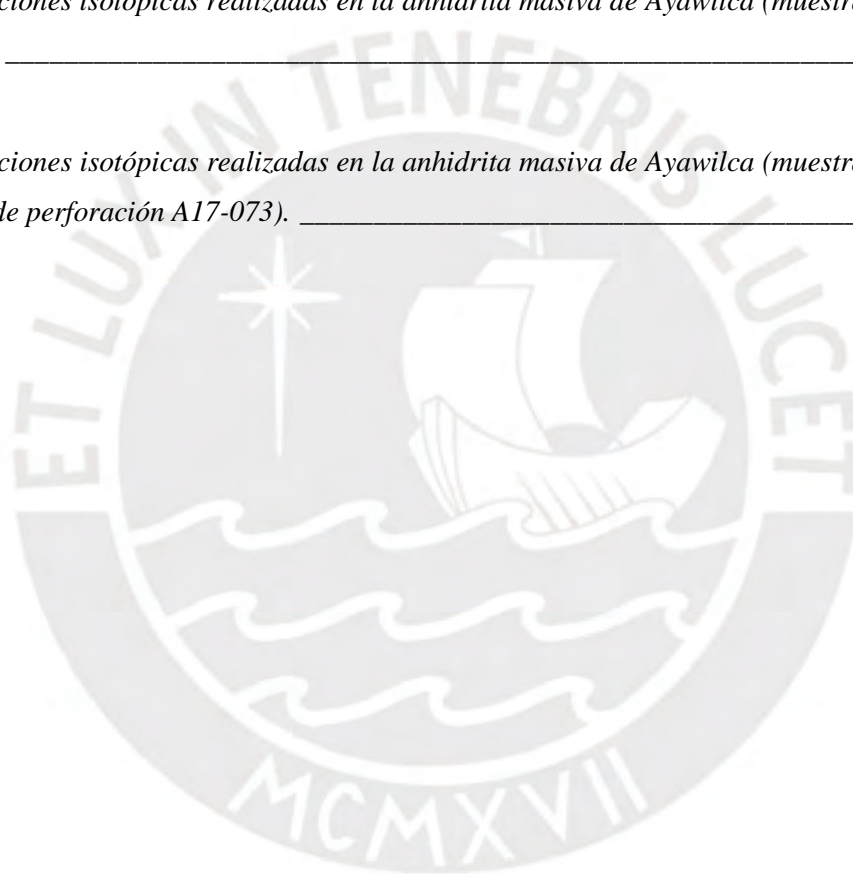
Tabla 1. Relaciones isotópicas de S realizadas en sulfuros de mantos de reemplazamiento en Ayawilca. _____64

Tabla 2. Relaciones isotópicas de S realizadas en sulfuros de las vetas del NE en Ayawilca. _____64

Tabla 3. Relaciones isotópicas de S realizadas en sulfuros de las vetas del NO en Ayawilca. _____64

Tabla 4. Mediciones isotópicas realizadas en la anhidrita masiva de Ayawilca (muestras recolectadas en superficie). _____65

Tabla 5. Mediciones isotópicas realizadas en la anhidrita masiva de Ayawilca (muestras recolectadas en el sondaje de perforación A17-073). _____66



1. INTRODUCCIÓN

1.1. Isótopos de S y O, y su uso en el estudio de yacimientos minerales

Desde los trabajos de Maxwell que revelaron la naturaleza ondulatoria de la luz, hasta la ecuación de onda de Schrödinger, que en 1926 revolucionó completamente el entendimiento de la mecánica cuántica, la estructura atómica ha fascinado a la comunidad científica (Blanco 2012; Brown et al. 2014). Sin embargo, los avances en el conocimiento científico siempre han tenido una estrecha, y en ocasiones limitante, relación con las técnicas analíticas disponibles en el momento. No es hasta 1897 que Joseph John Thomson sienta las bases de la espectrometría de masas al descubrir que, en función de su masa, un ion puede alterar su trayectoria al estar sometido a campos electromagnéticos (Plasencia 2003). Dicho logro técnico abrió una enorme gama de posibilidades para estudiar la naturaleza del átomo a mayor profundidad (Nier 1991).

El concepto de “isótopos” fue propuesto por primera vez por Frederick Soddy en 1913 para hacer referencia a átomos del mismo elemento (mismo número de protones) pero con distintas masas atómicas (distinto número de neutrones; Kauffman 1986; Sclove 1989). Dicho concepto fue posteriormente demostrado de forma experimental por múltiples autores (Aston 1922; Urey 1946; Ehleringer & Rundel 1989; Nier 1991; Wolfsberg et al. 2009), concluyendo que cada elemento en la naturaleza presenta abundancias relativas definidas de isótopos particulares (Greenwood & Earnshaw 1984). La geoquímica de isótopos o geoquímica isotópica comienza en 1946, cuando Harold Urey publica “The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances” y plantea que el estudio de las composiciones isotópicas naturales y de los mecanismos físico-químicos que rigen la concentración y separación de isótopos puede proveer información de interés geológico (Urey 1946; White 2005).

Para expresar la abundancia isotópica en una muestra determinada se utiliza la relación isotópica “R”, definida como la relación molar del isótopo de interés con respecto a otro más liviano y más abundante del mismo elemento. Por ejemplo, para el estudio de isótopos estables de O y S se utilizan principalmente los pares isotópicos $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, respectivamente. Sin embargo, las variaciones naturales de las relaciones isotópicas son tan pequeñas que típicamente resultan en valores con 4 cifras decimales. Por esta razón, la composición isotópica natural es comúnmente expresada en términos de partes por mil (‰) a partir de una ecuación denominada “valor delta” (δ), que tiene la ventaja de incorporar en su fórmula un valor de

referencia tomado en una muestra estándar [$\delta_x = 1000 \frac{R_x - R_{std}}{R_{std}}$, en donde R_x y R_{std} representan las relaciones isotópicas de la muestra de interés y la estándar respectivamente]. Por ejemplo, para valores de $\delta^{18}\text{O}$ iguales a +5.0 ‰ se debe interpretar que la muestra presenta un enriquecimiento relativo en ^{18}O de 5 partes por mil respecto al valor estándar. Los materiales de referencia comúnmente utilizados para mediciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{34}\text{S}$ son la *Vienna Standar Mean Ocean Water* (V-SMOW) y un meteorito metálico compuesto de troilita [FeS] encontrado en el Cañón del Diablo (CDT), respectivamente.

Si bien los enlaces químicos entre dos átomos se establecen a partir de la interacción de sus electrones (Chang & Goldsby 2013), la masa de cada átomo puede llegar a influenciar de manera medible el comportamiento físico y químico de estos, sobre todo en el caso de isótopos de elementos suficientemente livianos (<40 u) en los cuales la diferencia entre las masas isotópicas implica un porcentaje importante respecto al peso individual de cada isótopo (Rollinson 1993; Nicholson 1993). Este fenómeno se denomina fraccionamiento isotópico, y se define como la redistribución de isótopos de un mismo elemento entre 2 o más fases (Hoefs 2009).

Los isótopos inestables experimentan un decaimiento radioactivo espontaneo durante todo su periodo de vida, y, por ende, las distintas variaciones en las relaciones isotópicas son útiles para cuantificar el decaimiento de isótopos radioactivos y el nacimiento de isótopos radiogénicos, pero no nos brindan información relevante respecto al fraccionamiento isotópico. Por otro lado, la abundancia de cada isótopo estable en la tierra no ha variado considerablemente desde el momento de formación de la misma, pero sí ha variado su distribución entre distintos ambientes geológicos. Por esta razón, los isótopos estables de elementos livianos sí registran el fraccionamiento isotópico y, al ser químicamente indistinguibles, son excelentes trazadores del origen, evolución y procesos implicados en la mineralización (Hoefs 2009).

Para cuantificar el fraccionamiento isotópico entre 2 fases A y B que coexisten en equilibrio se utiliza el coeficiente de fraccionamiento (α) definido como $\alpha = \frac{R_A}{R_B}$, en donde R_A y R_B son las relaciones isotópicas en ambas fases. Así mismo, el coeficiente de fraccionamiento isotópico entre 2 fases puede ser relacionado a las composiciones isotópicas de las mismas mediante las siguientes expresiones (Rollinson 1993; Nicholson 1993):

$$\delta_A - \delta_B \cong \Delta_{A-B} \cong 10^3 \ln \alpha_{A-B}, \text{ si } \delta_A \text{ y/o } \delta_B \text{ son menores que } 10$$

$$\alpha_{A-B} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B}, \text{ si } \delta_A \text{ y/o } \delta_B \text{ son mayores que } 10$$

El fraccionamiento isotópico puede ser explicado en términos de efectos cinéticos y efectos de equilibrio (Hoefs 2009). Según la teoría del enlace de valencia, la densidad electrónica entre dos núcleos, determinada por la eficiencia en acoplamiento de orbitales atómicos de valencia, define la fuerza y longitud óptima del enlace y, a su vez, le otorga el carácter covalente (Brown et al. 2014). La distancia inter-nuclear óptima será aquella que implique la menor energía potencial almacenada en el sistema. Sin embargo, la distancia real entre dos átomos no es precisamente constante. La energía cinética vibracional se manifiesta en ambos extremos del enlace mediante movimientos oscilatorios, cuyas frecuencias son variables discretas y por ende cuantificables. La mecánica cuántica revela que la frecuencia vibracional de un enlace va a ser menor para isótopos comparativamente más pesados y, por ende, será menor la energía vibracional $[\frac{h\nu}{2}]$, en donde h es la constante de Plank y v es la frecuencia vibracional] almacenada en el sistema (Hoefs 2009; White 2018) de manera análoga a lo que sucedería con la velocidad en función de la masa para el caso de un oscilador armónico simple en un sistema cerrado y en equilibrio (Giancoli 2006). La configuración isotópica que implique una menor cantidad de energía almacenada en el sistema será termodinámicamente más favorable y presentará los enlaces interatómicos más fuertes. Esto tiene enormes implicancias en efectos isotópicos de equilibrio, ya que, dependiendo de la energía del enlace, un isótopo en particular va a incorporarse de forma preferencial a una posición cristalográfica determinada o hacia una fase en un sistema en equilibrio (procesos reversibles; Redondo 2008).

Estudios experimentales han demostrado la siguiente ecuación lineal que relaciona la temperatura y el coeficiente de fraccionamiento para pares mineral-mineral y mineral-fluido que coexisten en equilibrio químico e isotópico: $10^3 \ln \alpha_{\text{mineral1-mineral2}} = \frac{A}{T^2}$, si $T < 500$; $10^3 \ln \alpha_{\text{mineral1-mineral2}} = \frac{A}{T^2} + B$, si $T > 500$, en donde T es la temperatura en grados kelvin y A y B son constantes experimentales (Bottinga & Javoy 1973 citado en Hoefs 2009). Dicha relación sienta las bases de la geotermometría isotópica. Urey (1946) utilizó este concepto por primera vez al determinar la paleotemperatura del agua en el océano en función del fraccionamiento isotópico del ^{18}O en carbonatos de calcio formados en ambientes marinos (termometría isotópica de baja temperatura). Posteriormente, la integración de estudios teóricos

(Bachinski 1969; Li & Liu 2006) y experimentales (Smith et al. 1977; Hubberten 1980) recalibraron el método para su aplicación en pares minerales cogenéticos y extrapolaron los resultados a temperaturas por encima del rango replicable en experimentos (**Figura 1**) (Rollinson 1993; Mering 2018). La termometría con isótopos de O y S puede ser aplicada para determinar la temperatura en sistemas hidrotermales y reconstruir los gradientes termales responsables de la lixiviación, transporte y/o precipitación de los metales en la formación de yacimientos minerales (p.ej., Mering et al. 2018).

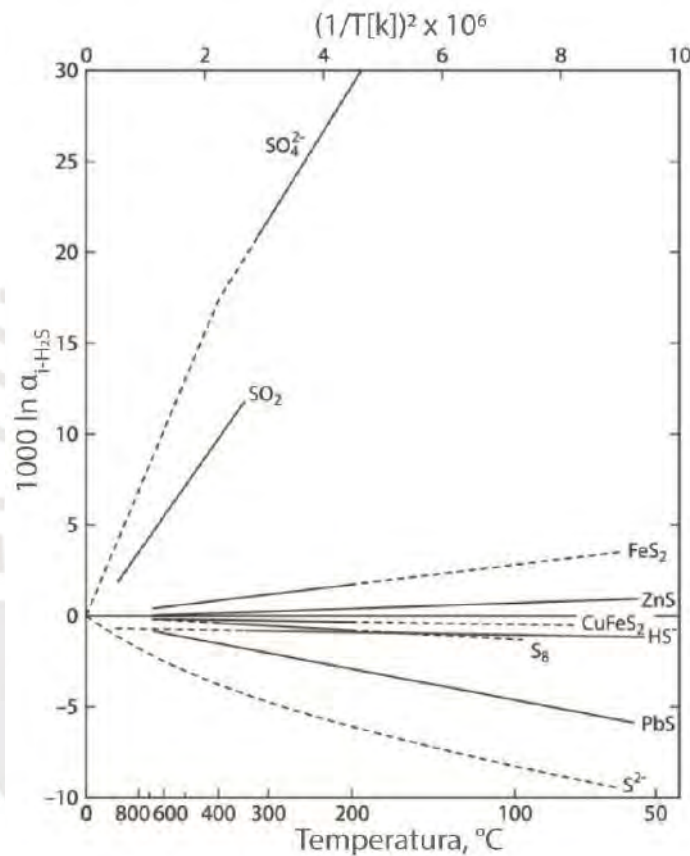


Figura 1. Coeficientes de fraccionamiento isotópico (α_{i-H_2S}) para distintos compuestos de azufre respecto al H_2S . Las líneas continuas hacen referencia a los resultados experimentales; las líneas punteadas representan los valores extrapolados o calculados de forma teórica (extraído de Ohmoto & Rye 1979).

Ohmoto & Rye (1979) modelan el equilibrio isotópico entre el SO_4^{2-} y H_2S en términos de la siguiente reacción reversible: $H_2^{34}S + {}^{32}SO_4^{2-} \leftrightarrow H_2^{32}S + {}^{34}SO_4^{2-}$. No obstante, esta misma relación es válida para otros pares isotópicos, y los reactivos no se limitan solo a especies disueltas en un fluido, sino también a fases minerales formadas a partir de este. En los casos en los que únicamente un isótopo es intercambiado entre los reactivos, la constante de equilibrio $K = \frac{({}^{34}S/{}^{32}S)_{SO_4^{2-}}}{({}^{34}S/{}^{32}S)_{H_2S}}$ de la reacción es numéricamente igual al coeficiente de

fraccionamiento isotópico $\alpha_{\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{S}}$. De esta manera, utilizando la ecuación lineal que relaciona la temperatura y el coeficiente de fraccionamiento explicada anteriormente y representada de forma gráfica en la **Figura 1**, es posible calcular la composición isotópica (δ) para fluidos en equilibrio con un mineral, si se conoce la composición isotópica del mineral y su temperatura de formación a partir de dicho fluido (p.ej., Patterson et al. 1981, Catchpole et al. 2015). Según Ohmoto & Rye (1979), el $\delta^{34}\text{S}$ de un fluido hidrotermal a $T < 350$ °C y bajas presiones queda determinada por las composiciones isotópicas de las distintas especies estables en el fluido que coexisten en equilibrio isotópico, mediante la siguiente ecuación:

$$\delta^{34}S_{\text{fluido}} = \delta^{34}S_{\text{H}_2\text{S}} + \Delta_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \left(\frac{R}{1+R}\right)$$

en donde $\Delta_{\text{SO}_4^{2-}}$ es la diferencia entre las composiciones isotópicas de $\delta^{34}\text{S}$ del SO_4^{2-} y H_2S en el fluido ($\Delta_{\text{SO}_4^{2-}} = \delta^{34}S_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}S_{\text{H}_2\text{S}}$) y R representa la relación molar $\sum \text{SO}_4 / \sum \text{H}_2\text{S}$:

$$R = \frac{\sum \text{SO}_4}{\sum \text{H}_2\text{S}} = \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{HSO}_4^-} + m_{\text{KSO}_4^-} + m_{\text{NaSO}_4^-} + m_{\text{CaSO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{S}} + m_{\text{HS}^-}}$$

Por esta razón, para realizar una correcta interpretación de las composiciones isotópicas de $\delta^{34}\text{S}$ en minerales de origen hidrotermal es necesario conocer las condiciones de pH y fugacidad de oxígeno ($f(\text{O}_2)$) imperantes durante la cristalización, ya que estos parámetros controlaron la especiación del S en el fluido hidrotermal. En este sentido, la composición isotópica de los minerales que cristalizan en equilibrio con dicho fluido será modificada en función de la abundancia de las distintas especies estables de S y de sus respectivos coeficientes de fraccionamiento isotópico (Rye & Ohmoto 1974; Ohmoto & Rye 1979). Una forma práctica de evaluar este fenómeno es proyectar distintos valores de $\delta^{34}S_{\text{H}_2\text{S}} - \delta^{34}S_{\text{fluido}}$ en diagramas $\log f(\text{O}_2)$ vs. pH o $\log \frac{\sum \text{SO}_4^{2-}}{\sum \text{H}_2\text{S}}$ vs. temperatura (°C), y compararlos entre los distintos campos de estabilidad mineral. Por ejemplo, del diagrama en la **Figura 2** podemos interpretar que una elevada fugacidad de oxígeno implica un empobrecimiento en $\delta^{34}S_{\text{H}_2\text{S}}$ respecto a $\delta^{34}S_{\text{fluido}}$ de hasta 25 %. Una elevada fugacidad de oxígeno promueve la estabilidad del SO_4^{2-} en el fluido, siendo esta la especie de azufre con mayor coeficiente de fraccionamiento isotópico respecto al H_2S (**Figura 1**). De manera análoga, podemos notar un incremento de hasta +0.5% en los valores de $\delta^{34}S_{\text{H}_2\text{S}}$ respecto a $\delta^{34}S_{\text{fluido}}$ a partir de valores de pH mayores a ~7.5, asociado a una mayor estabilidad del HS^- en condiciones menos ácidas (Rye 1974).

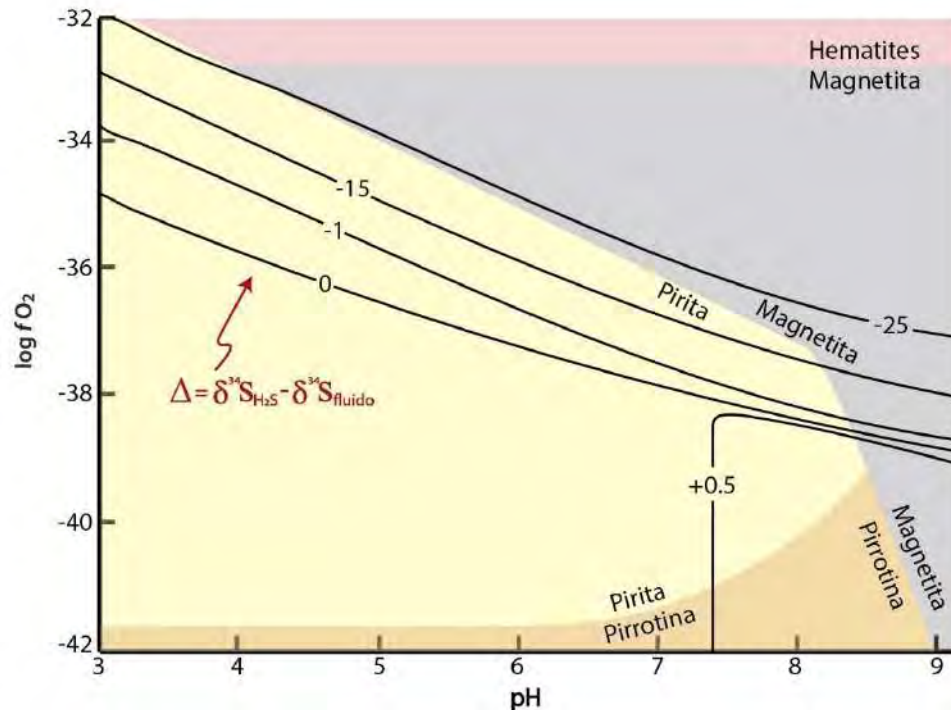


Figura 2. Diagrama Log $f(\text{O}_2)$ vs pH y los distintos campos de estabilidad para pirita, pirrotina, magnetita y hematites. $\mu=1.0$ y $\Sigma S=0.01$ mol/kg, $\text{K}^+=0.1$, $\text{Na}^+=0.9$, $\text{Ca}^{+2}=0.01$. Los contornos que representan los valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{fluido}}$ han sido calculados para una temperatura de 250 °C en condiciones de equilibrio (modificado de Ohmoto & Rye 1979).

Por otro lado, en reacciones que impliquen procesos rápidos, incompletos y unidireccionales, que no alcanzan el equilibrio (irreversibles), el fraccionamiento isotópico será gobernado por efectos cinéticos (Redondo 2008). Este es el caso de reacciones de disolución, en las que los isótopos que presentan los enlaces más débiles (isótopos más livianos) serán preferencialmente concentrados en los productos de la reacción. White (2005) explica los valores de $\delta^{18}\text{O}$ en el H_2O atmosférico en función del efecto cinético en procesos físicos como la evaporación y condensación: si asumimos un sistema ideal en el cual todas las partículas tienen la misma cantidad de energía cinética, entonces las moléculas o iones de isótopos más livianos tendrán mayor velocidad de difusión en comparación con sus análogos isotópicos más pesados. Rollinson (1993) explica este efecto para reacciones que impliquen actividad biológica tomando como ejemplo la reducción bacteriana del sulfato marino, la cual sucede un 2.2 % más rápido para el isótopo ^{32}S que para el ^{34}S . Dicha relación cinética nos permite inferir el origen del S en sulfuros a partir de la comparación de valores de $\delta^{34}\text{S}$. Los procesos físicos gobernados por efectos cinéticos pueden determinar el rango de valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{34}\text{S}$ característicos para un fluido de un origen determinado.

1.2. Estudios isotópicos de S y O en mineralizaciones en sistemas tipo pórfido Cu en Perú

El sistema pórfido de Cu hace referencia a un conjunto de tipologías de yacimientos hidrotermales con distintos estilos de mineralización (brechas, *stockwork*, disseminación, vetas, skarns, cuerpos de reemplazamiento) genéticamente relacionados a intrusiones porfíricas típicamente calcoalcalinas en zonas de supra-subducción durante la subducción o en periodos post-subducción (Hedenquist & Lowenstern 1994; Sillitoe 2010). La expresión más diferenciada de dicho magmatismo se manifiesta, generalmente, a modo de “*clusters*” de cuerpos ígneos subvolcánicos verticalmente elongados (3 km) denominados stocks porfíricos, que emergen desde cámaras magmáticas parentales ubicadas a paleopropiedades de 5-15 km y en cuyas cúpulas o apófisis se focalizarán fluidos magmáticos responsables de grandes volúmenes de alteración hidrotermal (10-100 km³; Sillitoe 2010). La parte más profunda y central del sistema pórfido corresponde a la mineralización de tipo pórfido de Cu-(Mo) *sensu stricto* sobreimpuesta en el stock porfírico, y se caracteriza por un ensamble mineralógico de alteración a feldespatos-K + biotita ± magnetita (alteración potásica) y un complejo de vetas oblicuas entre sí (*stockwork*) con mineralización económica de Cu-(Au) en sulfuros (pirita + calcopirita ± bornita). A medida que nos desplazamos verticalmente por encima del stock porfírico, el ensamble mineralógico de alteración cambia progresivamente a sericita + clorita + cuarzo (alteraciones clorita-sericita y fílica) en zonas cercanas al pórfido, y cuarzo + alunita + pirofilita + dickita + caolinita en zonas cercanas a la superficie (sistema epitermal de alta sulfuración) con mineralización económica de sulfuros (enargita + calcosina+covelina) en vetas o rellenando cavidades. De haber litologías particularmente reactivas, como por ejemplo secuencias carbonatadas, dentro del halo de influencia del sistema magmático-hidrotermal, se pueden desarrollar mineralizaciones de tipo skarn en zonas profundas cercanas al stock porfírico, mineralizaciones de tipo CRD (*Carbonate Replacement Deposits*) en zonas profundas pero periféricas del sistema, y mineralizaciones polimetálicas en forma de vetas o de cuerpos de reemplazamiento de tipo Cordillerana en las zonas más superficiales (Sillitoe 2010; Fontboté & Bendejú 2009; Fontboté 2020).

Los principales sistemas de isótopos estables utilizados en ensambles mineralógicos de alteración hidrotermal y mineralización metálica dentro del sistema pórfido Cu para realizar interpretaciones geológicas incluyen i) $\delta^{18}\text{O}$ del oxígeno en silicatos y óxidos; ii) $\delta^{34}\text{S}$ del azufre en sulfuros; iii) $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del azufre y oxígeno en sulfatos; iv) $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del carbono

y oxígeno en carbonatos; v) δD y $\delta^{18}O$ del hidrógeno y oxígeno en hidróxidos, así como del hidrógeno y oxígeno en hidroxilos (HO^-) incorporados en la estructura química de minerales hidratados como los filosilicatos, los anfíboles o las serpentinas (Rye & Sawkins 1974; Rye et al. 1992; Moritz et al. 2001; Baumgartner et al. 2006; Ageneau 2008; Kouzmanov et al. 2008; Kouzmanov et al. 2011; Özen & Arik 2013; Catchpole et al. 2015; Suzuki & Hayashi 2019; Zhang et al. 2020). A continuación, se expondrán algunos de los estudios isotópicos de S y O en mineralizaciones en sistemas tipo pórfido Cu en Perú.

El distrito Morococha, ubicado en la Cordillera Occidental de los Andes Centrales del Perú, hospeda una gran variedad de estilos de mineralización magmático-hidrotermal de Cu-(Mo)-Ag-Pb-Zn genéticamente asociados a la actividad magmática del Mioceno tardío (Kouzmanov et al. 2008). Catchpole (2011) han identificado 3 centros magmático-hidrotermales (grupo de stocks Codiciada de 9.5-9.3 Ma, stock porfirítico Tielio de 8.3 Ma y el grupo de stocks Toromocho de 8.5-7.3 Ma) en los sectores norte, oeste y centro del distrito Morococha, respectivamente. El pórfido de Cu-Mo Toromocho, con reservas probadas de 1526 millones de t con 0.48% Cu, 0.019% Mo y 6.88 g/t Ag (Consultores Knight Piesold 2009), es el único conocido en Morococha con mineralización económica hasta el momento, y se ubica en la parte central del distrito. El sistema de vetas Cordilleranas polimetálicas que cruzan todo el distrito Morococha representa el último evento hidrotermal (5.7 Ma) del sistema magmático-hidrotermal en Morococha (9.3-5.7 Ma; Catchpole 2011) y, debido al rápido levantamiento y exhumación de los centros magmático-hidrotermales, se desarrolló, en parte, sobreimpuesto al ambiente pórfido de Cu. Las vetas Cordilleranas presentan 3 estadios de mineralización: cuarzo-pirita, metales base y carbonatos. Adicionalmente, han sido reportadas vetas de cuarzo lechoso (>15 cm de potencia) posteriores a la mineralización tipo pórfido, pero previas a las vetas Cordilleranas, cortando el pórfido San Francisco en la parte central del distrito Morococha. Los valores de $\delta^{18}O$ calculados para fluidos en equilibrio con cuarzo en las vetas de cuarzo lechoso (7.5 a 11.5 ‰) y vetas Cordilleranas polimetálicas (4.7 a 11.7 ‰ en los estadios cuarzo-pirita y metales base) se superponen a los valores de $\delta^{18}O$ calculados para fluidos en equilibrio con moscovita ($\delta^{18}O = 7.4$ a 12.1 ‰ ; $\delta D = -54$ a -14 ‰) formada durante los estadios de mineralización cuarzo-pirita y metales base, así como con turmalina ($\delta^{18}O = 9$ a 11.5 ‰; $\delta D = -40$ a -32 ‰) en vetas del pórfido de Toromocho. Dichos valores calzan con el rango de valores típicos para fluidos magmáticos primarios, con un ligero enriquecimiento en $\delta^{18}O$ que puede ser explicado por asimilación magmática de material cortical enriquecido en ^{18}O , fenómenos de separación de fases en profundidad y/o interacción con fluidos del

basamento como parte del sistema hidrotermal. A partir del estadio de mineralización de carbonatos se reportó un decremento en los valores de $\delta^{18}\text{O}$ (-1 a +5.3 ‰) calculados para fluidos en equilibrio con cuarzo formado a menos de 270°C, así como un amplio rango de valores de $\delta^{18}\text{O}$ (-2.8 a 13 ‰) calculados para el fluido en equilibrio con rodocrosita a temperaturas de 230 a 270°C. Catchpole et al. (2015) interpretan un fenómeno de mezcla progresiva de fluidos magmáticos con fluidos meteóricos durante el enfriamiento del sistema en el estadio de mineralización de carbonatos. Los fluidos resultantes aún conservan un componente isotópico magmático variable. Las paleopropiedades estimadas a partir del estudio de inclusiones fluidas en cuarzo del estadio de metales base (mínimo 2-1.5 km y máximo 5 km) y cuarzo del estadio de carbonatos (300-800 m) revelan por lo menos ~1.5 km de levantamiento y erosión durante el pulso hidrotermal responsable de la mineralización de tipo Cordillerana a escala distrital en Morococha (Catchpole et al. 2015). El abrupto descenso de presión y cambio de régimen litoestático a hidroestático habría promovido repetidos periodos alternados de deformación frágil y dúctil con aperturas y cierres del sistema, fenómenos de separación de fases (pérdida de CO_2 e incremento de salinidad en la fase líquida), y la formación de 3 grupos de inclusiones fluidas secundarias ($L_{1-\text{CO}_2}$, $L_{1-\text{interm}}$ y B_1 ; ver Catchpole et al. 2015) en los cristales de cuarzo del estadio de metales base, las cuales comparten similares temperaturas mínimas de atrapamiento (300°-380°C), pero difieren en su contenido de CO_2 y salinidad (Catchpole et al. 2015).

Ageneau (2008) hace referencia a este mismo tipo de mecanismo para explicar los repetidos eventos de ebullición que, durante el estadio de metales base, fueron responsables del incremento en la salinidad a temperatura constante según mediciones en inclusiones fluidas atrapadas en la zonación oscilatoria de esfalerita con contenido variable de Fe en la veta polimetálica Galera en el distrito de Morococha. La ebullición y consecuente exsolución de una fase vapor de H_2S pudieron ser inducidas por un mecanismo de despresurización durante la reapertura de fracturas pre-existentes. La salida del H_2S del sistema habría generado un incremento en la fugacidad de azufre, responsable de las variaciones en el contenido de Fe que se manifiestan a modo de zonaciones composicionales oscilatorias en esfalerita. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ calculados para fluidos en equilibrio con rodocrosita y calcita tardías formadas a 180°C en la veta Galera se superponen a aquellos calculados para fluidos en equilibrio con cuarzo temprano formado a 260°C y rodocrosita y calcita tardías formadas a 180°C en la veta Bonaventura. Ageneau (2008) interpreta que las diferencias mineralógicas entre el estadio de mineralización de metales base y el de carbonatos durante la evolución del sistema hidrotermal

reflejan el descenso de temperatura de fluidos con una misma firma isotópica. Por otro lado, la composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de dichos fluidos (alrededor de -5.0‰) presenta valores intermedios entre fluidos magmáticos (7.5‰) y agua meteórica del Mioceno (-18.0‰), lo cual sugiere una mezcla de fluidos previa a la mineralización de metales base. Adicionalmente, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en esfalerita ($3.1\text{--}3.7\text{‰}$), galena ($2.5\text{--}3.5\text{‰}$) y pirita ($1.5\text{--}6.2\text{‰}$) reportados por Pérez et al. (2011) para la veta cordillerana de San Andrés, ubicada en la parte este del distrito minero de Morococha, sugieren un azufre de origen magmático. Catchpole et al. (2015) y Ageneau (2008) consideran que la mineralización polimetálica en Morococha tuvo lugar a partir de los mismos fluidos hidrotermales responsables de la mineralización de tipo pórfido de Cu-Mo, pero evolucionados a lo largo del tiempo de vida del sistema hidrotermal. Por otro lado, Moritz et al. (2001) evaluaron la relación entre distintos tipos de fluidos durante la formación de los mantos de reemplazamiento y vetas polimetálicas en el Domo de Yauli, en la Cordillera Occidental del Perú. Reportaron composiciones isotópicas de $\delta^{34}\text{S}$ de $+0.5$ a $+4.5\text{‰}$ (CDT) para sulfuros en los mantos y vetas polimetálicas del distrito de Morococha y 0.0 a $+3.5\text{‰}$ en sulfuros espacialmente asociados al pórfido y skarns. Dichos valores de $\delta^{34}\text{S}$ son comparativamente menores a aquellos reportados para mantos de reemplazamiento (-3.5 a $+8.5\text{‰}$) y vetas polimetálicas ($+3$ a $+8\text{‰}$) en el distrito de San Cristóbal-Andaychagua. Moritz et al. (2001) interpretan ambos distritos como parte de un solo sistema hidrotermal y explican esta diferencia de valores de $\delta^{34}\text{S}$ como debida a la incorporación de azufre de origen evaporítico o a diferentes condiciones de fugacidad de oxígeno en los fluidos hidrotermales responsables de la mineralización en San Cristóbal-Andaychagua. Kouzmanov et al. (2011) estudiaron el origen de los cuerpos lenticulares de anhidrita masiva (5 a 25 m de potencia) hospedados en calizas del Grupo Pucará espacialmente asociados a intrusivos del Mioceno en la parte central del distrito minero de Morococha. Todos los valores de $\delta^{34}\text{S}$ para anhidrita masiva caen dentro del rango esperado para la composición isotópica de sulfato marino del Triásico-Jurásico, mientras que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ son menores y se distribuyen en un rango de $+8.3$ a $+13.2\text{‰}$. Además, se determinó un valor de -2.3‰ para la composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ del agua molecular en una muestra de yeso. Los resultados del estudio de isótopos de O y S realizado por Kouzmanov et al. (2011) evidencian la interacción entre la anhidrita masiva en Morococha y fluidos empobrecidos en ^{18}O (fluidos de origen magmático o fluidos re-equilibrados con rocas ígneas durante largos periodos de tiempo). Adicionalmente, las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ determinadas en la anhidrita masiva revelan un importante componente radiogénico en comparación con las intrusiones porfiríticas del Mioceno, lo cual sugiere cierto grado de interacción con paleo-aguas subterráneas (Kouzmanov et al. 2011).

El depósito de Huanzala, en la provincia de Ancash, Perú, integra parte de la franja metalogenética del Mioceno y se ubica en la parte sur de la Cordillera Blanca en los Andes Centrales. Se han registrado 2 estadios de mineralización que se superponen espacialmente (Suzuki & Hayashi 2019): el estadio temprano de baja a intermedia sulfuración con mineralización de Cu-Zn-(Pb) y formación de cuerpos masivos de pirita, skarns metasomáticos y skarns retrógrados, genéticamente asociados a stocks porfíricos de granodiorita (9.2 Ma); y el estadio tardío de alta a intermedia sulfuración con mineralización de Cu-Zn-Pb-(Mn) de tipo Cordillerana y alteración a sericita paragonítica, genéticamente asociado a sills de cuarzo porfírico (7.7 Ma). La tasa de erosión de 1000 m/Ma calculada para los 2 Ma que separan ambos estadios explicaría por qué la mineralización polimetálica de menor profundidad (900 m) se encuentra superpuesta a la mineralización tipo skarn de mayor profundidad (1000 a 3000 m), acorde a las temperaturas y presiones calculadas mediante estudios de inclusiones fluidas. Los valores $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros (pirita, esfalerita, galena y alabandita) del depósito de Huanzala van desde +4.0 a +0.2 ‰ con una media de +2.5 ‰, siendo los sulfuros del estadio de mineralización tardío (tipo Cordillerana) aquellos con valores de $\delta^{34}\text{S}$ más ligeros. Dichos valores sugieren que el S es de origen magmático. Los resultados calculados para el fraccionamiento isotópico entre la galena y los demás sulfuros coexistentes del depósito Huanzala corroboran un posible equilibrio isotópico entre los sulfuros. Sin embargo, las temperaturas obtenidas por microtermometría de inclusiones fluidas en fluorita (207-290°C) en cuerpos de reemplazamiento de carbonatos no coinciden con las temperaturas calculadas por termometría isotópica para los pares esfalerita II-galena (386-683°C) en las mismas muestras. Suzuki & Hayashi (2019) atribuyen esta discrepancia a microinclusiones de calcopirita diseminada en la esfalerita II (*chalcopyrite disease*) identificadas mediante microscopio petrográfico. Los autores interpretan que los fluidos que transportaban Cu^{+1} y S^{-2} en solución reaccionaron con el FeS en la esfalerita durante el estadio de mineralización tardío, y precipitaron calcopirita alterando la composición isotópica de $\delta^{34}\text{S}$ de la esfalerita que previamente había co-precipitado con la galena. Esta textura no se aprecia en la esfalerita I, lo cual explica que las temperaturas calculadas por termometría isotópica en pares esfalerita I-galena en los cuerpos masivos de pirita (291-411°C) y skarn de granate (332°C) sí coincidan con los resultados estimados por microtermometría de inclusiones fluidas (380-391°C y 322-385°C).

El depósito Cerro de Pasco se ubica en el centro del Perú y la suma de su producción histórica y recursos es mayor a 175 Mt con 7% Zn, 2% Pb y 3 oz/t Ag. Este depósito presenta

un estadio tardío de mineralización de Zn-Pb-Ag-Cu-Bi con 2 estilos bien marcados: i) vetas Cordilleranas hospedadas en el margen este de un complejo de domo-diatrema del Mioceno medio, en la parte oeste del depósito; y ii) cuerpos de reemplazamiento de carbonatos en las partes centro y este (Baumgartner et al. 2008). Los cuerpos de reemplazamiento en la parte este presentan un marcado zonamiento mineralógico con alunita y cuarzo en el interior y caolinita hacia el exterior. La composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ calculada por Baumgartner et al. (2006) para fluidos en equilibrio con caolinita (+2.0 a +9.0 ‰) es compatible con los valores $\delta^{18}\text{O}$ esperados para fluidos derivados de magmas félsicos. No obstante, los valores de δD (-65 a -110 ‰) son considerablemente menores. Los autores interpretan que el patrón de variación de $\delta^{18}\text{O}$ y δD en un diagrama bivalente para caolinita de distintas zonas puede ser explicado por una mezcla entre fluidos magmáticos y aguas meteóricas que han experimentado un extenso intercambio isotópico con la roca hospedante enriquecida en ^{18}O en un sistema convectivo abierto (elevada relación agua/roca). Este mecanismo también ha sido propuesto por Rye & Sawkins (1974) para explicar el amplio rango valores de δD reportados para inclusiones fluidas en calcita precipitada durante el estadio subsiguiente a la mineralización de vetas polimetálicas de Ag-Pb-Zn-Cu en el depósito Casapalca, ubicado en el flanco oeste de los Andes Centrales. Se han identificado 3 estadios de mineralización en Casapalca: i) estadio principal de sulfuros; ii) estadio tardío de sulfuros y sulfosales; iii) estadio post-sulfuros con precipitación de 2 generaciones de calcita. Los valores promedio de $\delta^{18}\text{O}$ de 7 ‰ y el estrecho rango de valores de δD (-60 a -48 ‰) reportados para inclusiones fluidas y/o calculados para fluidos en equilibrio con esfalerita, tetraedrita y cuarzo de los 2 primeros estadios de mineralización sugieren que los fluidos mineralizantes provinieron de una misma fuente cuya firma isotópica es compatible con fluidos de origen magmático. La participación de fluidos meteóricos fue importante en el estadio post-sulfuros, y se manifestó como un descenso de ~50 ‰ en el promedio de valores de δD reportados para inclusiones fluidas en calcita de 1^{era} generación (entre -117 y -96 ‰), y un ligero incremento en los valores $\delta^{18}\text{O}$ atribuido al intercambio isotópico entre los fluidos meteóricos y litologías comparativamente enriquecidas en ^{18}O a alta temperatura y en profundidad. Durante la precipitación de la 2^{da} generación de calcita, el rango de valores de δD decreció (-104 a -151 ‰) como sucedió también con los valores de $\delta^{18}\text{O}$ (-6.2 a 1 ‰). Rye & Sawkins (1974) interpretan que los fluidos hidrotermales tardíos (2^{da} generación de calcita) son predominantemente producto de la mezcla entre aguas meteóricas con diferentes valores de δD (atribuido a distintas paleoalturas en las zonas de recarga del acuífero en periodos con altas tasas de levantamiento de los Andes y/o erosión) y que experimentaron diferentes grados de intercambio isotópico de O con litologías corticales. El

hecho de que la composición de δD del agua superficial hoy en día sea más pesada en comparación con los fluidos mineralizantes durante la 2^{da} generación de calcita sugiere que la paleoaltura en la zona de recarga era comparativamente mayor (Rye & Sawkins 1974).

1.3. Ambientes evaporíticos marinos y su distribución espacio-temporal

Las evaporitas son rocas sedimentarias compuestas por sulfatos y haluros (\pm impurezas siliciclásticas y carbonatos) que se forman mediante precipitación química a partir de salmueras de origen marino y/o no marino en cuencas hidrológicamente aisladas con climas típicamente cálidos y viento seco (Warren 2010; Warren 2016). Las condiciones ambientales con baja humedad relativa ($P_{\text{vapor}}/P_{\text{vapor saturado}}$ a la misma T; **Anexo I**) promueven elevadas tasas de evaporación (ver modelo de saturación adiabática y procesos de enfriamiento evaporativo; Moran & Shapiro 2004; Çengel & Boles 2009; Tejeda-Martínez et al. 2018) y la consecuente sobresaturación de ciertos solutos (p.ej. CaSO_4 , CaCl_2 , etc) en las salmueras residuales (H_2O solvente) (Rabizadeh 2016; Van Driessche et al. 2019). Si las condiciones son favorables, la nucleación y crecimiento de cristales de sales y su posterior acumulación en el fondo de una cuenca pueden resultar en la formación de cientos de metros de secuencias evaporíticas en ambientes sedimentarios denominados “cuencas salinas” (p.ej. el depósito evaporítico Iren, en la cuenca Precaspian en Rusia-Kazajistán, con espesores de hasta 4.5 km acumulados durante 5 Ma en el Pérmico inferior; ver Jackson & Hudec 2017).

Los ambientes evaporíticos marinos son responsables de generar lo más grandes depósitos de sal en la historia de la tierra (Warren 2010). Si bien cierta cantidad de cloruros y sulfatos pueden ser transportados en forma de aerosol desde el mar hacia zonas ubicadas a mayor cota dentro del continente (p.ej. desierto de Atacama en Chile; Warren 2010; Tapia et al. 2018), este mecanismo no es eficiente para formar mega-depósitos evaporíticos de escala regional. Caso contrario, si existe una conexión directa y permanente entre un potencial ambiente evaporítico y el mar abierto, la dilución de las salmueras impediría la sobresaturación de solutos o disolvería las evaporitas previamente formadas. Para generar mega-acumulaciones de evaporitas se requiere alcanzar un delicado equilibrio entre el suministro de solutos al sistema y la tasa de evaporación en el mismo, así como mantener dicho equilibrio durante suficiente tiempo (Warren 2016; Jackson & Hudec 2017).

Los ambientes hipersalinos de tipo *basinwide* se caracterizan por que el ingreso de solutos al sistema tiene lugar a través de acuíferos que conectan indirectamente el mar abierto

con cuencas endorreicas hidrológicamente aisladas (Warren 2016; Jackson & Hudec 2017). Estas cuencas alcanzan elevadas tasas de evaporación debido al fenómeno de calentamiento adiabático y secado del aire a medida que este desciende por depresiones topográficas a cotas por debajo del nivel del mar (ver explicación en **Anexo I**). Estos ambientes suelen formar mega-acumulaciones de halita en zonas de rift (p.ej. Mar Rojo, Hormoz), cuencas intracontinentales (p.ej. Zechstein), cuencas de tipo SAG (p.ej. Golfo de México, South Atlantic Aptian) y cuencas de antepaís (p.ej. Precaspian, Missinian) (Warren 2010; Jackson & Hudec 2017).

En evaporitas de plataformas carbonatadas, la entrada directa pero restringida de agua de mar en cuencas epicontinentales o pericontinentales puede generar ambientes hipersalinos de tipo lagoon y sabhka en plataformas carbonatadas, siempre y cuando existan condiciones ambientales y geomorfológicas adecuadas que eviten la re-homogenización química entre las salmueras y el agua de mar abierto (Warren 2010, 2016). Estos ambientes suelen formar mega-acumulaciones de sulfatos, como por ejemplo en el depósito evaporítico Khuff ($1.8 \times 10^6 \text{ km}^3$) entre Arabia e Iran, interpretado como una plataforma marina pericontinental conectada al Océano Tetis en el Pérmico superior (Jackson & Hudec 2017).

Las cuencas salinas más grandes del planeta (mega-evaporitas) están genéticamente asociadas a la convergencia de procesos seculares de escala global (**Figura 3**):

- **Los ciclos de ensamble y ruptura de supercontinentes**

Los procesos tectónicos en márgenes convergentes o divergentes conllevan la formación de grandes cuencas hidrográficamente aisladas, con profundidades por debajo del nivel del mar y ubicadas en los márgenes de placa (Xie & Heller 2009; Warren 2010). Los decrementos más importantes de la salinidad del agua de mar estimados por Hay et al. (2006) y la depositación de las mayores masas de sal (mega-evaporitas) registradas en la historia de la Tierra (**Figura 3**; Warren 2010) coinciden temporalmente con eventos tectónicos de escala global como el rompimiento de Rodinia (Precámbrico-Cámbrico) y el ensamble de Pangea (Carbonífero-Pérmico). Además, cuando las corrientes de circulación atmosférica se topan con barreras orogénicas que concentran la humedad en un flanco, se instauran condiciones ambientales áridas en el flanco opuesto (p.ej. el depósito evaporítico Zechstein del Pérmico superior; Williams-Stroud & Paul 1997; Geluk 1999; Fluteau et al. 2001; Van den Belt & Van Hulten 2011; Jackson & Hudec 2017). Finalmente, es posible correlacionar temporalmente las variaciones seculares de la tasa de creación de corteza

oceánica en márgenes divergentes (actividad volcánica submarina en dorsales centro-oceánicas) con las variaciones seculares en la concentración de Ca^{2+} , SO_4^{2-} y Mg^{2+} en el agua de mar (**Figura 3**). Este fenómeno repercute en la diversidad mineralógica primaria de sales de K (p.ej. silvita) y de Mg (p.ej. kieserita, epsomita, bischofita) en evaporitas marinas, siendo los denominados océanos de calcita y océanos de aragonito los más ricos en KCl y MgSO_4 , respectivamente.

- **Los superciclos climáticos:** los periodos “*greenhouse*” se caracterizan por una gran acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera, el incremento de la temperatura en la superficie de la tierra, y el deshielo de los casquetes polares (Francis 2013). Como resultado, la amplitud y frecuencia de los cambios eustáticos del nivel del mar son menores y las condiciones de salinidad en ambientes evaporíticos con conexión directa al mar (p.ej. plataformas carbonatadas) se mantienen estables (Jackson & Hudec 2017). En el caso de evaporitas de plataforma carbonatada, Warren (2016) explica que las fluctuaciones en el nivel del mar durante ciclos glaciares e interglaciares en periodos “*icehouse*” incurren en un mal desarrollo lateral de las facies de barrera, reduciendo así el aislamiento hidrográfico en las zonas de lagoon y sabkha y mermando la producción evaporítica. Finalmente, según Warren (2010), el desarrollo de casquetes polares durante el Neógeno (~12 Ma) ha inducido el decremento del gradiente de temperatura meridional y migración (y/o retraimiento) de las celdas de convección atmosférica Hadley hacia el ecuador; reduciendo la franja latitudinal de climas áridos con elevadas tasas de evaporación (*horst latitude*, ~15° - 45° S y N).

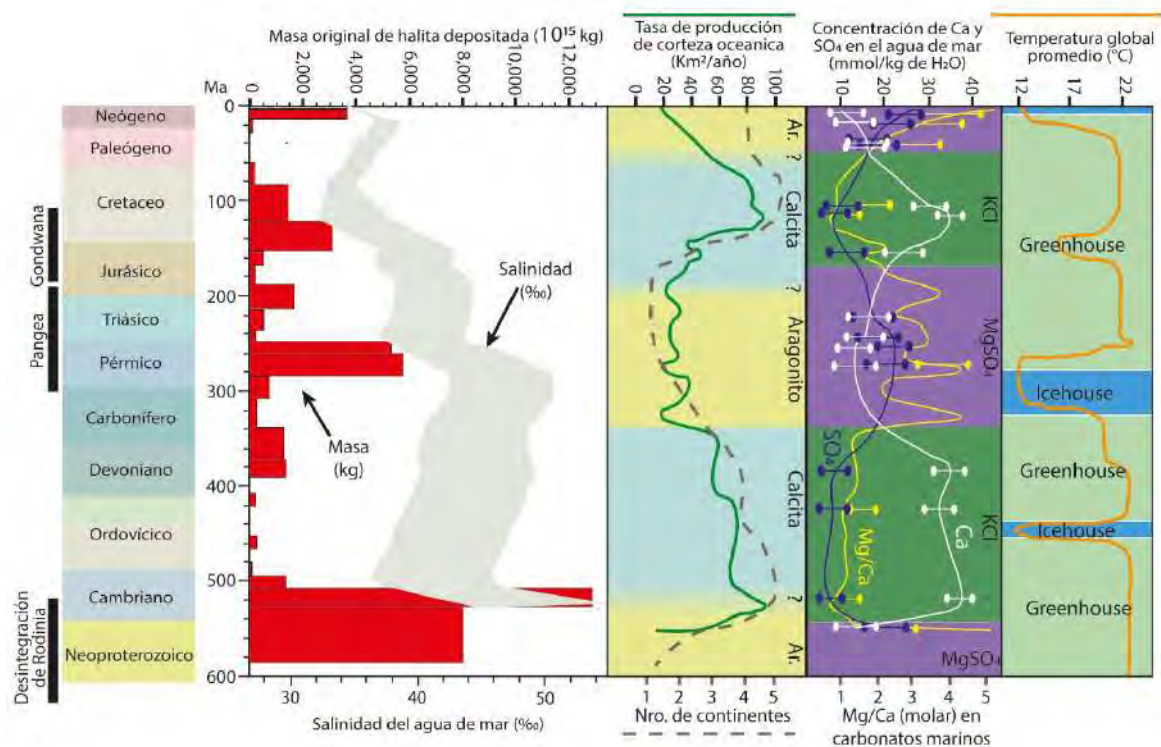


Figura 3. Variaciones seculares en la distribución temporal de los depósitos de sal más grandes en la historia. La masa original de halita depositada incluye la parte re-disuelta y reciclada hacia el agua de mar que no fue preservada en el depósito. Referencias: masa original de halita deposita, porcentaje de salinidad del agua de mar (Hay et al. 2006), número de continentes, periodos icehouse y greenhouse (Warren 2010, modificado de Fisher 1981 y Condie 2004), temperatura global promedio, tasa de expansión del fondo oceánico, predominancia de sales de K y Mg (Jackson & Hudec 2017 modificado de Gaffin 1987, Hardie 1990, Hardie 1996 y Warren 2006), variaciones seculares en la composición química del agua de mar, mineralogía de carbonatos marinos (Warren 2010, modificado de Lowenstein et al 2001 y Lowenstein et al. 2003).

1.4. Niveles de evaporitas intercalados en la base del Grupo Pucará y su rol en la formación de yacimientos minerales

En Perú, el proceso de desintegración del supercontinente Pangea y la apertura de la Provincia Magmática del Atlántico Central (CAMP) han sido interpretados a partir del estudio de las unidades sedimentarias, rocas volcánicas, plutónicas y metamórficas formadas durante estos eventos, así como mediante la elaboración de reconstrucciones paleogeográficas, estudios de geología estructural, métodos geofísicos y modelos geodinámicos (Fontboté et al. 1990; Rosas et al. 2007; Mišković et al. 2014; Ritterbush et al. 2015; Spikings et al. 2016; Carrillo et al. 2021).

La “*sharp erosional surface*” descrita en el contacto superior del Grupo Copacabana en la Cordillera Oriental marca el inicio de un periodo de transición desde la fase de deformación compresiva Tardihercínica del Pérmico superior–Triásico medio (Orogenia Gondwánide; Chew et al. 2016; Carrillo et al. 2021), a las condiciones de extensión que caracterizaron al

margen suroeste de Gondwana durante el Mesozoico (Tankard et al. 1995). En este contexto, el adelgazamiento litosférico en Perú y Bolivia desde el Pérmico superior hasta el Jurásico inferior favoreció en reiteradas ocasiones la reactivación de antiguas zonas de debilidad cortical con dirección noroeste, las cuales son interpretadas como zonas de sutura heredadas de la acreción de microcontinentes a lo largo del margen occidental del Cratón Amazónico desde el Mesoproterozoico hasta el Paleozoico inferior (p.ej. terreno alóctono Arequipa-Antofalla en el Mesoproterozoico, terreno alóctono Paracas en el Mesoproterozoico, terreno autóctono Paracas en el Ordovícico medio-Ordovícico superior, terreno autóctono Amotape-Tahuin en el Cretácico inferior, terrenos oceánicos en el Cretácico superior-Paleógeno; Tankard et al. 1995; Ramos 2008; Bellido et al. 2009; Jaillard et al. 2009; Ramos et al. 2013; Mišković et al. 2014; Chew et al. 2016). Como resultado, los siguientes ambientes tectono-magmáticos fueron instaurados en el Perú durante la primera mitad del Mesozoico:

- Rift Mitu: en el Triásico medio, el régimen tectónico extensivo y la heredada arquitectura litosférica del margen occidental de Gondwana promovieron la formación de un sistema de *half grabens* y cuencas *pull-apart* denominado Rift Mitu, cuyo eje central (axial) coincidió con el eje axial de la actual Cordillera Oriental (Sempere et al. 2002; Mišković et al. 2014; **Figura 4**). La depositación synrift del Grupo Mitu conforma el registro litoestratigráfico de ~20 Ma de actividad volcánica bimodal alcalina y acumulación de sedimentos continentales durante el Triásico medio e inicios del Triásico superior (~240 Ma a ~220 Ma; Spikings et al. 2016). En el Perú Sur (~10.5 y 14°S), las cordilleras Carabaya y Andahuaylas abarcan un cinturón de plutones peraluminosos de edad Triásica (236.3±0.9 a 223.7±0.1 Ma; Spikings et al. 2016), el cual representa la continuación sureste de la actividad magmática asociada al contexto tectónico del margen occidental de Gondwana durante el desarrollo del Rift Mitu (Sempere et al. 2002; Mišković et al. 2014). Spikings et al. (2016) destacan que el cese del proceso de rifting (~220 Ma) coincidió con un cambio en la dinámica de subducción (~216 Ma) registrado por andesitas y basaltos calco-alcalinos del Arco Chocolate (~216-135 Ma; Boekhout et al. 2013) en el terreno Arequipa. Estos autores consideran que el abortamiento del Rift Mitu pudo estar asociado a un cambio de la velocidad de convergencia de las placas.
- Cuenca Pucará: luego de finalizada la subsidencia regional controlada por fallas del rift Mitu, la corteza extendida experimentó un fenómeno de contracción térmica por enfriamiento (“sagging of cooling”) y el relajamiento de esfuerzos tectónicos

extensionales permitió la unión de los depocentros dando paso a una subsidencia regional post-Rift Mitu de la Cuenca Pucará en el Triásico superior (Rosas et al. 2007). Una vez establecida la conexión con mar abierto en el extremo NO de la cuenca (zona en la que hoy se encuentran el departamento Lambayeque), la incursión marina del Noriano (227-208 Ma) instauró un mar epicontinental en el que tuvo lugar la precipitación química y bioquímica del Grupo Pucará (**Figura 4**). La compleja (y dinámica) evolución temporal de la cuenca pericratónica Pucará puede dividirse en 3 intervalos de tiempo a partir de la discriminación del registro sedimentario (Rosas et al. 2007). La Formación Chambará conforma episodios de transgresión marina y es descrita como dolomías grises con intercalaciones de calizas depositadas en una plataforma carbonatada sobrealimentada (tasa de subsidencia > tasa de alimentación) con subsidencia post-Mitu (Rosas et al. 2007). La Formación Aramachay presenta espesores relativamente constantes y es descrita en la parte oriental como calizas negras y lutitas bituminosas que marcan un episodio de sedimentación profunda y/o condiciones anóxicas en una cuenca sub-alimentada (tasa de subsidencia < tasa de alimentación), y en la parte occidental, como dolomías ricas en chert con bioclastos de esponjas silíceas de ambiente marino somero (Rosas et al. 2007; Rosas et al. 2014; Ritterbush et al. 2014, 2015). La Formación Condorsinga, descrita como calizas de rampa carbonatada, registra episodios de regresión marina (Fontboté et al. 1990). La subsidencia de la Cuenca Pucará fue controlada por fallas de rumbo NNO heredadas del Rift Mitu y responsables de enormes variaciones de potencia registradas en el Grupo Pucará en el Perú Central, especialmente en la Formación Chambará (25 m en Tingocancha, 557 m en Tarmatambo y 1170 m en San Vicente; Rosas et al. 2007).



Figura 4. Mapa esquemático de la distribución espacial de los principales terrenos acrecionados contra el margen occidental del cratón Amazónico (modificado de Ramos 2008; Bellido et al. 2009; Jaillard et al. 2009; Spikings et al. 2016). Ilustración esquemática de la distribución paleogeográfica de la Cuenca Pucará y su relación espacial con el eje axial del Rift Mitu (modificado de Rosas et al. 2007; Spikings et al. 2016). La figura no incluye los afloramientos del Grupo Pucará hacia el Este (ver Erlich et al. 2018 y referencias en Carrillo et al. 2021). Ubicación de los principales reportes de la Formación Pareni (azul) (modificado de Sempere & Cotrina 2018; de Oliveira et al 2020).

El desarrollo de depósitos evaporíticos supramareales (facies sabkha) e intermareales (facies lagoon) es común dentro del ciclo sedimentario en ambientes carbonatados perimareales en climas extremadamente áridos (**Figura 5; Wilson 1975**). Descripciones previas de secuencias evaporíticas en la Formación Chambará, miembro inferior del Grupo Pucará (Fontboté et al. 1990; Moritz et al. 1996; Parsep 2000; Rosas et al. 2007; Baby et al. 2019; de Oliveira et al. 2020; Carrillo et al. 2021), y su correlación espacial con la franja metalogénica de yacimientos Mississippi Valley Type (MVT) de Pb-Zn más importante en Sudamérica (Acosta et al. 2009a) son expuestas a continuación:

La mineralización masiva estratoligada de sulfuros en el yacimiento Shalipayco, Zona Subandina del Centro del Perú, se desarrolló de forma selectiva en los niveles con mayor porosidad y permeabilidad de la Formación Chambará (fuerte control litológico), descrita por de Oliveira et al. (2021) a partir de su subdivisión en 4 unidades (**Figura 6**). En la unidad Chambará I describen clastos redondos de calcedonia oscura locales (estadio post-mineralización) cortando sulfuros y/o rellenando cavidades previamente ocupadas por nódulos de evaporita. En la unidad Chambará II han sido reportados localmente horizontes evaporíticos reemplazados o disueltos. En la unidad Chambará III se identificaron nódulos de calcita pseudomórfica después de anhidrita, brechas evaporíticas similares a las descritas en Florida Canyon por de Oliveira et al. (2019), y horizontes de algal mats con relictos de evaporita.

La correspondencia entre las relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medidas en la dolomita previa a la mineralización en Shalipayco (diagénesis por soterramiento, 0.70773-0.70857), el agua de mar en el Noriano (0.7075-0.7082; Koepnick et al. 1990; Korte et al. 2003) y las calizas de la Formación Chambará (0.707650-0.708254) sugieren que los fluidos implicados en la dolomitización transportaban solutos lixiviados del propio Grupo Pucará (Gorzawski et al. 1989; de Oliveira et al. 2021). Así mismo, el acentuado incremento en la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en los carbonatos (0.70830-0.70898) asociados a la mineralización económica refleja la participación de fluidos de circulación más profunda (p.ej. rocas siliciclásticas y/o basaltos alcalinos del Grupo Mitu; Moritz et al. 1996), posiblemente responsables de transportar los metales económicos en Shalipayco.

De acuerdo a de Oliveira et al. (2021), el incremento de presión y temperatura en las secuencias carbonatadas evaporíticas ricas en materia orgánica de la Formación Chambará durante la diagénesis por soterramiento promovió reacciones de sulfatoreducción termoquímica (TSR) entre el H_2S , CaSO_4 y CH_4 , y el consecuente reemplazamiento de las

secuencias evaporíticas (yeso y anhidrita) por carbonatos y generación de azufre reducido como un sub-producto del proceso. La gran porosidad en estos horizontes es explicada por la diferencia de volumen molar entre CaSO_4 , CaCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Roncal-Herrero et al. 2017). Según estos autores, el evento mineralizante habría tenido lugar debido a la reacción del H_2S almacenado en la porosidad de las rocas (Formación Chambará) y los fluidos hidrotermales que transportaban metales de interés económico. La composición isotópica de $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros de Shalipayco (-23.3 a -6.2 ‰) sugiere que por los menos tres cuartas partes del H_2S que participó como reactivo en la TSR fue de origen bacteriano (de Oliveira et al. 2021).

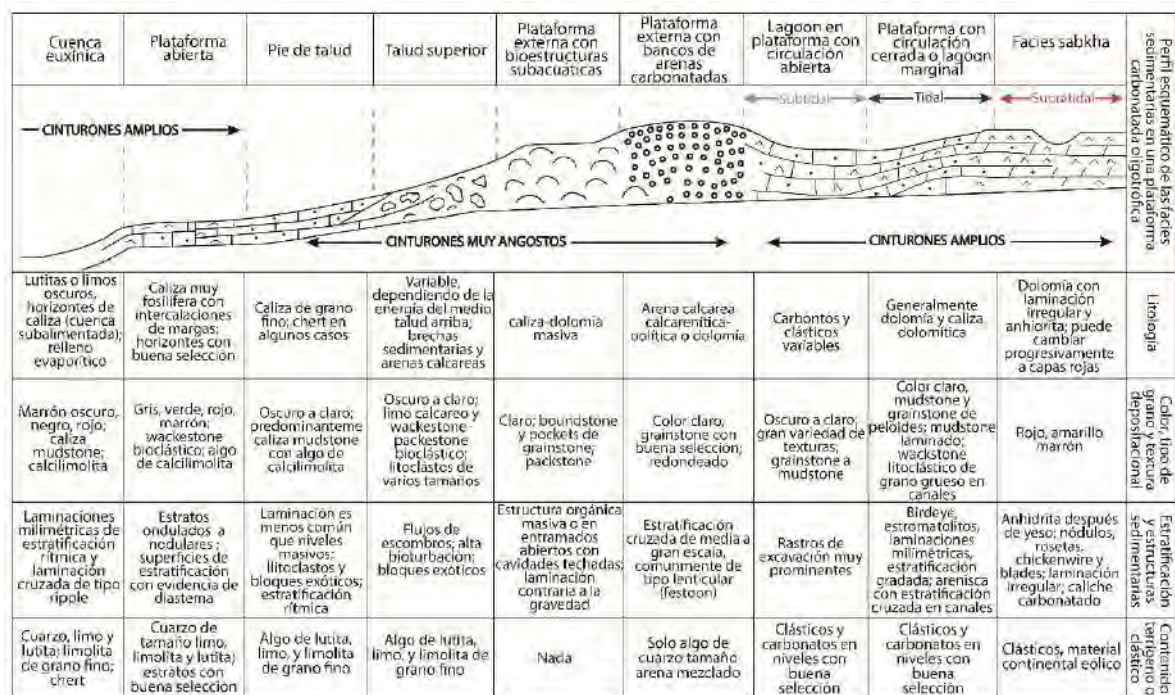


Figura 5. Perfil esquemático y síntesis de las características diagnósticas de cada facie sedimentaria en una plataforma carbonatada oligotrófica (extraído de Wilson 1975).

El yacimiento Florida Canyon, ubicado en la Cordillera Oriental del Norte del Perú, se hospeda en un domo salino con dirección NO limitado al oeste y este por 2 fallas de alto ángulo con rumbo SSO y SE, respectivamente (Reid 2001; de Oliveira et al 2019). El limbo suroeste del domo es atravesado por un sistema de fallas extensionales subverticales con rumbo SSO (p.ej. falla San Jorge), responsables del ascenso de fluidos hidrotermales portadores de metales económicos lixiviados del basamento (p.ej. Grupo Mitu) (Basuki & Spooner 2009; de Oliveira et al 2019). También han sido descritas brechas halocinéticas discordantes a la secuencia carbonatada, formadas por la migración vertical de cuerpos evaporíticos a lo largo de fallas con rumbo SSO (p.ej. falla San Jorge, falla Sam). La posterior disolución del yeso, anhidrita y halita y precipitación de dolomita durante la diagénesis por soterramiento dio como resultado una

brecha caótica con matriz de dolomita blanca y clastos angulosos procedentes de niveles estratigráficos infrayacentes (Morrow 1982; de Oliveira et al. 2019). de Oliveira et al. (2020) consideran que la migración visco-plástica de las evaporitas tuvo lugar en el Jurásico superior, posteriormente a la diagénesis temprana pero previamente a la diagénesis por soterramiento. El soterramiento del Grupo Pucará durante la depositación de las areniscas de la Formación Sarayaquillo (Jurásico medio-Jurásico superior) y conglomerados de la Formación Goyllarisquizga (Cretácico inferior), así como el apilamiento de escamas corticales (fallamiento inverso) que caracteriza a la orogénesis Andina, instauraron las condiciones de presión y temperaturas necesarias para la evolución diagenética de la Formación Chambará (de Oliveira et al. 2020).

Las composiciones isotópicas $\delta^{34}\text{S}$ de sulfuros (-5.8 a +10.4 ‰; de Oliveira et al. 2019) en Florida Canyon evidencian que, a pesar de que los mecanismos de generación de azufre reducido descritos para Shalipayco (de Oliveira et al. 2021) también tuvieron lugar, la incorporación de S reducido transportado junto con los hidrocarburos durante su entrapamiento (p.ej. bitumen sólido en los poros de las secuencias dolomitizadas) jugó un rol más importante. Además, no se puede descartar la incorporación de azufre reducido por actividad bacteriana (-5.8 ‰) (Basuki et al. 2008; de Oliveira et al. 2019). Según de Oliveira et al. (2019), la trampa estructural que conforma el domo salino en Florida Canyon pudo haber focalizado fluidos que transportaban S reducido de distintos orígenes, y procedente de distintos niveles estratigráficos y/o zonas de la cuenca.

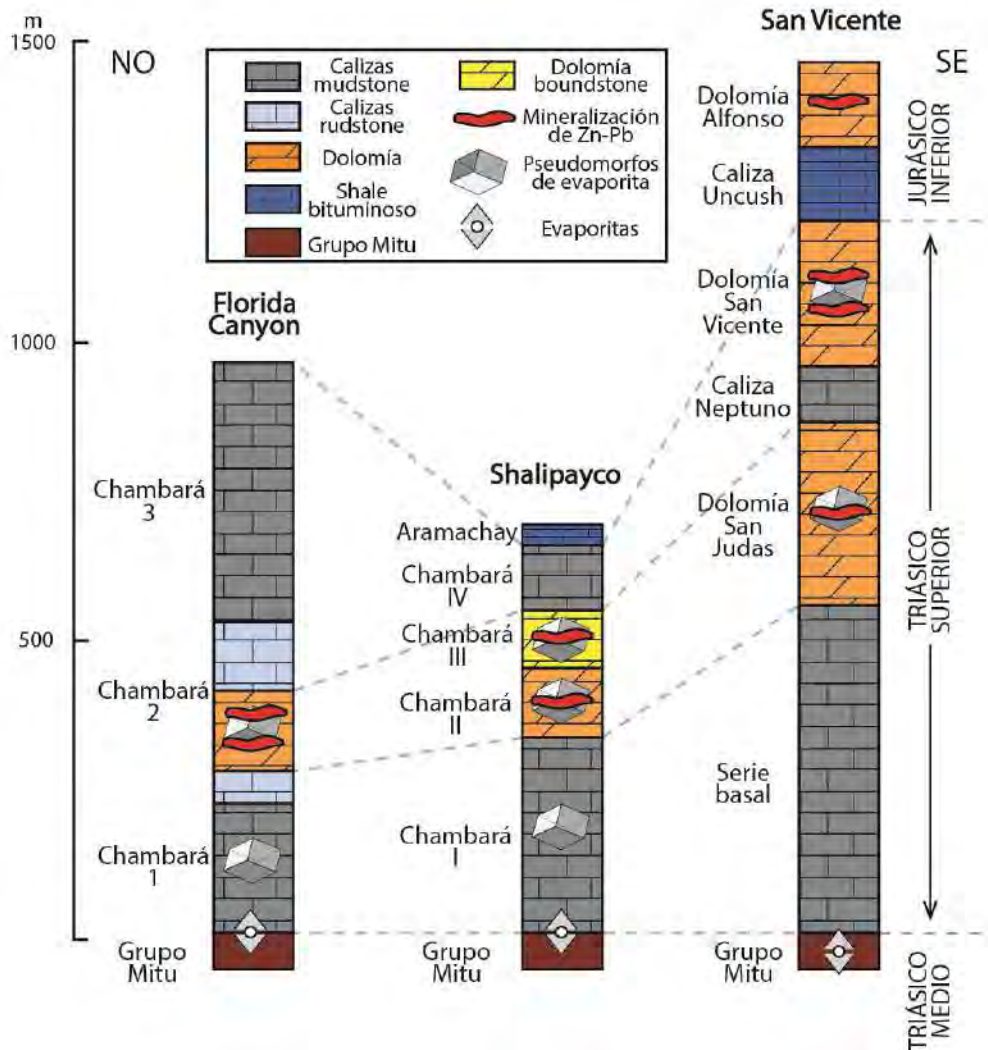


Figura 6. Columnas estratigráficas de la Formación Chambará en los yacimientos de tipo MVT Florida Canyon (de Olivera et al. 2019), Shalipayco (de Olivera et al. 2020) y San Vicente (Fontboté & Gorzawski 1990). La correlación entre la base y techo de una unidad sedimentaria con el inicio y fin de las épocas geológicas no es exacta y debe utilizarse solo como un esquema referencial.

En el yacimiento San Vicente, Zona Subandina del Centro del Perú, la parte inferior de la Formación Aramachay y superior de la Formación Chambará registraron ciclos de sedimentación tidal flat, lagoon y barrera, (**Figura 5**, **Figura 6**) compuestos por 3 unidades peritidales de plataforma carbonatada dolomitizadas prácticamente libres de contenido detrítico (Fontboté & Gorzawski 1990; Dávila et al. 2000). La mineralización masiva de sulfuros se desarrolló de forma selectiva en las 3 unidades pervasivamente dolomitizadas (Fontboté & Gorzawski 1990; **Figura 6**). En la Dolomita San Vicente, la más importante desde un punto de vista económico, los sulfatos han sido reemplazados por carbonatos y la mineralización conforma cuerpos lenticulares espacialmente asociados a las facies lagoon y tidal flat (intercalaciones de dolomicritas bituminosas con cryptalgal lamination y moldes de

evaporitas). También se han reportado cristales de galena con texturas pseudomórficas después de yeso. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de esfalerita y galena (+6.8 a +13.0 ‰; Fontboté & Gorzawski 1990) sugieren que el S es de origen evaporítico y proviene de la TSR de anhidrita y/o yeso (evaporitas en la Formación Chambará y/o margas yesíferas en los últimos 100 m del Grupo Mitu; **Figura 6**) con la participación de carbono orgánico, hierro ferroso y/o H_2 como posibles reactivos. Schütfort (2001) comparó las variaciones sistemáticas en las composiciones isotópicas de sulfuros en San Vicente con modelos de fraccionamiento isotópico que describen posibles evoluciones físico-químicas de fluidos hidrotermales, concluyendo que es poco probable que la TSR haya ocurrido in-situ. Schütfort (2001) considera que el Fe^{+2} en las areniscas del Grupo Mitu es el agente reductor más probable implicado en la generación de S reducido en San Vicente.

Diversos autores conciertan que el complejo estilo de deformación descrito en la Faja Plegada y Corrida en la Zona Subandina del centro y norte del Perú ha sido fuertemente influenciado por la presencia de importantes cuerpos evaporíticos de escala regional (Aleman & Markstein 1993; Calderón et al. 2017; Sempere & Cotrina 2018; Baby et al. 2019). Sin embargo, aún no existe un consenso con relación a la ubicación estratigráfica (y edad) de dichas evaporitas. Las interpretaciones de secciones sísmicas y revisión estratigráfica realizadas por Alemán & Marksteiner (1993) y Witte et al. (2018) en la Cuenca Huallaga soportan la ubicación estratigráfica propuesta por Sempere & Cotrina (2018) para la sal Pareni, es decir, en la interfase Grupo Mitu-Grupo Pucará. Wine et al. (2002), Moretti et al. (2013) y Zamora et al. (2018) ubican las evaporitas en la base de la Formación Sarayaquillo en la cuenca Huallaga, sub-cuenca Pachitea y la parte norte de la cuenca Ucayali. Rodríguez & Chalco (1975) y Calderón et al. (2017) consideran que las evaporitas tienen edad Pérmico superior y habrían servido como nivel de despegue estructural en el techo de la Formación Ene-Noi, y facilitado el desarrollo de la falla Chazuta (> 40 km de desplazamiento relativo) y el anticlinal Biabo en la cuenca Huallaga. Recientemente, Carrillo et al. (2021) han reconciliado la cronoestratigrafía de la sal en el Perú y plantean la existencia de 2 mega-acumulaciones de sal durante la evolución geodinámica del margen occidental de Gondwana: sal del Pérmico superior, depositada de forma sincrónica a los carbonatos de la Formación Shinai durante un periodo de relajación de esfuerzos tectónicos; (2) sal del Triásico superior, depositada de forma sincrónica a los carbonatos del Grupo Pucará (periodo de subsidencia termal) entre el Noriano y Raetiano (217 a 204 Ma).

Sempere & Cotrina (2018) interpretan las secuencias evaporíticas estratigráficamente ubicadas en la base del Grupo Pucará en la parte occidental de la Amazonía Peruana (**Figura 4**) como el registro de una gran cuenca salina durante la incursión marina del Noriano. En este sistema transicional entre el ambiente sedimentario continental del Grupo Mitu y el marino somero del Grupo Pucará habría tenido lugar la precipitación química de la Formación Pareni, que comprende centenares de metros de secuencias evaporíticas (halita, yeso y anhidrita) con un volumen estimado mayor a 100,000 km³ (Sempere & Cotrina 2018). El ambiente paleogeográfico de la cuenca salina del Triásico tardío ha sido reconstruido por Carrillo et al. (2021) a partir del estudio de secciones sísmicas, litología y cronoestratigrafía de la Cordillera Oriental y retrocuencas de antepaís en el norte y norte-centro del Perú. Los autores plantean que un paleo-alto estructural con dirección NO heredado del rift Mitu dividió la cuenca Pucará en 2 sub-cuencas, instaurando un ambiente restringido en la sub-cuenca oriental (conexión al mar desde el NO), y promoviendo el desarrollo de un ambiente hipersalino en un área estimada de ~170 000 km² (área no deformada) que abarcaba también parte de la cuenca Acre (oeste de Brazil).

Sempere & Acosta (2019) plantean una serie de criterios para trazar la distribución espacial de la paleocuenca salina Pareni: (1) presencia de evaporitas estratigráficamente ubicadas entre el Grupo Mitu y el Grupo Pucará (secciones sísmicas o descripción de afloramientos), (2) estilos de deformación propios de tectónica salina afectando a las unidades suprayacentes, (3) nivel de despegue estructural (“detachment fold”) entre el Grupo Mitu y el Grupo Pucará, (4) asociación espacial con cuerpos ígneos intrusivos cuyo ascenso fue facilitado por la presencia de evaporitas. La extensión sur de esta cuenca salina ha sido trazada hasta el suroeste de Bolivia, donde la Formación Ipagazu (equivalente sur del Grupo Mitu y Formación Pareni) y la Formación Ravelo (arenas eólicas y fluviales contemporáneas al Grupo Pucará) fueron preservadas en sinclinales Mesozoicos (p.ej. sinclinal Incapampa; Sempere et al. 2002; Sempere 2020). La extensión lateral de la cuenca salina Pareni hasta la posición paleogeográfica en la que hoy se ubica la Cordillera Occidental (y los cinturones metalogénicos del Mioceno y del Eoceno-Oligoceno; Acosta et al. 2009a; Acosta et al. 2009b; Bissig & Tosdal 2009) aún debe ser evaluada. Descripciones de cuerpos de evaporitas en la Cordillera Occidental incluyen:

- El domo salino de San Blas, que conforma el registro de sal Pareni más occidental reportado hasta el momento. Se ubica en las coordenadas UTM 370 030 E – 8 772 035 N

(huso 18S, WGS84), 6 km al SO de la laguna Junín (Fiestas et al. 2019; Sempere & Cotrina 2018; Sempere et al. 2020). Fiestas et al. (2019) interpretan (1) el complejo estilo de deformación en el Grupo Pucará que alterna zonas intensamente deformadas con niveles no deformados, y (2) la poca deformación que ha experimentado el Grupo Mitu como evidencia indirecta de halocinésis en los alrededores del domo aflorante San Blas (**Figura 7**).

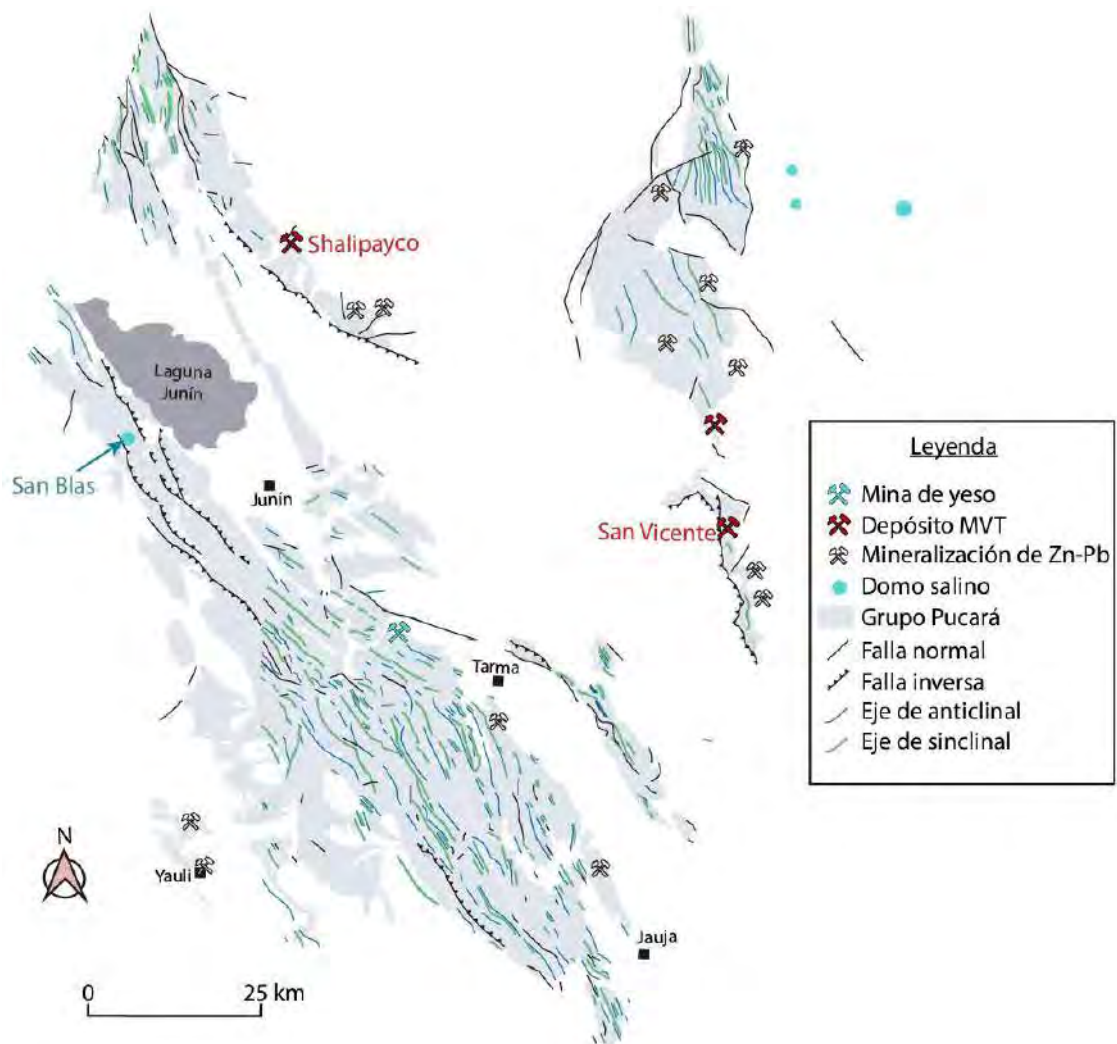


Figura 7. Distribución espacial del Grupo Pucará que aflora en los Andes del Perú central, y principales lineamientos estructurales (pliegues, fallas). También se han georeferenciado los yacimientos de tipo MVT San Vicente y Shalipayco, minas de yeso y ciudades importantes (modificado de Fiestas et al. 2019).

- El “Complejo de Anhidritas” en Morococha (**Figura 8**), compuesto por 60-70% de sulfatos, se ubica estratigráficamente en la base de la Formación Chambará (Haapala 1953). Dicho complejo está conformado por cuerpos lenticulares de anhidrita (+/- yeso) masiva con potencias promedio de 4.5 m (en algunos casos hasta 30 m), intercalados con niveles muy fracturados de rocas carbonatadas localmente eskarnizadas, y

excepcionalmente niveles de lutitas y/o pizarras de hasta 15 m (Haapala 1953; Nagell 1957). La abundancia de las rocas carbonatadas se incrementa gradualmente hacia el techo y base del complejo (Haapala 1953). A grandes rasgos, el complejo de anhidrita es concordante al estilo de deformación impuesto por las unidades estratigráficas suprayacentes. La zona central del complejo presenta el mayor grosor reportado (150 m; Haapala 1953) y se emplaza en un dominio de pliegues con gran longitud de onda, limitado al NE y SO por los sobrecorrimientos Potosí (rumbo NO) y Gertrudis (rumbo SE), respectivamente (Stipetich et al. 2021). En la base y techo del complejo los contactos son sub-verticales, discordantes y brechados y se han reportado inyecciones de sulfato en los estratos carbonatados (Stipetich et al. 2021). Verticalmente al complejo se ha encontrado yeso (selenita) y anhidrita (comúnmente de color púrpura) de grano grueso relleno de fracturas en las secuencias carbonatadas (o sus productos de alteración; Haapala 1953).

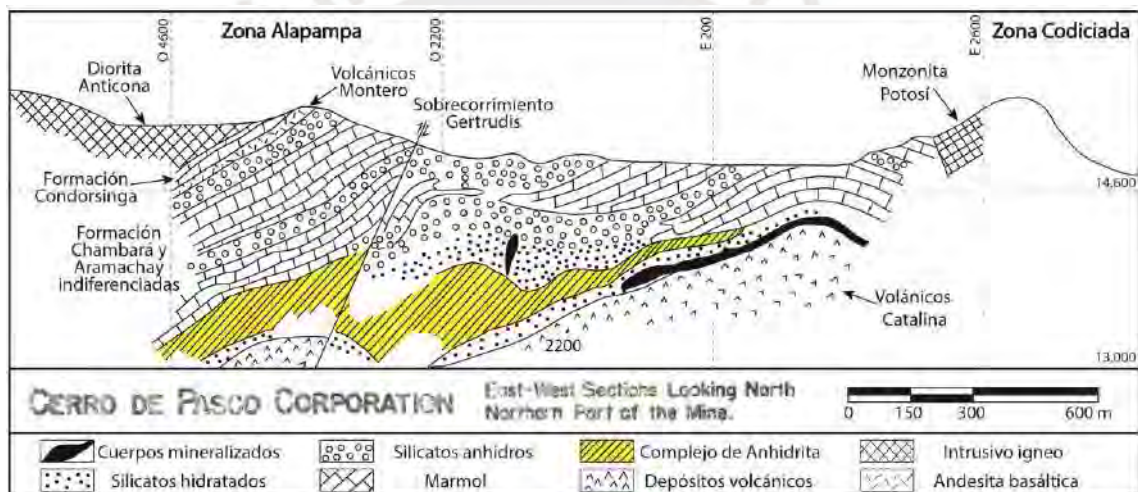


Figura 8. Sección E-W que corta el complejo de anhidrita en la Zona Alapampa en Morococha (modificado de Haapala 1953). La andesita basáltica de los Volcánicos Montero fue analizada por Rosas (1994).

El origen del complejo de anhidrita en Morococha ha sido discutido por varios autores. Nagell (1957) propone un origen magmático-hidrotermal por reemplazamiento selectivo de calizas. Alternativamente, Haapala (1953) y Petersen (1972) coinciden en un origen sedimentario y sugieren una posterior removilización parcial. Estudios de isótopos de S, O, Sr y Nd realizados por Kouzmanov et al. (2011) favorecen la segunda hipótesis, y sugieren que el complejo de anhidrita masiva en Morococha es el resultado de la interacción de evaporitas marinas del Triásico-Jurásico con paleo-aguas subterráneas removilizadas por el gradiente térmico impuesto por la actividad magmática del Mioceno.

Nagell (1957) describe brechas de colapso (< 90 m de potencia) por disolución de evaporitas como resultado de su interacción con aguas meteóricas en las partes más someras del complejo (zonas con predominancia de yeso), comúnmente ubicadas en el contacto entre las evaporitas y los intrusivos. La interpretación de Nagell (1957) se basa en: (1) la angularidad de los clastos (40-15 cm), (2) la ausencia de texturas petrográficas que evidencien cizalla, (3) los reportes de cavernas formadas por disolución de anhidrita (ver también Moore 1936), (4) y el hecho de que, en profundidad, la anhidrita en contacto con los intrusivos no presenta texturas de disolución o recristalización.

Stipetich et al. (2021) interpretan las discordancias locales en la base y techo del complejo, además del intenso fracturamiento en las intercalaciones de calizas y la presencia de escamas de material volcánico arrancadas del Grupo Mitu, como evidencia de un nivel de despegue estructural (“detachment fold”). Dicho nivel representó una discontinuidad reológica que habría actuado como un nivel de despegue durante el desarrollo de los sobrecorrimientos (Stipetich et al. 2021). Concordantemente, en los tramos libres de anhidrita en esta zona de despegue estructural se formaron brechas tectónicas (p.ej. brecha Toldo; Stipetich et al. 2021).

La circulación de los fluidos responsables de la mineralización polimetálica en el distrito fue controlada por un sistema de fallas trans-tensionales dextrales de alto ángulo con dirección NE-SW que cortaron las estructuras plegadas y sobrecorrimientos (p.ej. sobrecorrimientos Gertrudiz y Potosí) formados durante el Cretácico superior-Eoceno (Faja Plegada y Corrida del Maraón; Scherrenberg et al. 2016). Según Stipetich et al. (2021), los niveles de caliza que fueron cortados por la Veta Morro Solar (perteneciente al sistema de fallas con dirección NE-SW) en la zona Alapampa desarrollaron mantos de reemplazamiento (p.ej. Manto Ivette) debido al intenso fracturamiento de las calizas y a la presencia de un sello impermeable representado por niveles de anhidrita masiva. Además, la Veta Morro Solar habría facilitado el ascenso visco-plástico de la anhidrita hasta las calizas dolomitizadas de la Formación Chambará, en donde el zonamiento mineralógico del Cuerpo Esperanza (Cu-Zn), en el techo de la veta, preserva la morfología de 2 diapiros de 40 m de diámetro reemplazados por sulfuros desde sus bordes.

1.5. Niveles de evaporitas en el yacimiento de Ayawilca y sus alrededores

Los niveles de evaporita (anhidrita y yeso) en la zona de estudio han sido identificados 2 km al NE de la mineralización de sulfuros de Ayawilca (**Figura 9**), en la parte este de la Cordillera Occidental del Perú Central. Afloran a lo largo de 1 km en una franja con dirección NO y una potencia de 100 m (Peralta et al. 2019, El-Rassi & Ross 2019; Benites et al. 2021). En afloramiento han sido descritos como secuencias evaporíticas extremadamente deformadas (pliegues parásitos poliarmónicos). Estas secuencias fueron interpretadas por Tinka Resources como evaporitas alóctonas exhumadas desde algún nivel estratigráfico del Grupo Pucará hasta su posición actual (Álvaro Fernández-Baca, comunicación personal). Aparentemente, el ascenso visco-plástico de este cuerpo salino habría sido promovido por estructuras con dirección NNO (p.ej. la falla Chaucha; Peralta et al. 2019).

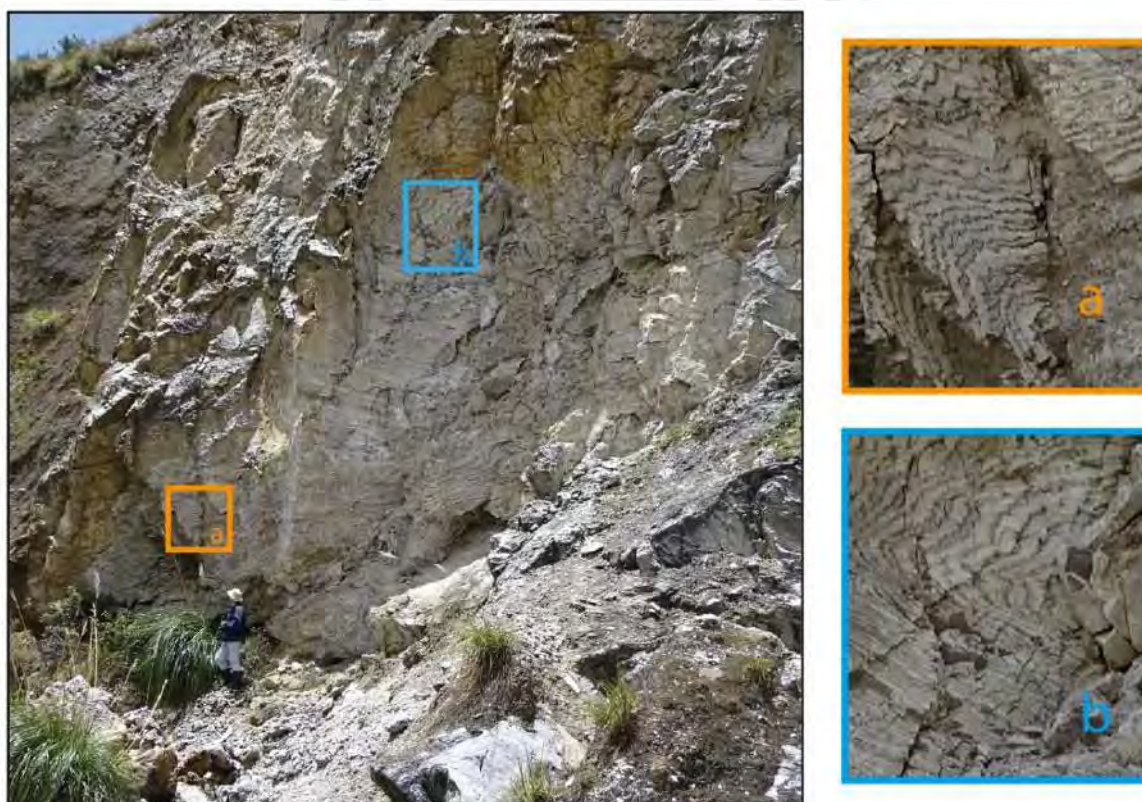


Figura 9. Fotografía del afloramiento con niveles de anhidrita masiva situado 2 km al norte de Ayawilca. Notar la persona a modo de escala. (a) y (b) Detalle de los pliegues parásito (poliarmónicos) en los niveles de anhidrita masiva.

A 1.5 km al norte de Ayawilca (**Figura 10, 11**), el taladro de perforación A17-073 (334 459E, 8 846 615N; huso 18S, WGS84) cortó 536 m continuos de anhidrita masiva en la base del Grupo Pucará, en contacto abrupto con mineralización masiva de sulfuros sobre el techo de las filitas Devónicas del Grupo Excelsior.



Figura 10. Fotografía de la anhidrita masiva (color blanco) interceptada por el taladro de perforación A17-073 (18 S 334459E 8846615N). Notar el contacto abrupto con la mineralización masiva de sulfuros (color negro).

1.6. Problemática

El depósito de Zn-Pb-Ag-In-Sn-Cu de Ayawilca en Pasco, Perú, aloja mineralización de tipo Cordillerana con un recurso indicado de 19.0 Mt (7.2 % Zn, 0.2 % Pb y 16.8 g/t Ag), un recurso inferido de 47.9 Mt (5.4 % Zn, 0.4 % Pb y 20 g/t Ag), y un recurso inferido adicional de 8.4 Mt (1.0 % Sn; Tinka Resources 2021). La presencia de niveles evaporíticos como los descritos en Ayawilca es común en el Grupo Pucará (ver apartado 1.4.; Fontboté et al. 1990; Moritz et al. 1996; Parsep 2000; Rosas et al. 2007; Baby et al. 2019; de Oliveira et al. 2020), siendo de particular interés su asociación espacial (y posiblemente genética) con yacimientos minerales (p.ej., mineralización de tipo cordillerana en Morococha; Haapala 1953; Nagell 1957; Petersen 1972; Kouzmanov et al. 2011; Stipetich al. 2021). Sin embargo, hasta el momento, el origen de los fluidos responsables de la mineralización y de los niveles de anhidrita masiva en Ayawilca no han sido analizados desde un punto de vista isotópico.

1.7. Objetivos del trabajo

Objetivo general: Caracterizar el origen de los fluidos mineralizantes y de los niveles de anhidrita mediante relaciones isotópicas (S y O) en el yacimiento de Zn-Pb-Ag-In-Sn-Cu de Ayawilca, Pasco, Perú.

Objetivos específicos:

1. Reevaluar las condiciones físico-químicas durante la mineralización metálica.
2. Determinar la composición isotópica de azufre en sulfuros y de azufre y oxígeno en niveles de anhidrita masiva.
3. Evaluar un posible origen para el azufre en los fluidos responsables de la mineralización de Zn-Pb-Ag-In-Sn-Cu.
4. Discutir el origen de los niveles de anhidrita masiva en Ayawilca.

1.8. Hipótesis

Acorde con estudios isotópicos desarrollados en otros depósitos de tipo Cordillerano (Rye & Sawkins 1974; Moritz et al. 2001; Baumgartner et al. 2006; Baumgartner 2007; Agneau 2008; Kouzmanov et al. 2008; Kouzmanov et al. 2011; Özen & Arik 2013; Catchpole et al. 2015; Suzuki & Hayashi 2019), es posible que los fluidos responsables de la mineralización de Zn-Pb-Ag-In-Sn-Cu en Ayawilca sean predominantemente de origen magmáticos; sin embargo, no se puede descartar la contribución de fluidos de otra naturaleza. Adicionalmente, la presencia de secuencias evaporíticas marinas dentro del halo de influencia del sistema magmático-hidrotermal pudo haber afectado la composición isotópica de dichos fluidos.

1.9. Justificación

Los reportes de recursos y reservas en el depósito de Zn-Pb-Ag-In-Sn-Cu de Ayawilca en Pasco, Perú, indican un gran potencial económico para actividades mineras extractivas (El-Rassi & Ross 2019). El presente estudio busca aportar conocimiento sobre el origen de los fluidos responsables de la mineralización. Adicionalmente, la presencia de niveles masivos de anhidrita en la misma posición estratigráfica que los cuerpos mineralizados (mantos de reemplazamiento) con mayores leyes de Zn y Sn en Ayawilca constituye una valiosa oportunidad para evaluar el potencial rol de cuerpos evaporíticos en la génesis de yacimientos de tipo cordillerano, ya sea como reservorio de S para la mineralización de sulfuros o ejerciendo

algún tipo de control estructural. En este sentido, el presente estudio pretende evaluar el origen de los niveles de anhidrita masiva en Ayawilca y su posible participación en el sistema magmático-hidrotermal.

2. METODOLOGÍA: MUESTREO Y TÉCNICAS ANALÍTICAS

2.1. Muestreo

Las muestras con mineralización metálica fueron tomadas a partir de testigos de sondajes ubicados en las siguientes zonas de la concesión minera de la empresa Tinka Resources: Ayawilca Oeste, Ayawilca Sur, Ayawilca Central, Campamento, Ayawilca Este, Zona de Valle y Zona 3 (**Figura 10**). Los niveles de evaporitas fueron muestreados en un afloramiento ubicado en coordenadas UTM 334 081 E – 8 847 768 N (huso 18S, WGS84), 2 km al NE de Ayawilca Central (2 muestras; **Figura 9**) y a partir de un tramo de 536 m continuos de anhidrita masiva cortados por el taladro de perforación A17-073 (334 459E, 8 846 615N; huso 18S, WGS84), 1.5 km al N de Ayawilca Central (12 muestras; **Figura 10**. Fotos en **Anexo V**).

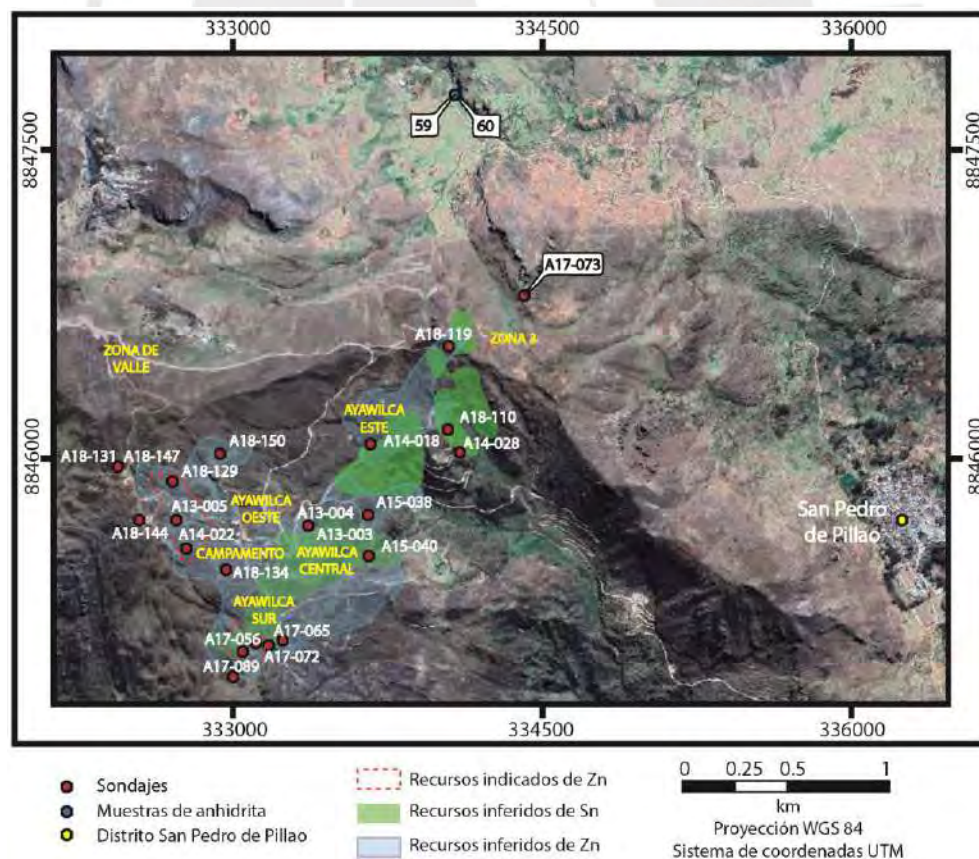


Figura 10. Mapa de ubicación de los puntos de muestreo y distribución espacial de recursos de Zn y Sn en el yacimiento Ayawilca. Las muestras de anhidrita proceden de muestreos de superficie (muestras 59 y 60) y de diferentes profundidades del sondaje A17-073.

2.2. Microscopio petrográfico

Un total de 46 secciones pulidas fueron fabricadas en las instalaciones del laboratorio QEMSCAN en la Sección Ingeniería de Minas de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) para la caracterización petrográfica de las menas, previamente a la extracción de los separados minerales para estudio isotópico. El estudio mineragráfico se llevó a cabo utilizando un microscopio petrográfico marca “Zeiss Primotech” de polarización con luz reflejada equipado con una cámara digital. Fichas individuales con la petrografía de cada sección pulida estudiada se pueden encontrar en Quispe (2020).

2.3. Isótopos de S y O

Las técnicas utilizadas en el presente estudio para la selección y preparación de muestras son similares a las descritas por Quispe (2019). Se utilizó un lápiz rayador para extraer de forma selectiva los minerales de interés para el estudio isotópico. Las muestras de testigos de sondajes fueron previamente pulidas para facilitar el discernimiento visual de las distintas fases minerales en muestra de mano durante su extracción. Para asegurar que las zonas muestreadas fueran monominerálicas, se realizó una inspección exhaustiva de los separados minerales mediante una lupa binocular en la Sección Ingeniería de Minas de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP; **Figura 11**).



Figura 11. Fotografía del microscopio binocular empleado para la inspección visual de las secciones pulidas a muestrear para el presente estudio isotópico.

Los valores de las composiciones isotópicas fueron expresados en delta por mil (δ ‰). Las relaciones isotópicas de S y O se calcularon en relación con las muestras estándar Troilita

del Cañón del Diablo de Viena (V-CDT) y Agua Océanica Media Estándar de Viena (V-SMOW), respectivamente.

La composición isotópica $\delta^{34}\text{S}$ fue determinada en sulfuros y sulfatos. El material particulado resultante del muestreo de laboratorio fue pesado en una cápsula de Sn, a la cual se le adicionó V_2O_5 como catalizador oxidante. La determinación de relaciones isotópicas en sulfuros (**Tabla 1-3**) fue llevada a cabo en un espectrómetro de masas Delta C Finnigan MAT Delta-S equipado con un analizador experimental, en el CCiT-UB de la Universidad de Barcelona. Con respecto a la calibración, se utilizaron los estándares internacionales IAEA S3, IAEA S1, NBS-123 e IAEA S2, al inicio y fin de cada ejecución.

La determinación de relaciones isotópicas de S en anhidrita (**Tabla 4-5**) fue llevada a cabo en un espectrómetro de masas de relaciones isotópicas (IRMS) Thermo Fisher (Bremen, Germany) Delta V Plus equipado con un analizador Carlo Erba 1108 y operado con un flujo continuo de He a través de la interface Conflo III (Spangenberg et al. 2010), en la Universidad de Lausanne, Suiza. El gas SO_2 de referencia fue calibrado utilizando el material de referencia IAEA-S-1 (Ag_2S). La normalización de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ medidos y la evaluación de la reproducibilidad analítica se llevaron a cabo replicando análisis estándares de laboratorio (sulfato de bario con un valor de $\delta^{34}\text{S}$ de +12.7 ‰; pyrite E, -6.7 ‰) y materiales de referencia internacionales IAEA-S-1, IAEA-S-2, y IAEA-S-3 sulfuros de plata (-0.3 ‰, 22.62 ± 0.16 ‰, y -32.49 ± 0.16 ‰, respectivamente) y NBS-127, IAEA-S-5, y barita IAEA-S-6 (21.12 ± 0.22 ‰, 0.49 ‰, y -34.05 ‰, respectivamente) (Brand et al. 2014). La reproducibilidad analítica alcanzada fue de ± 0.3 ‰ (1 SD).

La determinación de relaciones isotópicas de O en anhidrita (**Tabla 4-5**) fue llevada a cabo en un espectrómetro IRMS Delta Plus XL equipado con un analizador elemental Thermo Finnigan con conversión de alta temperatura (TC/EA) (Lavrić and Spangenberg, 2003; Dold and Spangenberg, 2005), en la Universidad de Lausanne. Adicionalmente, en algunas muestras se utilizó un espectrómetro IRMS MAT 253 equipado con un analizador CHNOS y un sistema Thermo Scientific™ EA IsoLink™. Se extrajeron muestras de 0,1 a 0.2 mg de anhidrita, las cuales fueron envueltas en cápsulas de plata para luego ser completamente reducidas en el TC/EA. La conversión del oxígeno a CO tiene lugar a partir de su interacción con un flujo de He a 1450 °C en un reactor de carbón vítreo con un tubo externo de óxido de aluminio. Los gases producidos durante la combustión son transportados a través de la columna cromatográfica por el flujo de He, proceso que implica la separación del CO que luego

ingresará al IRMS. La normalización de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ medidos se llevó a cabo con referencias internacionales de sulfato de bario NBS-127 (+8.59 ‰) y IAEA SO-5 (+12.13 ‰) y SO-6 (-11.35 ‰). La reproducibilidad analítica del TC/EA/IRMS y mediciones del EA IsoLink IRMS fue evaluada replicando análisis estándares de laboratorio (sulfato de bario UNIL, +14.0 ‰; UVA, +12.4 ‰). La reproducibilidad analítica alcanzada fue de $\pm 0.3\%$ (1 SD).

3. SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y GEOLÓGICA

3.1. Situación geográfica

El depósito de Ayawilca se encuentra ubicado entre los distritos de Yanahuanca y San Pedro de Pillao, en la provincia Daniel Alcides Carrión, departamento de Pasco, entre 3300 y 4400 m sobre el nivel del mar (m.s.n.m.). Las coordenadas UTM del área de estudio son 332 260 E - 8 846 710 N y 334 460 E - 8 844 890 N (huso 18S, WGS84; **Figura 12**), 6.4 km al S de la quebrada Linda y 6 km al NO del río Yanahuanga.

El viaje en camioneta desde la ciudad de Cerro de Pasco hasta el depósito Ayawilca dura aproximadamente 2 horas y media, e inicia por la carretera Yanahuanca-Cerro de Pasco hasta el kilómetro 64. A partir de este punto existe un camino sin pavimentar de 25 km que llega al proyecto minero. Por otro lado, el viaje en camioneta desde la ciudad de Huánuco hasta el depósito Ayawilca dura aproximadamente 3 horas y media, e inicia en dirección S por la carretera Ambo-Oyón durante 30 km. A partir de este punto existe un camino sin pavimentar de 85 km que llega hasta el proyecto minero.

El elemento fisiográfico que destaca de la zona de estudio es la superficie Puna, en la Cordillera Occidental. Ésta constituye una superficie de erosión pobremente desarrollada inclinada hacia el SSO, caracterizada por presentar cumbres concordantes y un patrón de drenaje maduro hacia el océano Pacífico (Cobbing et al. 1996). Esta unidad geomorfológica se formó durante 2 periodos de erosión: i) el estadio Chacra o Valle de erosión (14.5-6 Ma), caracterizado por un levantamiento menor a 500 m y la formación de amplios valles con pendientes de erosión moderadas que luego serían utilizados para diversas actividades antrópicas (viviendas y agricultura); ii) el estadio Cañón (6 Ma), caracterizado por un levantamiento de 1500 m y la formación de profundos cañones con hasta 2000 m de diferencia de elevación con la Superficie Puna (Cobbing et al. 1981). Adicionalmente, 2 km al norte del

proyecto minero Ayawilca se aprecian vertientes con depósitos morrénicos compuestos por bloques angulosos rellenos con arcillas, limos y arenas.

El proyecto minero Ayawilca presenta una temperatura promedio anual de 15°C durante el día, con variaciones significativas en función de la altura y la estación del año. Peralta et al. (2019) y El-Rassi & Ross (2019) reportan un periodo de lluvias desde octubre hasta marzo y un periodo invernal generalmente seco desde mayo hasta septiembre, caracterizado por presentar un cielo despejado durante el día y noches frías. Las características meteorológicas en el proyecto minero Ayawilca permiten el desarrollo de campañas de exploración minera durante cualquier periodo del año.





Figura 12. Mapa geográfico y referenciación espacial del proyecto minero Ayawilca.

3.2 Situación geodinámica

La Faja Plegada Corrida del Marañón (FPCM), ubicada en Cordillera Occidental de los Andes Centrales, integra un sistema de pliegues y fallas inversas distribuido en una franja de 1000 km paralela al margen occidental de América del Sur y limitada al norte y sur por las deflexiones de Huancabamba (6° Sur) y Abancay (14° Sur), respectivamente (**Figura 13**;

Scherrenberg et al. 2016). Esta morfoestructura abarca parte del dominio geotectónico IV del Perú (Carlotto et al. 2009) y constituye el componente central del sistema orogénico de los Andes (Mégard 1984). La FPCM está espacialmente asociada a una gran variedad de yacimientos minerales genéticamente relacionados a la actividad magmática del Mioceno, Oligoceno y Eoceno (Acosta et al. 2009a; Bissig & Tosdal 2009; Scherrenberg et al. 2016).

La evolución de la FPCM se enmarca en el ciclo tectónico Andino, el cual inició en el Jurásico inferior con un cambio en la dinámica de subducción de la placa oceánica Nazca/Farallón por debajo del margen occidental de Gondwana (Noblet et al. 1996). La evolución tectónica del sistema orogénico Andino tuvo lugar en 2 periodos con características contrastantes (Seiya & Hiroo 1979; Guardia 2011; Tassara 2013): un primer periodo pre-orogénico (desde el Jurásico inferior) con un régimen tectónico extensional asociado a una subducción de mayor ángulo y bajo grado de acoplamiento sísmico (subducción tipo Mariana); y un segundo periodo (Cretácico Superior) que se caracteriza por un régimen tectónico compresivo en respuesta a un cambio en el estilo de subducción (incremento de velocidad, reducción del ángulo) de tipo Mariana a tipo Chilena, posiblemente atribuido a la separación de África y América del Sur (ruptura de Gondwana en el Cretácico inferior) y consecuente deriva de América del Sur hacia el oeste en dirección a la placa de Nazca/Farallón (Bazán 2013).

La falla Chonta es una estructura de alto ángulo y escala cortical que corta unidades del Paleozoico e incluso el basamento metamórfico del Neoproterozoico. Para finales del primer periodo del ciclo tectónico Andino (~80 Ma), y como resultado de procesos de extensión y sedimentación, la reactivación de la falla Chonta había dividido al trasarco en la Cuenca Peruana Occidental en 2 dominios con características estructurales y estratigráficas muy distintas: el dominio oeste, con una potente secuencia sedimentaria detrítica y marina del Triásico, marina-continental del Jurásico y marina del Cretácico; y el dominio este, con una secuencia sedimentaria menos desarrollada (Scherrenberg et al. 2016). Esta falla transcortical buza en dirección O-OS y ha determinado gran parte de la distribución espacio-temporal de los distintos estilos de deformación que han modelado la FPCM (Scherrenberg et al. 2012).

El segundo periodo del ciclo tectónico Andino, denominado Orogenia Andina, se desarrolló en 3 fases (o episodios) de deformación compresiva (Bazán 2013): la fase Peruana en el Cretácico Superior, la fase Incaica dividida en 2 sub-fases desde el Paleoceno hasta el Neógeno temprano, y la fase Quechua desde el Neógeno hasta el presente. Durante la fase

Peruana y fase Incaica I (80-45 Ma) se registraron cambios en la dirección y aumento de la velocidad de subducción entre las placas Nazca/Farallón y Sudamericana que, a su vez, indujo un régimen tectónico compresivo en la zona de supra-subducción (Bazán 2013). Como resultado, el dominio oeste de la Cuenca Peruana Occidental fue empujado en dirección este y apilado contra la falla Chonta, resultando en un plegamiento (*Fold Domain*) sincrónico a la sedimentación del Cretácico Superior. En la fase Incaica II (45-20 Ma), considerada como la principal fase de acortamiento de los Andes peruanos, la tectónica de piel fina se manifestó como una serie de sobrecorrimientos con vergencia al este que afectaron sólo el dominio este (*Thrust Domain*) de la Cuenca Peruana Occidental. Adicionalmente, durante esta fase, Scherrenberg et al. (2016) describen la existencia de una inversión en la cinemática de la falla Chonta (de normal a inversa). Hacia finales de la fase Incaica II, los cambios en la dirección y velocidad de subducción entre las placas Nazca y Sudamericana ya habían propiciado la formación de estructuras transpresivas de escala cortical, en cuyas zonas de inflexión el movimiento relativo lateral de las fallas generó estructuras de extensión local que sirvieron de conductos para el ascenso focalizado de magmas hasta la corteza superior, responsables del magmatismo subvolcánico del Mioceno temprano (Bazán 2013). La intrincada arquitectura cortical que impone una tectónica de película delgada favoreció la circulación de fluidos magmático-hidrotermales y consecuente formación de yacimientos como Quicay (37.5 Ma) y posiblemente Uchucchacua (24.5-7 Ma) en el *Thrust Domain* (Scherrenberg et al. 2016).

Finalmente, durante la fase Quechua (17 Ma) se registró un mayor grado de acoplamiento sísmico en la subducción (*flat subduction*). Durante esta fase, largos periodos de deformación compresiva, exhumación y erosión modelaron los Andes tal como se conocen hoy en día (Bazán 2013). En la FPCM, la fase Quechua se manifestó como una tectónica de piel gruesa con vergencia al oeste, que deformó todas las estructuras suprayacentes antes mencionadas. En este contexto, las fallas de escala cortical que han experimentado inversión tectónica, como la falla Chonta, favorecieron el ascenso voluminoso de magma fértil desde la corteza inferior y/o el manto, lo cual explica el patrón de distribución espacio-temporal de yacimientos minerales genéticamente relacionados a la actividad magmática del Mioceno en la FPCM (Scherrenberg et al. 2016).

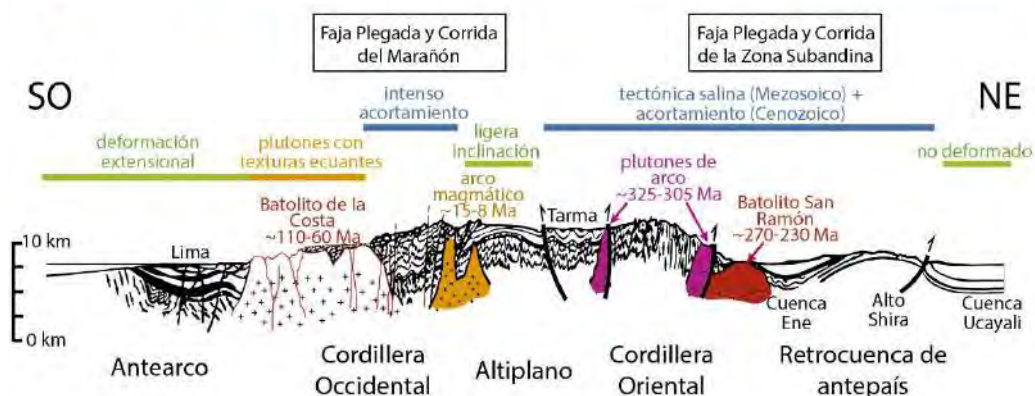
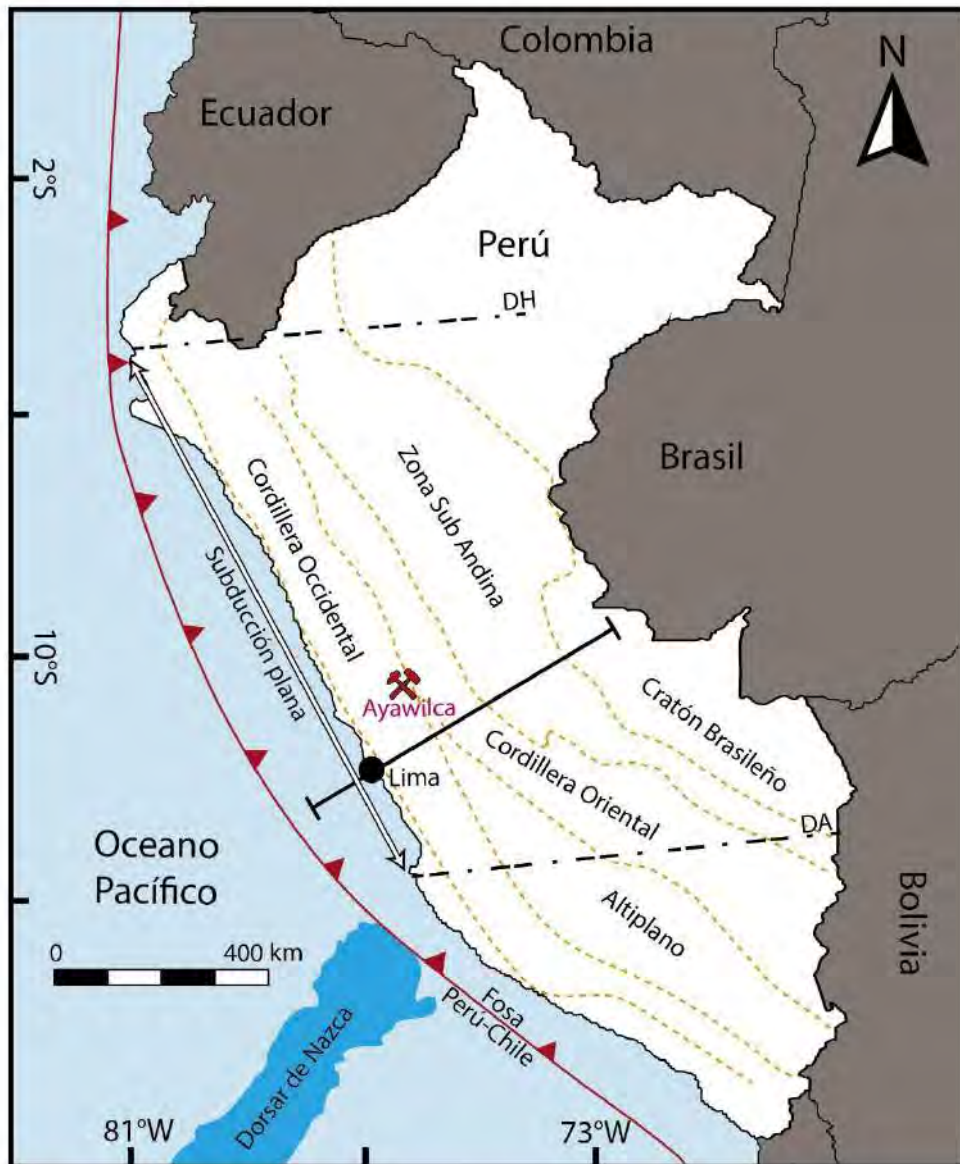


Figura 13. Mapa de dominios morfo-tectónicos en el Perú. DH (Deflexión de Huancabamba), DA (Deflexión de Abancay) (extraído de Scherrenberg et al. 2014, modificado de Benavides-Cáceres 1999, INGEMMET 1999 y Schellart et al. 2007). Sección de los Andes en el Perú Central (Sempere, comunicación personal, modificando parcialmente las secciones de Mégard 1967 y Mišković et al. 2009). Notar que la escala vertical de la sección ha sido exagerada para dejar notar los detalles morfo-estructurales de cada dominio tectónico en los Andes Centrales.

3.3 Geología local

3.3.1. Estratigrafía

Grupo Excelsior

Inicialmente denominado Grupo Excelsior por Mc Laughlin (1924), fue renombrado como Grupo Cabanillas por Rodríguez (2003) a fin de unificar la nomenclatura con afloramientos contemporáneos litológicamente similares y mejor estudiados en el sur del Perú. El Grupo Excelsior ha sido descrito por Mc Laughlin (1924) y Rodríguez et al. (2011) como rocas poco competentes, de coloración gris oscura a negra y secuencia grano-creciente, compuestas por lutitas pizarrosas (en ocasiones micáceas) con intercalaciones de lentes (< 10 cm) de cuarcitas de grano fino. Esta unidad infrayace en discordancia erosiva al Grupo Mito (Triásico). Es difícil asignar una edad concreta para el Grupo Excelsior debido a que la base de la secuencia no aflora (se desconoce su potencia). Sin embargo, los fósiles (braquiópodos) reportados por Harrison (1943) en las ciudades de Tarma y Concepción sugieren una edad Devónica inferior a media. Esta edad fue confirmada por Jenks (1951), Paredes (1972) y Rodríguez (2011) debido a su similitud litológica con la Formación Concepción al sur del país. En la zona de estudio (**Figura 14**), esta unidad aflora en el núcleo de un anticlinal (“basement high”) con una leve inmersión hacia el sur, 1.5 km al norte de Ayawilca. Se han reportado potencias de entre 350 a 500 m en taladros de perforación. Peralta et al. (2019) han descrito el Grupo Excelsior en Ayawilca como brechas tectónicas con clastos subredondeados a subangulosos constituidos por cuarzo y filita, y en contacto estratigráfico directo con el Grupo Pucará.

Grupo Mito

El Grupo Mito es descrito por Mc Laughlin (1924) y Carpio et al. (2018) como areniscas rojizas y grises con intercalaciones de limoarcillitas y conglomerados con clastos subangulosos de rocas subvolcánicas, sedimentarias y metamórficas (fragmentos de filita que, según Cobbing et al. (1996), pertenecen al Grupo Excelsior) inmersos en una matriz arenosa de color rojizo. Adicionalmente, Carpio et al. (2018) reportaron intercalaciones de lavas grises con hasta 30 m de potencia. Cobbing et al. (1996) interpretan las andesitas en el Grupo Mito como una de las manifestaciones más tempranas del volcanismo paralelo al margen continental en los Andes Centrales, y las asocia a las últimas fases de la orogenia Hercínica. Los sedimentos clásticos (capas rojas continentales) serían producto de la erosión de bloques emergidos durante

un evento de levantamiento regional (Cobbing et al. 1981), lo cual coincide con lo propuesto por Laubacher (1978) respecto a un régimen compresivo durante la orogenia Tardihercínica en el Pérmico tardío-Triásico temprano, previo al régimen extensivo del Triásico medio (Laubacher 1978). El ambiente de sedimentación del Grupo Mito fue un rift continental que marcó el inicio de una fase extensiva a lo largo del margen peruano durante el Triásico medio (~245 - 240 Ma según dataciones U-Pb en zircones de lavas y tobas y zircones detríticos realizadas por Spikings 2016) y culminó con la incursión marina del Noriano (227-208 Ma; Rosas et al. 2007). El grupo Mito típicamente descansa sobre un contacto discordante erosivo con el Grupo Excelsior (Mc Laughlin 1924). Se han reportado importantes diferencias de potencia que van desde 50 hasta 2000 m, que se atribuyen a la distribución espacial de las fallas principales (Cerro de Pasco, Atacocha-Milpo-Ninacaca, Huayllay, Tielacayán y Tarma; Rodríguez et al. 2011). En la zona de estudio (**Figura 14**), esta unidad aflora 2 km al norte de Ayawilca Central y tiene una potencia desconocida. En el yacimiento Ayawilca, el registro sedimentario del Grupo Mito se encuentra ausente (Peralta et al. 2019).

Grupo Pucará

Mégard (1968) divide espacialmente al Grupo Pucara en 2 facies sedimentarias: una facie oriental desarrollada en la Cordillera Oriental, conformando los estratos más recientes conservados en sinclinales; y una facie occidental integrando el núcleo de anticlinales y en la cual se encuentra hospedado el depósito de Ayawilca. Adicionalmente, las facies sedimentarias del Grupo Pucará han sido agrupadas en 3 tres unidades litoestratigráficas a las cuales Mégard (1968) otorga el rango de Formaciones:

- Formación Chambará (Noriano-Rhaetiano; Rodríguez et al. 2011): Constituye el miembro inferior del Grupo Pucará, descrito por Cobbing et al. (1996) como dolomías, calizas dolomíticas y calizas de color gris oscuro, extremadamente macizas y con superficies meteorizadas de color amarillo crema. Carpio et al. (2018) reportaron abundantes nódulos de chert, niveles fosilíferos de crinoideos, bivalvos, gasterópodos, ostrácodos y braquiópodos. La precipitación bioquímica de la Formación Chambará comienza con la incursión marina del Noriano (227-208 Ma; Rosas et al. 2007), en una plataforma carbonatada somera asociada a un ambiente de transición entre el rift Mito (controlado por fallas) y la subsidencia regional post-rift Mito (unión de depocentros). Rosas et al. (2007) identificaron espesores variables, que van desde 25 m hasta 1180 m, atribuidos al mencionado control estructural heredado del rift Mito. Fallas de rumbo con dirección N-

NO controlaron la subsidencia de esta cuenca del Paleozoico, mientras que las fallas antitéticas con dirección NE conformaron los “sidewall faults” que compartimentalizaron la cuenca (Rosas et al. 2007).

- Formación Aramachay (Rhaetiano tardío-Sinemuriano; Rodríguez et al. 2011): La compleja evolución estructural de la Cuenca Pucará tuvo como resultado su división en 2 dominios paleogeográficos responsables de importantes variaciones en las facies sedimentarias de la Formación Aramachay entre las regiones oriental y occidental. En el Altiplano y la Cordillera Oriental, la Formación Aramachay fue descrita por Mégard (1968) y Carpio et al. (2018) como calizas bituminosas de color gris oscuro con intercalaciones de horizontes margosos y pelíticos de color negro, abundante materia orgánica y elevado contenido fosilífero (braquiópodos, tallos y ammonites entre otros). Dichas facies sedimentarias reflejan un ambiente marino restringido con elevada actividad biológica y comparativamente más profundo al existente durante la depositación bioquímica de la Formación Chambará (Mégard 1968). Rosas et al. (2007) han reportado espesores relativamente uniformes (100 m hasta 200 m), atribuidos a un ambiente de sedimentación sincrónico a fallas inactivas. Por otro lado, en la Cordillera Occidental, la Formación Aramachay es descrita como dolomías ricas en chert compuestas por fósiles de cuerpos de esponjas silíceas, restos de esponjas comprimidos in-situ y abundantes sedimentos espiculíticos (Ritterbush et al. 2014, 2015). Dichas biofacies constituyen el registro sedimentario de un hábitat de plataforma marina interna dominado por esponjas silíceas. El relevo de especies carbonatadas por espongiarios silíceos es posterior a la extinción masiva de Triásico-Jurásico, y representa un fenómeno ecológico de escala global que duró aproximadamente 2 Ma (Hetangiano-Sinemuriano inferior), cuyo registro ha sido descrito en relación con los océanos Tetis y Pantalasa (p.ej., la Formación Gabbs, en Nevada (USA); los Alpes Austriacos; las Montañas Atlas, en Marruecos; Ritterbush et al. 2015). Según Rosas et al. (2014), el elevado contenido de SiO₂ en la Formación Aramachay (hasta 77.3 wt.%; Rosas et al. 2007) en la Cordillera Occidental pudo haber promovido su actuación como trampa o sello parcial durante el ascenso de fluidos hidrotermales, focalizándolos hacia litologías más reactivas. Esta relación espacial explicaría el desarrollo de mantos de reemplazamiento en la Formación Chambará y la ausencia de mineralización metálica en la Formación Aramachay (p.ej., en el distrito de Morococha, Catchpole et al. 2016).

- Formación Condorsinga (Pliensbachiano- Toarciano; Rosas et al. 2007): Constituye el miembro superior del Grupo Pucará. Está compuesto predominantemente por calizas, calizas bioturbadas e intercalaciones con horizontes de cineritas, margas y cuerpos lenticulares de yeso. Es distinguible de la Formación Chambará por presentar menor proporción de chert, la cual va disminuyendo hacia el techo de la columna estratigráfica (Mégard 1968). Rosas et al. (2007) reportaron dolomía localmente en la base de la serie sedimentaria. La presencia de horizontes con evaporitas registra cambios eustáticos en un ambiente sedimentario de plataforma carbonatada relativamente somero con elevadas tasas de evaporación (Valencia 1999). Dicho ambiente sedimentario es confirmado por el incremento granulométrico registrado al final de la columna estratigráfica de la Formación Aramachay y las facies sedimentarias descritas en la Formación Condorsinga (Rosas et al. 2007).

En Ayawilca (**Figura 15**), el Grupo Pucará sobreyace directamente al Grupo Excelsior, y se encuentra fuertemente brechado y con evidencias de karstificación y disolución, lo cual imposibilita discernir entre las 3 formaciones antes mencionadas (El-Rassi & Ross 2019). Benites et al. (2021) han descrito brechas monolíticas con clastos y matriz de dolomita, y brechas heterolíticas con clastos de cuarzo y cuarzo-arenitas y matriz de dolomita. Han sido identificados relictos de wackestone bioclástico (bivalvos y corales), packstone peloidal (pellets o peloides), y grapestone (lumps de tamaño milimétrico) en los clastos de las brechas monolíticas (Benites et al. 2021). Se han reportado potencias de entre 200 a 250 m en taladros de perforación. Peralta et al. (2019) reportaron afloramientos de diques andesíticos y sills cortando rocas del Grupo Pucará 1.7 km al NE de Ayawilca. La ausencia del Grupo Mitu y la existencia de un contacto directo entre el Grupo Pucará y el Grupo Excelsior sugieren que nos encontramos en un alto estructural del Rift Mitu.

Grupo Goyllarisquizga

El Grupo Goyllarisquizga hace referencia a una serie clástica y calcárea que descansa en aparente concordancia con las calizas de Grupo Pucará, y marca un cambio en el ambiente de sedimentación de marino a deltaico y, finalmente, continental (Rodríguez et al. 2011). Se han reportado típicamente tres unidades litoestratigráficas:

- Formación Chimú (Jurásico superior-Cretácico inferior; Rodríguez et al. 2011): Miembro inferior del Grupo Goyllarisquizga, descrito por Cobbing et al. (1996) y Rodríguez et al. (2011) como secuencias sedimentarias depositadas en un sistema

fluvial proximal-distal y deltaico, resistentes a la erosión, con potencias variables desde 150 a 600 m y compuestas por areniscas cuarzosas de coloración blanco rojiza y areniscas gruesas a conglomeráticas con intercalaciones de conglomerados con clastos subredondeados de cuarcita y niveles de carbón. Hacia su techo, la Formación Chimú pasa de forma progresiva a la Formación Santa.

- Formaciones Santa-Carhuaz (Valanginiano-Barraminano; Rodríguez et al. 2011): Debido a las similitudes litológicas entre la Formación Santa y Formación Carhuaz, Cobbing et al. (1996) integran ambas unidades en una sola compuesta por limoarcillitas de color gris verdoso, con niveles de limoarcillitas rojas y limolitas pardo grisáceas en la parte superior, arenisca cuarcífera en la parte central y yeso en la parte inferior. Rodríguez et al. (2011) han reportado intercalaciones con lentes de calizas y calcarenitas en distintos horizontes de la columna estratigráfica. El ambiente sedimentario corresponde a un sistema fluvial con periodos de influencia mareal. Cobbing et al. (1996) reportan potencias de entre 100 a 150 m para la Formación Santa y 600 a 1500 m para la Formación Carhuaz.
- Formación Farrat (Berraminano-Albiano inferior; Rodríguez et al. 2011): Sobreyace de forma concordante a la Formación Carhuaz, e integra la unidad menos potente del Grupo Goyllarisquizga, con espesores de hasta 180 m. La Formación Farrat está compuesta por areniscas cuarzosas de color blanco amarillento y grano medio, con intercalaciones de limos y areniscas calcáreas (Cobbing et al. 1996, Rodríguez et al. 2011). El ambiente de sedimentación corresponde a un sistema fluvial distal cercano a la playa. La invasión progresiva por el mar marca la transición progresiva del Grupo Goyllarisquizga a la Formación Chúlec.

Si bien el Grupo Goyllarisquizga en Ayawilca ha sido descrito con características similares a la Formación Chimú con potencias promedio de entre 150 y 200 m, no se ha logrado una asignación clara a una de las 3 formaciones antes mencionadas. Peralta et al. (2019) y El-Rassi & Ross (2019) han definido 3 miembros constituyentes del Grupo Goyllarisquizga en Ayawilca en función de sus características litológicas y estratigráficas:

- Goyllar Inferior: Sobreyace discordantemente al Grupo Pucará y es descrito como brechas sedimentarias, conglomerados, lutitas carbonatadas y horizontes poco importantes de carbón. Se han reportado potencias variables de 10 a 80 m.

- Goyllar Medio: Descrito como arenisca cuarzosa con laminación cruzada, presenta características muy similares a la Formación Chimú. Esta secuencia sedimentaria hospeda las principales estructuras mineralizadas de Ag en Colquipucro (**Figura 15**) y zonas de baja ley de Zn en Ayawilca. Se han reportado potencias típicas de entre 50 a 100 m en la zona de estudio.
- Goyllar Superior: Descrito como areniscas impuras, limolitas y lutitas, abarca la mayor área en la zona de estudio. No hospeda estructuras mineralizadas importantes. Sin embargo, se ha descrito pirita y recubrimientos de óxido de manganeso en cantidades poco importantes. Su potencia varía típicamente entre 50 y 150 m, pero puede llegar hasta 250 m.

Formación Chúlec

Carpio et al. (2018) y Mégard (1968) diferencian 2 miembros estratigráficos. El miembro inferior está compuesto por calizas margosas, calizas dolomitizadas y calcarenitas de color gris a pardo, con contenido fosilífero mal preservado. El miembro superior está compuesto por calizas sublitográficas a pseudo-oolíticas de color gris claro a verdoso y ocre con horizontes de margas negras y verdosas, con contenido fosilífero de cefalópodos, pelecípodos y gasterópodos. Mégard (1968) interpreta una gran invasión marina a inicios del Albiano medio e instauración del mar “Chúlec”, lo cual explica el componente clástico continental en el miembro inferior (en una etapa temprana de la invasión marina), y las facies más potentes y menos impuras en el miembro superior (ya instaurado el mar “Chúlec”). La edad de la Formación Chúlec es acotada entre el Albiano inferior y Albiano medio por Rodríguez et al. (2011). En la zona de estudio, esta Formación sobreyace concordantemente a el Grupo Goyllarisquizga (Peralta et al. 2019; El-Rassi & Ross 2019; **Figura 15**).

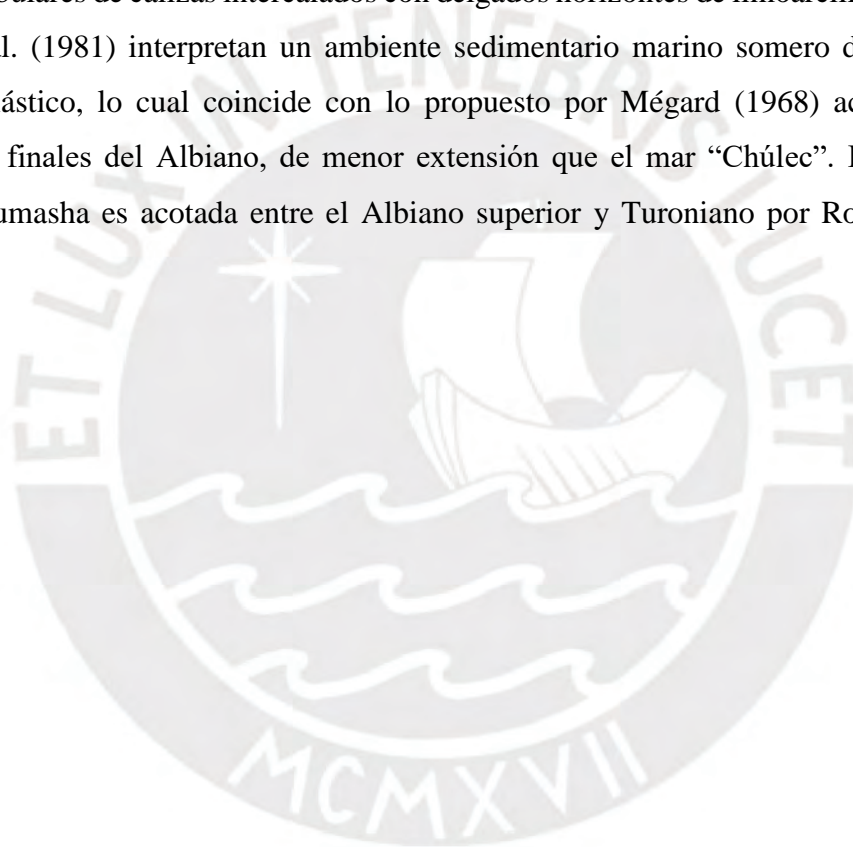
Formación Pariatambo

Descrito por Cobbing et al. (1981) como lutitas bituminosas intercaladas con delgados horizontes de calizas fétidas y cherts, tiene una potencia menor a 400 m y un contenido fosilífero asociado a un ambiente sedimentario reductor en aguas mal oxigenadas. Mégard (1968) interpreta dicho ambiente sedimentario como una regresión marina a finales del Albiano medio. La Formación Pariatambo descansa concordante sobre la Formación Chúlec e infrayace concordantemente a la Formación Jumasha. La edad de la Formación Pariatambo es

interpretada como Albiano medio por Rodríguez et al. (2011). En la zona de estudio, Peralta et al. (2019) y El-Rassi & Ross (2019) reportan potencias de entre 100 a 200 m para las Formaciones Pariatambo y Chúlec en conjunto.

Formación Jumasha

Carpio et al. (2018) describen 3 niveles con características estratigráficas bien definidas: i) el nivel inferior, compuesto por limoarcillitas de color negro intercaladas con delgados horizontes de calizas grisáceas; ii) el nivel intermedio, compuesto por calizas grisáceas en bancos delgados a medianos; y iii) el nivel superior, compuesto por bancos delgados y tabulares de calizas intercalados con delgados horizontes de limoarcillitas grisáceas. Cobbing et al. (1981) interpretan un ambiente sedimentario marino somero desprovisto de suministro clástico, lo cual coincide con lo propuesto por Mégard (1968) acerca del mar “Jumasha” a finales del Albiano, de menor extensión que el mar “Chúlec”. La edad de la Formación Jumasha es acotada entre el Albiano superior y Turoniano por Rodríguez et al. (2011).



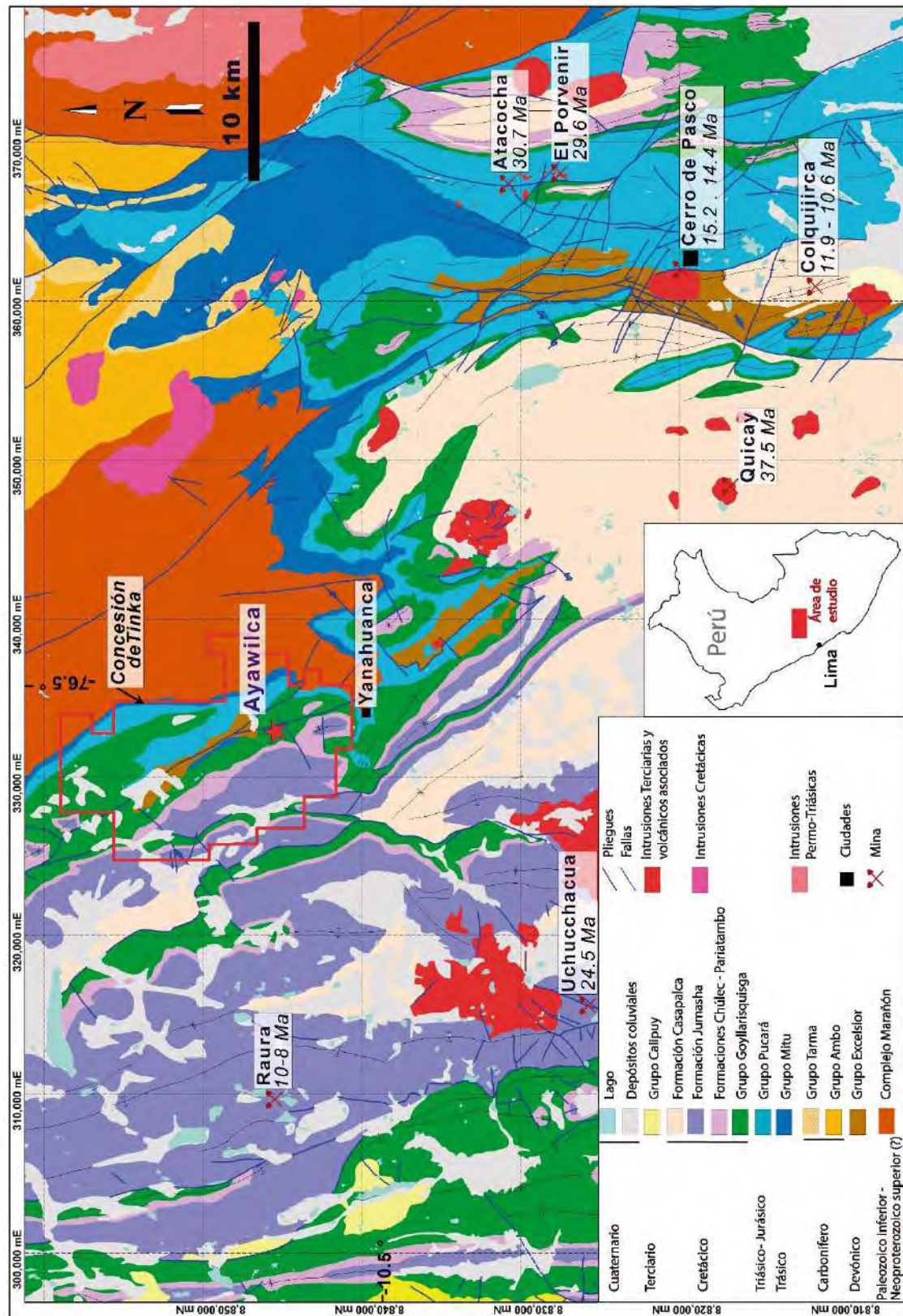


Figura 14. Mapa geológico regional del área de estudio. Modificado de Peralta et al. (2019) y Benites et al. (2021).

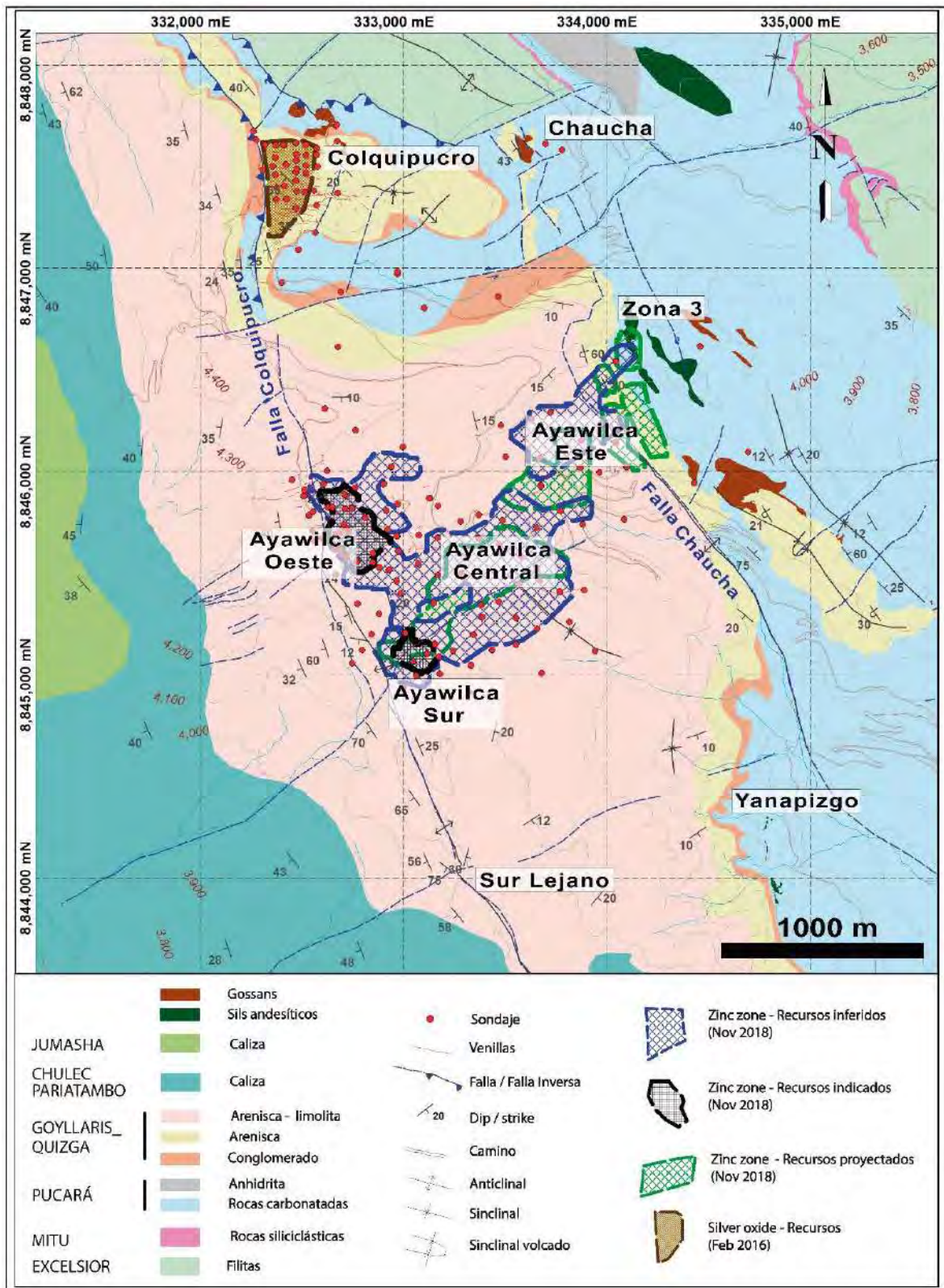


Figura 15. Mapa geológico del yacimiento de Zn-Pb-In-Ag-Sn-Cu Ayawilca. Delimitación espacial de las zonas de interés económico (recursos). Modificado de Benites et al. (2021).

3.3.2. Geología del yacimiento

El depósito de Zn-Pb-Ag-In-Sn-Cu Ayawilca aloja una mineralización de tipo Cordillerana con un recurso indicado de 19.0 Mt (7.2 % Zn, 0.2 % Pb y 16.8 g/t Ag), un recurso inferido de 47.9 Mt (5.4 % Zn, 0.4 % Pb y 20 g/t Ag), y un recurso inferido adicional de 8.4 Mt (1.0 % Sn; Tinka Resources 2021). Dataciones U-Pb en casiterita realizadas por Benites et al. (2021) arrojan edades de entre 23.1 y 22.7 Ma, contextualizando a Ayawilca en la franja metalogénicas de yacimientos polimetálicos asociados a sistemas de pórfido Cu(-Mo) del Oligoceno- Mioceno en el centro y norte del Perú (Acosta et al. 2009a, 2009b).

La mineralización se presenta en forma de cuerpos de reemplazamiento (mantos) y en vetas polimetálicas, y está hospedada predominantemente en calizas del Grupo Pucará y en menor medida en rocas del Grupo Goyllarisquizga. Dichas estructuras mineralizadas están alineadas a fallas trans-tensionales con dirección NE que, a su vez, cortan a las fallas andinas con dirección N-NO relacionados al desarrollo de la FPCM (Peralta et al. 2019).

Mineralización de Zn

La mineralización económica de Zn en Ayawilca ha sido descrita por Peralta et al. (2019) y El-Rassi & Ross (2019) como mantos masivos a semi-masivos de sulfuros reemplazando rocas carbonatadas del Grupo Pucará y en menor proporción, rocas clásticas del Grupo Goyllarisquizga inferior. Estos mantos presentan potencias variables de 10 a 30 m, si bien en las zonas Oeste y Sur se han reportado mantos de hasta 70 m integrando estructuras subterráneas con morfologías comparables a chimeneas de hasta 200 m. La mineralización económica de Zn consiste en varias generaciones de esfalerita masiva a semi-masiva intercrecida con otros sulfuros y sulfosales. Las mayores leyes de Zn registradas son de 6.5 y 7.6 % en las zonas Oeste y Sur, respectivamente. Quispe (2020) ha reportado concentraciones de In de hasta 1.58 wt.% en esfalerita rica en Fe. Benites et al. (2019, 2021) proponen la incorporación de In en la estructura cristalina de la esfalerita en Ayawilca mediante una sustitución acoplada $Cu^{+} + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ en el marco de la solución sólida entre esfalerita y roquesita.

Se ha reportado una ley promedio de Zn de 5.6 % en venas polimetálicas de 0.2 a 1 m de espesor con esfalerita rica en Fe y galena cortando areniscas del Grupo Goyllarisquizga al NE de Ayawilca. Sondajes de perforación realizados al NO han cortado venas de carbonato-

esfalerita-galena-proustita con leyes de Ag de 15 ppm en promedio, interpretadas como parte de los últimos estadios de la mineralización (El-Rassi & Ross 2019; Quispe 2020).

Mineralización de Sn

La mineralización económica de Sn en Ayawilca es previa a la mineralización de Zn (Benites et al. 2019, 2021; Quispe 2020). Ha sido descrita por Peralta et al. (2019) y El-Rassi & Ross (2019) como mantos masivos a semi-masivos de pirrotina con potencias variables de 10 a 50 m y leyes de 0.63 % Sn y 18 g/t Ag que se encuentran ubicados en o cerca del contacto litológico entre las rocas carbonatadas del Grupo Pucará y las filitas del Grupo Excelsior. El principal mineral portador de Sn es la casiterita y, en menor proporción, la estannita y la herzenbergita (Benites et al. 2019, 2021; Quispe 2020).

4. RESULTADOS

4.1. Mineralogía y texturas de la mineralización metálica: refinamiento y reevaluación de las condiciones de cristalización

En el presente estudio se revisitan las relaciones texturales y secuencias paragenéticas presentadas por Benites et al. (2019, 2021) para una correcta interpretación de los resultados de análisis isotópicos de S en sulfuros en Ayawilca. Se han definido 4 estadios de mineralización: (1) el estadio pre-A, interpretado como un skarn de Mg retrógrado distal (Mg-siderita, talco y magnetita) seguido por la precipitación de casiterita; (2) el estadio temprano A, que es el más importante desde un punto de vista volumétrico y económico, y que se caracteriza por presentar un ensamble mineralógico de baja sulfuración (pirrotina, magnetita, esfalerita rica en Fe, arsenopirita y en menor proporción, estannita y herzenbergita); (3) el estadio B, que reemplaza parcialmente a la asociación mineral del estadio A, y que se caracteriza por la formación de grandes cristales euhedrales/subhedrales de pirita; y (4) el estadio C, que reemplaza parcialmente a las asociaciones minerales de los estadios A y B y que se caracteriza por un ensamble mineralógico de sulfuración intermedia (esfalerita con contenidos de Fe bajos a moderados, galena, sulfosales de Pb-Ag, carbonatos Mn-Fe y caolinita/dickita).

4.1.1. Mineralización en mantos de reemplazamiento

Se ha identificado un ensamble mineralógico de talco, clorita, magnetita y trazas de actinolita-tremolita que habría cristalizado antes a la mineralización económica (relictos de un skarn retrógrado dolomítico, estadio pre-A). La casiterita se formaría al final del estadio pre-A, y su composición es característica de casiterita en yacimientos epitermales y xenotermales (Benites et al. 2021).

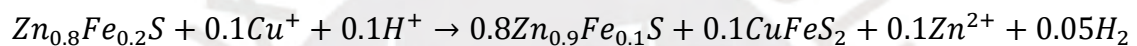
El estadio A comienza con la cristalización de cuarzo, seguido de sulfuros (pirrotina, arsenopirita, calcopirita, esfalerita rica en Fe, mackinawita, estannita y herzenbergita; ver secuencia paragenética en **Figura 18**). Cálculos geotermométricos realizados por Quispe (2020) sugieren una temperatura de entre 330 hasta 436 °C para la cristalización de la arsenopirita reemplazadas por pirita, y ~250 hasta 300 °C para esfalerita rica en Fe cristalizadas en equilibrio con estannita. Los cálculos en el presente estudio considerarán una temperatura de 350 °C durante el estadio A, ya que es un valor intermedio entre aquellos calculados por Quispe (2020) y las temperaturas de homogenización de inclusiones fluidas (265 a 341 °C) reportadas por Harlaux (2019) en cuarzo co-cristalizado con pirrotina durante dicho estadio.

La principal fase mineral portadora de Zn en el estadio A es la esfalerita rica en Fe, de la cual se han identificado hasta 2 generaciones:

- La 1^{era} generación de esfalerita aparece (1) a modo de finas inclusiones cristalográficamente orientadas (en promedio 1.4 μm) con hábito esquelético y morfología de “estrella” en una matriz de calcopirita de 1^{era} generación típicamente maclada (transformación de simetría cúbica a tetragonal), y (2) como cristales anhedrales a subhedrales con finas diseminaciones de calcopirita de 2^{da} generación:
 - Las estrellas de esfalerita se encuentran distribuidas de forma heterogénea en la 1^{era} generación de calcopirita y en ocasiones integran arreglos lineales (2018-AYA-A15040-410.90). El origen de dichas inclusiones ha sido ampliamente debatido (Bonev 1974; Sugaki et al. 1987, 1990; Marignac 1989). Marignac (1989) plantea que la sobresaturación de Zn en el fluido a partir del cual precipita la calcopirita podría propiciar la nucleación epitaxial rápida de esfalerita en el frente de crecimiento de la calcopirita, y subsecuente atrapamiento de los cristales esqueléticos de esfalerita. En este caso, el maclado característico de la calcopirita de 1^{era} generación podría ser interpretado como un maclado por deformación asociado a la presencia de inclusiones de esfalerita que inducen tensiones en la red cristalina (Stanton 1972; Bonev 1974). Sin embargo, cabe mencionar que Sugaki

- et al. (1987) proponen un fenómeno de exsolución de esfalerita asociado a un descenso de la solubilidad del Zn en la estructura cristalina de la calcopirita; y Marignac (1989) considera que la solubilidad del Zn en la estructura cristalina de la calcopirita cúbica es mayor que en la tetragonal y, por ende, el maclado de transformación en la calcopirita constituye un mecanismo efectivo para la nucleación acelerada de cristales de esfalerita con hábito esquelético. En este caso, el maclado sería previo a la formación de las estrellas de esfalerita y la 1^{era} generación de esfalerita pasaría a sub-dividirse en 2 generaciones independientes.
- Los cristales anhedrales a subhedrales de esfalerita presentan disseminaciones de calcopirita (textura de enfermedad de la calcopirita o calcopiritosis), pirrotina (ambas de 2^{da} generación) y mackinawita. Quispe (2020) ha reportado valores de hasta 29.49 mol. % de FeS en esfalerita de 1^{ra} y 2^{da} generación, y valores menores que 20.8 mol. % de FeS para la esfalerita de 2^{da} generación co-genética a la estannita, al final del estadio de mineralización A. Estos resultados sugieren que durante el estadio de mineralización A el sistema experimentó un incremento en el estado de sulfuración (Scott & Barnes 1971). Estudios experimentales realizados por Lepetit et al. (2003) han demostrado que un incremento en la fugacidad de azufre puede inducir exsoluciones de pirrotina en esfalerita con más de 25 mol. % de FeS en un buffer Fe_{0.97}S. Por otro lado, Kojima (1990) han demostrado experimentalmente que la textura de enfermedad de la calcopirita no implica necesariamente un fenómeno de exsolución, sino que puede ser producto tanto de remplazamiento (disolución-precipitación a partir de un fluido hidrotermal y/o difusión intracristalina promovida por la presencia de fluidos) como de co-precipitación (nucleación epitaxial de calcopirita en el frente de crecimiento cristalino de la esfalerita o nucleación rápida de calcopirita y sobrecrecimiento de esfalerita), y plantean algunos criterios texturales para distinguir entre estos orígenes. Dichos criterios son compatibles con aquellos propuestos por Nagase & Kojima (1997), sin embargo en la mayor cantidad de casos no son conclusivos. Podemos establecer que si la solubilidad del CuS en la estructura cristalina de la 1^{era} generación de esfalerita (a las condiciones fisicoquímicas durante su formación) no fue suficientemente alta como para justificar el mol.% de CuS en su composición bulk actual (incluyendo el CuS en solución sólida y en la calcopirita disseminada), entonces fenómenos de co-precipitación y/o reempla­zamiento serían más factibles (Kojima 1990; Nagase & Kojima 1997; Lianxing et al. 1998).

- La 2^{da} generación de esfalerita se diferencia por un aspecto limpio y disseminaciones de calcopirita de 2^{da} generación, las cuales se caracterizan por ser poco frecuentes y de granulometría más fina que en la generación previa. Teniendo en cuenta que durante el estadio C, la 3^{era} generación de calcopirita (**Figura 18**) reemplazó desde los bordes a las esfaleritas ricas en Fe (Benites et al. 2021), podemos pensar que en ese punto de la paragénesis los fluidos hidrotermales estaban subsaturados en Zn y tenían la capacidad de aportar Cu^{+1} y S^{-2} . Lianxing et al. (1998) propone que fluidos con estas características pueden reaccionar con productos de exsolución submicroscópicos en la matriz de esfalerita, los cuales se convertirían en centros de nucleación heterogénea para el crecimiento de calcopirita reemplazando a la matriz de esfalerita. Como resultado de este reemplazamiento selectivo, el contenido en Fe de la esfalerita es parcialmente consumido y el Zn es puesto en solución. Dicha reacción puede ser modelada con la siguiente ecuación para esfalerita rica en Fe (Barton 1978):



En este escenario de reemplazamiento, la calcopirita disseminada en la 2^{da} generación de esfalerita pasaría a ser parte de la 3^{era} generación de calcopirita (en el estadio C), y el Zn liberado a los fluidos habría sido reconcentrado en la 3^{era} generación de esfalerita, la cual es pobre en Fe (ver Lianxing et al. 1998). Sin embargo, para obtener resultados más concluyentes acerca del origen de las finas inclusiones de calcopirita en la 2^{da} generación de esfalerita en Ayawilca es necesario llevar a cabo estudios más especializados como, por ejemplo, perfiles de análisis WDS (*Wavelength Dispersive Spectrometry*) con EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) para revelar zonas de empobrecimiento (difusión intracristalina del Fe en la esfalerita) o de enriquecimiento (Fe externo aportado por los fluidos) de Fe en la matriz de esfalerita alrededor de las inclusiones de calcopirita; y análisis de HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) en la esfalerita y calcopirita para evaluar si la orientación de la red cristalina de la calcopirita está cristalográficamente controlada por la esfalerita (reacciones topotaxiales) (ver Nagase & Kojima 1997).

Las principales fases minerales portadoras de Sn son casiterita, estannita y herzenbergita (**Figura 18**). La casiterita forma cristales anhedrales a subhedrales de hasta 150 μm en el espacio intersticial entre granos de magnetita o reemplazando a esta última. La estannita aparece reemplazando a la pirrotina, esfalerita o calcopirita o rellenando intersticios junto con la herzenbergita en la casiterita (2018-AYA-A15040-331.60; Quispe 2020). La

herzenbergita, a su vez, aparece como relleno intersticial entre granos de casiterita y estannita y rellenando cavidades formadas por corrosión en la pirrotina (**Figura 17**). Por consiguiente, se desprende una secuencia de cristalización de minerales de estaño durante la etapa A de casiterita → estannita → herzenbergita, en la que la cristalización de herzenbergita marca el final del estadio de mineralización A de baja sulfuración.

Según Patterson et al. (1981), la herzenbergita es estable en condiciones de baja fugacidad de azufre e implica una menor fugacidad de oxígeno respecto al campo de estabilidad de la casiterita (**Figura 16**). La fugacidad de azufre durante el estadio de mineralización A puede ser calculada a partir de la composición química de la arsenopirita, utilizando datos experimentales reportados por Kretschmar & Scott (1976). Para arsenopirita con concentración de S de entre 31.36 y 34.38 at. % reportadas por Quispe (2020), corresponden fugacidades de azufre de entre $10^{-10.61}$ y $10^{-8.40}$ atm. Por otro lado, es posible acotar valores de fugacidad de oxígeno para determinados valores de fugacidad de azufre a partir de un diagrama $\log f(S_2)$ vs. $\log f(O_2)$. Los valores de mol. % de FeS reportados por Quispe (2020) para la 1^{era} y 2^{da} generación de esfalerita (estadio A) sugieren una cristalización en equilibrio con pirrotina (Scott & Barnes 1971). En este sentido, la fugacidad de oxígeno en el estadio A, por lo menos a partir de la cristalización de la pirrotina, no debió exceder el límite pirrotina-magnetita en un diagrama $\log f(S_2)$ vs. $\log f(O_2)$ para un sistema Fe-Sn-S-O y, por ende, si fijamos los valores de fugacidad de azufre estimados anteriormente por debajo del límite pirrotina-pirita ($10^{-8.9}$ atm) y una temperatura de 350°C, los valores máximos de fugacidad de oxígeno esperables durante la cristalización de la pirrotina y herzenbergita van de $10^{-30.86}$ a $10^{-29.54}$ y $10^{-33.74}$ a $10^{-32.86}$ atm, respectivamente (**Figura 16**). El orden de formación de los minerales portadores de Sn (casiterita → estannita → herzenbergita) y texturas de reemplazamiento de pirrotina por estannita y calcopirita por estannita (Quispe 2020; Benites et al. 2021) sugieren que el sistema inició con valores $\log f(S_2)$ y $\log f(O_2)$ a la derecha de la curva de reacción casiterita + sulfuro (Cu, Fe) = estannita + sulfuro (Fe), y finalizó a la izquierda (**Figura 16**; Patterson et al. 1981). Un descenso en la fugacidad de oxígeno podría explicar que el sistema haya pasado desde el campo de estabilidad de la magnetita (cristalización de casiterita) al campo de estabilidad de la pirrotina, y luego cruzado la curva de reacción (cristalización de la estannita) y llegado hasta el campo de estabilidad de la herzenbergita. Dicho proceso puede ser explicado en términos de un eficiente tamponamiento de fugacidad de oxígeno impuesto por las dolomías del Grupo Pucará y las lutitas y pizarras carbonosas del Grupo Excelsior al interactuar con los fluidos responsables de la mineralización de Sn en Ayawilca. Dicha interacción fue considerada por

Harlaux (2019) para explicar la presencia de CH_4 (0.0-3.1 mol%) en la fase vapor de inclusiones fluidas primarias en cuarzo co-precipitado con pirrotina durante el estadio A. Concordantemente, las mayores leyes de Sn se desarrollaron de forma preferencial en la interfase Grupo Pucará-Grupo Excelsior. Por otro lado, Smeds (1993) reportó evidencia textural de herzenbergita con 2 orígenes distintos: (1) producto de remplazamiento de casiterita (contactos de corrosión); (2) disolución del Sn de fases minerales pre-existentes y la reprecipitación como sulfuro de Sn (contactos rectos). Las relaciones texturales reportadas para la estannita y herzenbergita, así como el reemplazamiento de casiterita por la 1^{era} generación de pirrotina y la 1^{era} generación de esfalerita (2018-AYA-A17063-329.45; Quispe 2020) sugieren que ambos mecanismos son factibles para explicar la mineralización de sulfuros de Sn en Ayawilca. El decremento en la fugacidad de oxígeno antes expuesto (ver arriba) pudo haber frenado la formación de casiterita y promovido la solubilidad del Sn(II) transportado en el fluido como complejo clorurado (Lehmann 1990) hasta alcanzar los respectivos campos de estabilidad de la estannita y herzenbergita hacia finales del estadio de mineralización A.

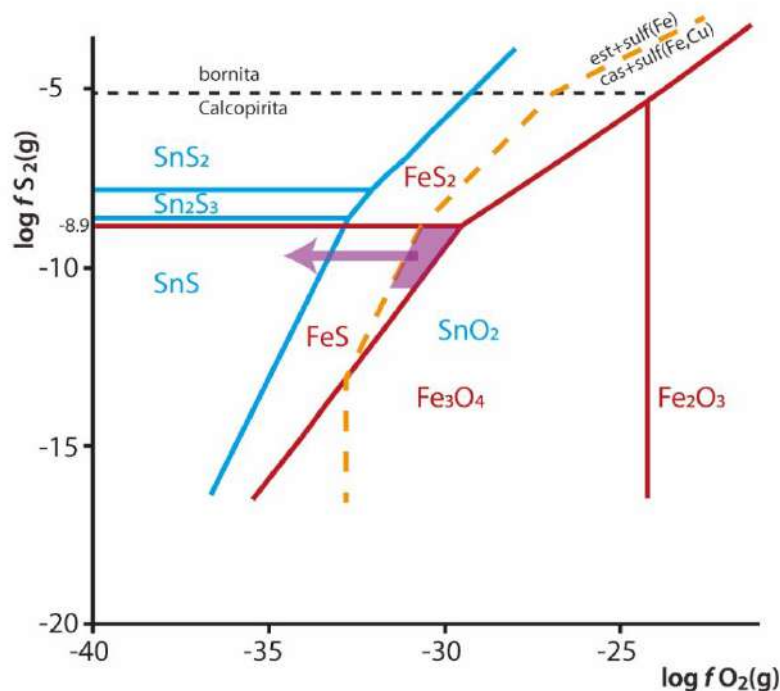


Figura 16. Diagrama $\log f(\text{S}_2)$ vs. $\log f(\text{O}_2)$ mostrando los distintos campos de estabilidad mineral para el sistema Sn-S-O (casiterita, estannita, ottemannita y berndtita) y Fe-S-O (hematites, magnetita, pirrotina, pirita) a $T = 350$ °C. est = estannita, cas = casiterita, sulf(Fe,Cu) = sulfuro de Fe y Cu, sulf(Fe) = sulfuro de Fe. La curva punteada representa la siguiente reacción: casiterita + Cu, Fe sulfuro = estannita + Fe sulfuro. Las áreas coloreadas hacen referencia a las condiciones estimadas durante el inicio de la mineralización de sulfuros del estadio A en los mantos de Ayawilca (modificado de Patterson et al. 1981).

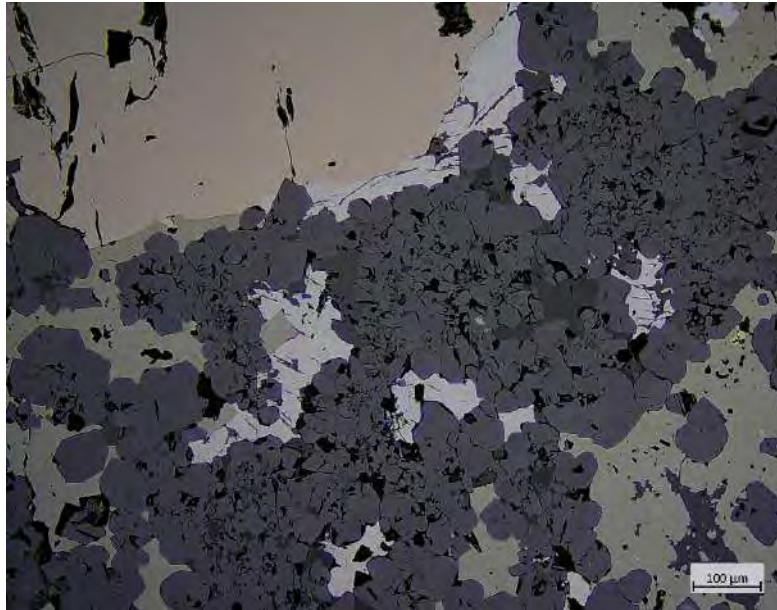


Figura 17. Fotomicrografía de la mineralización metálica en los mantos de reemplazamiento en Ayawilca tomada por Quispe (2020). Relaciones texturales entre los 3 minerales portadores de Sn en Ayawilca: casiterita, estannita y herzenbergita. Pirrotina masiva con oclusiones de casiterita. Herzenbergita y estannita presentes a modo de relleno de cavidades en la casiterita o en la interfase casiterita-pirrotina. Muestra 2018-AYA-A15040-331.60.

Durante el estadio mineralización B tuvo lugar únicamente la formación de pirita y en menor proporción de marcasita y de producto intermedio. Cristales subhedrales de pirita no porosa aparecen reemplazando a la pirrotina, la cual, a su vez, es reemplazada por marcasita de granulometría fina a partir de los bordes de la pirita (2018-AYA-A15040-410.90; Quispe 2020; ver también Rottier et al. 2016 para descripciones equivalentes en el yacimiento de Cerro de Pasco).

Finalmente, durante un estadio C se dio una mineralización polimetálica con cristalización de tetraedrita rica en Ag, esfalerita pobre en Fe, galena, zoubekita, pirargirita/estefanita, galena bismutífera, bismuto nativo, carbonatos de Fe-Mn variados, siderita, dickita, kaolinita y muscovita. Estudios geotermométricos realizados por Quispe (2020) sugieren una temperatura de cristalización de entre 170 y 200 °C para minerales del grupo de la tetraedrita. La esfalerita de estadio C constituye una 3^{era} generación de esta fase en Ayawilca y presenta entre 3.03 y 4.30 mol. % FeS. Según Scott & Barnes (1971) dichos valores implican que la esfalerita cristalizó en equilibrio con pirita fuera del campo de estabilidad de la pirrotina (condiciones de sulfuración intermedia).

Estilo de mineralización en Ayawilca - "Mantos"		Estadio pre-A	Estadio A (LS)	Estadio B (IS)	Estadio C (IS)
Actinolita-Tremolita	$Ca_2(Mg,Fe)_{15}Si_8O_{22}(OH)_2$	-----			
Clorita	$(Fe,Mg,Al,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH,OH)_2$	-----			
Cuarzo	SiO_2		-----		
Apatito	$Ca_5(PO_4)_3F$		-----		
Mg-siderita	$(Fe,Mg)CO_3$	-----			
Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	-----			
Magnetita	$Fe_3O_4 \cdot FeO$	-----			
Casiterita	SnO_2	-----			
Arsenopirita	$FeAsS$	-----	-----		
Pirrotina	$Fe_{1-x}S$	-----	-----		
Calcopirita	$CuFeS_2$	-----	-----		
Esfalerita rica en Fe	$(Zn,Fe)S$	-----	-----		
Mackinawita	$(Fe,Ni)_9S_{13}$	-----	-----		
Estannita	Cu_2FeSnS_4	-----	-----		
Herzenbergita	SnS	-----	-----		
Pirita	FeS_2	-----	-----	-----	
Producto I./Marcasita	$Fe_{1-x}S + FeS_2$	-----	-----	-----	
Tetraedrita rica en Ag	$(Cu,Ag)_8[Cu_4(Fe,Zn)_2]Sb_4S_{13}$	-----	-----	-----	
Esfalerita pobre en Fe	ZnS	-----	-----	-----	
Galena	PbS	-----	-----	-----	
Zoubekita	$AgPb_4Sb_4S_{10}$	-----	-----	-----	
Pirargirita/Estefanita	Ag_3SbS_3/Ag_5SbS_4	-----	-----	-----	
Galena bismutífera	$(Pb,Bi,Ag)S$	-----	-----	-----	
Bismuto nativo	Bi	-----	-----	-----	
Carbonatos de Mn-Fe	$(Mn,Fe)CO_3$	-----	-----	-----	
Siderita	$FeCO_3$	-----	-----	-----	
Dickita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	-----	-----	-----	
Kaolinita	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	-----	-----	-----	
Muscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	-----	-----	-----	

Figura 18. Secuencia paragenética de la mineralización en los mantos de reemplazamiento en Ayawilca. Abreviaciones: **CBs:** carbonatos; **IS:** sulfuración intermedia; **LS:** sulfuración baja. Modificado de Benites et al. (2021).

4.1.2. Mineralización en vetas polimetálicas del NE

Las paragénesis en las vetas polimetálicas del NE son similares a las descritas para los mantos, con el dato contrastante de la cristalización de wolframita durante el estadio de mineralización B, la cual no ha sido observada en los mantos. También durante estadio A cristalizan cuarzo y sulfuros (pirrotina, calcopirita, esfalerita rica en Fe y estannita; **Figura 19**). La principal fase mineral portadora de Zn es la esfalerita rica en Fe, de la cual se ha identificado 1 generación con las siguientes características:

- Esfalerita a modo de finas inclusiones con morfología de “estrella”, inmersas en una matriz de calcopirita de 1^{era} generación con maclado de transformación.
- Esfalerita con superficies limpias, menor granulometría y reemplazamiento parcial por estannita desde los bordes.

La principal fase mineral portadora de Sn es la estannita. La estannita se encuentra típicamente reemplazando a la pirrotina y la esfalerita desde los bordes (2018-AYA-A17091A-592.15). Durante el estadio mineralización B se formaron cristales de pirita (1^{era} generación) y de marcasita y producto intermedio. Estos minerales han reemplazado parcialmente a aquellos formados durante el estadio de mineralización A. Finalmente, la

mineralización polimetálica que caracteriza al estadio C tuvo lugar en el siguiente orden de cristalización: 2^{da} generación de pirita, 2^{da} generación de calcopirita, galena, gustavita, bismuto nativo, carbonatos de Fe-Mn y siderita.

Estilo de mineralización en Ayawilca - Vetas del NE		Estadio pre-A	Estadio A (LS)	Estadio B (IS)	Estadio C (IS)
Cuarzo	SiO ₂				
Pirrotina	Fe _{1-x} S				
Calcopirita	CuFeS ₂				
Esfalerita rica en Fe	(Zn,Fe)S				
Estannita	Cu ₂ FeSnS ₄				
Wolframita	(Fe,Mn)WO ₄				
Pirita	FeS ₂				
Producto I./Marcasita	Fe _{1-x} S + FeS ₂				
Galena	PbS				
Gustavita	PbAgBi ₃ Se ₆				
Bismuto nativo	Bi				
Carbonatos de Mn-Fe	(Mn,Fe)CO ₃				
Siderita	FeCO ₃				

Figura 19. Secuencia paragenética de la mineralización en las vetas del NE en Ayawilca. Abreviaciones: **CBs**: carbonatos; **IS**: sulfuración intermedia; **LS**: sulfuración baja. Fuente: Benites et al. (2021).

4.1.3. Mineralización en vetas polimetálicas del NO

La paragénesis mineral en las vetas polimetálicas del NO incluye un estadio de mineralización A con cristalización de cuarzo y sulfuros (pirrotina, esfalerita rica en Fe y calcopirita) sin presencia de fases minerales portadoras de Sn (**Figura 20**). Se ha identificado una sola generación de esfalerita rica en Fe. Durante el estadio de mineralización B se formaron cristales de pirita y marcasita como reemplazamiento parcial de las fases formadas durante el estadio de mineralización A. Finalmente, la mineralización polimetálica que caracteriza al estadio C tuvo lugar en el siguiente orden de cristalización: arsenopirita, calcopirita, esfalerita pobre en Fe, galena, tetraedrita rica en Ag, freibergita, pirargirita, estefanita, carbonatos de Fe-Mn y siderita. Estudios geotermométricos realizados por Quispe (2020) sugieren una temperatura de cristalización de entre 170 y 300 °C para minerales del grupo de la tetraedrita, comparativamente menor a las temperaturas estimadas para cobres grises en los mantos de reemplazamiento. Finalmente, los contenidos de FeS en la esfalerita de 1^{era} y 2^{da} generaciones son consistentes con un sistema que evoluciona desde un estado de baja sulfuración a uno de sulfuración intermedia.

Estilo de mineralización en Ayawilca - Vetas del NO		Estadio pre-A	Estadio A (LS)	Estadio B (IS)	Estadio C (IS)
Cuarzo	SiO ₂				
Pirrotina	Fe _{1-x} S				
Arsenopirita	FeAsS				
Calcopirita	CuFeS ₂				
Esfalerita rica en Fe	(Zn, Fe)S				
Pirita	FeS ₂				
Marcasita	FeS ₂				
Esfalerita pobre en Fe	ZnS				
Galena	PbS				
Tetraedrita rica en Ag	(Cu, Ag) ₈ [Cu ₄ (Fe, Zn) ₂]Sb ₄ S ₁₃				
Freibergita	Ag ₈ (Cu ₄ Fe ₂)Sb ₄ S ₁₂ Cl				
Pirargirita	Ag ₃ SbS ₃				
Estefanita	Ag ₂ SbS ₄				
Carbonatos de Mn-Fe	(Mn, Fe)CO ₃				
Siderita	FeCO ₃				

Figura 20. Secuencia paragenética de la mineralización en las vetas del NO en Ayawilca. Abreviaciones: **CBS:** carbonatos; **IS:** sulfuración intermedia; **LS:** sulfuración baja. Fuente: Benites et al. (2021).

4.2. Relaciones texturales de las evaporitas en Ayawilca

A continuación se describen las relaciones texturales en secuencias evaporíticas y rocas encajonantes cortadas por el taladro de perforación A17-073, y se presentan columnas litoestratigráficas (**Figuras 21 y 22**).

La **Figura 21** muestra una representación gráfica y simplificada elaborada a partir de las observaciones realizadas por el equipo de Tinka Resources en los 710 m cortados por el taladro de perforación A17-073. A una profundidad de 119 m (distancia vertical considerando 75° de buzamiento del taladro) se cortaron 536 m continuos de anhidrita masiva ubicada estratigráficamente en la base del Grupo Pucará, en contacto sub-vertical con mineralización masiva de sulfuros sobre el techo de las filitas Devónicas del Grupo Excelsior (**Figura 10**).

En el sondaje, la anhidrita es masiva y de color gris oscuro, gris claro y blanco (ver fotografías en **Anexo V**) debido a la presencia de niveles milimétricos discontinuos y semi-continuos de un material negro de granulometría fina (posiblemente materia orgánica y/o arcillas). La anhidrita es hialina y de grano fino. A partir del metro 393 aparecen algunos cristales de anhidrita más gruesos (elongados con habito tabular), y el color se vuelve progresivamente más blanco hasta que desaparecen los niveles milimétricos de material negro (**Figura 21 y Anexo V**). Sin embargo, incluso a mayores profundidades (p.ej. metro 654; **Anexo V**) siguen apareciendo parches de coloración gris oscura.

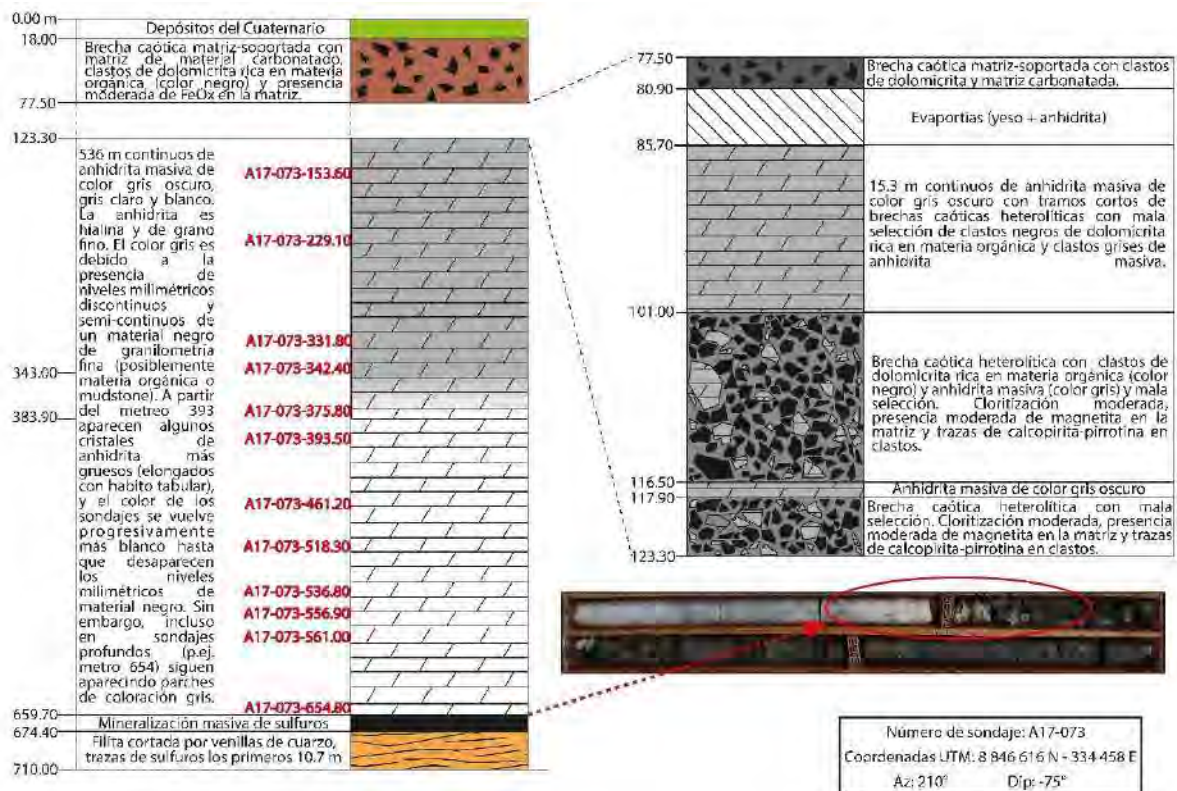


Figura 21. Representación gráfica simplificada a partir de observaciones de Tinka Resources del taladro de perforación A17-073. Los códigos en color rojo indican la posición de cada muestra de anhidrita estudiada en esta tesis. Notar el contacto limpio entre la mineralización masiva de sulfuros y la anhidrita masiva.

Por encima del metro 123.3 (**Figura 21**) aparecen tramos de brechas heterolíticas intercalados con tramos de anhidrita masiva. Las brechas heterolíticas son caóticas y están conformadas por clastos angulosos y sub-angulosos mal seleccionados de anhidrita masiva de color gris oscuro y dolomicrita rica en materia orgánica ± material siliciclástico. Se han descrito tramos con fábrica clasto-soportada y matriz-soportada. La matriz está compuesta por fragmentos intraformacionales de grano fino y grueso y residuos insolubles.

El taladro cortó 5.3 m de yeso (± anhidrita) a 77.7 m de profundidad (considerando buzamiento de 75° para el taladro) ubicados en el techo de un tramo de 15.3 m de anhidrita masiva de color gris oscuro con presencia de brechas caóticas heterolíticas con clastos negros de dolomicrita rica en materia orgánica y clastos grises de anhidrita masiva (**Figura 22**). La marcada mezcla mecánica entre yeso y material carbonatado en el contacto superior del cuerpo evaporítico (segmento 3; **Figura 22**) no se observa en el contacto inferior (segmento 7, **Figura 22**).

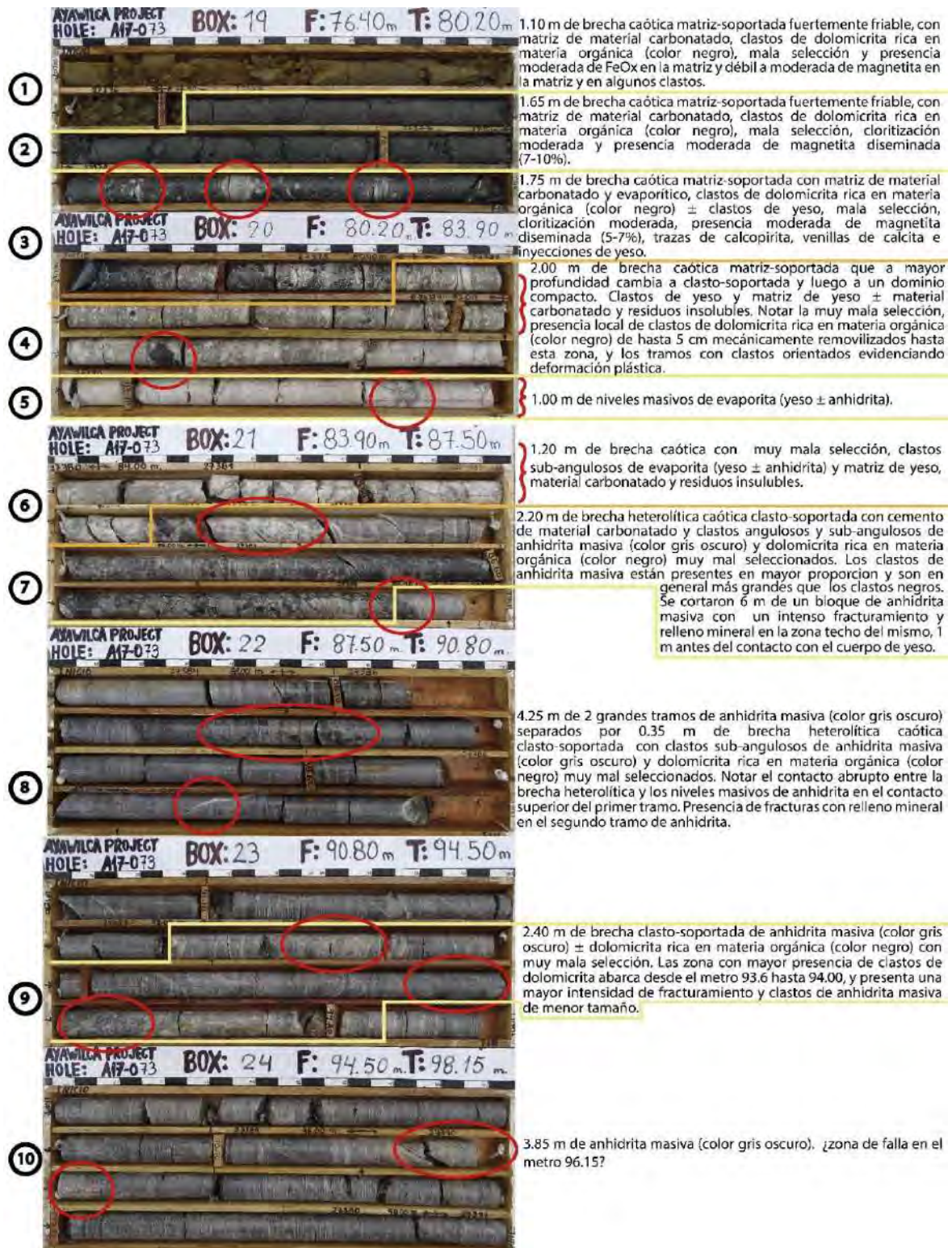


Figura 22. Registro fotográfico de 21.75 m del taladro de perforación A17-073. La longitud total ha sido dividida en 10 segmentos en función de sus características principales.

4.3. Composición isotópica de S en sulfuros

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos para sulfuros (n=57) abarcan un intervalo de -0.4 a +6.2 ‰, con una media de +3.4 ‰. Se obtuvieron composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ para pirita (n=5, +3.3 a +6.2 ‰), esfalerita (n=26, +1.1 a +4.8 ‰), galena (n=4, -0.4 a +2.0 ‰), arsenopirita (n=9, +2.3 a +4.8 ‰), pirrotina (n=11, +2.2 a +5.7‰) y calcopirita (n=2, +2.6 a +3.1 ‰; **Tablas 1-3, Figura 23**).

Los sulfuros en los mantos de reemplazamiento (n=48) presentan las composiciones isotópicas $\delta^{34}\text{S}$ más pesadas y abarcan un rango de valores $\delta^{34}\text{S}$ que van desde +1.1 a +6.2 ‰ en el siguiente orden decreciente de acuerdo a la fase y/o generación analizadas: pirita (+3.3 a +6.2 ‰), 1^{era} generación de pirrotina (+2.2 a +5.7 ‰), 2^{da} generación de esfalerita (+2.3 a +4.8 ‰), arsenopirita (+2.3 a +4.8 ‰), 1^{ra} generación de esfalerita (+1.1 a 4.0 ‰) y 1^{era} generación de calcopirita (+3.1 ‰; **Tabla 1**). El promedio de valores $\delta^{34}\text{S}$ en la mineralización tipo mantos es de +3.7 ‰.

Los sulfuros en vetas del NE (n=2) presentan composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ intermedias, con valores que van desde +2.6 a +2.7 ‰ con un promedio de +2.7 ‰ (+2.7 ‰ para la pirrotina, +2.6 ‰ para la 1^{era} generación de calcopirita; **Tabla 2**).

Los sulfuros en vetas del NO (n=7) presentan las composiciones isotópicas $\delta^{34}\text{S}$ más ligeras, con valores que van desde -0.4 hasta +3.0 ‰, con un $\delta^{34}\text{S}$ promedio de +1.5 ‰ (+3.0 ‰ para la 2^{da} generación de esfalerita, +0.7 a +2.9 ‰ para la 1^{era} generación de esfalerita, -0.4 a +2.0 ‰ para la galena; **Tabla 3**).

Tabla 1. Relaciones isotópicas de S realizadas en sulfuros de mantos de reemplazamiento en Ayawilca.

Muestras de los mantos de reemplazamiento	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)					
	esfalerita2	pirita	esfalerita1	arsenopirita	pirrotina1	calcopirita1
2018-AYA-A15040-201.80	3.4	3.3				
2018-AYA-A15040-217.00		3.9	3.0			
2018-AYA-A15040-219.80		3.8	1.1	2.3		
2018-AYA-A15040-240.10	4.6				3.7	
2018-AYA-A15040-259.20	4.5					
2018-AYA-A15040-260.75		3.9				
2018-AYA-A15040-330.20					5.7	
2018-AYA-A15040-331.60					4.6	
2018-AYA-A15040-342.10					3.8	
2018-AYA-A15040-410.90					2.2	3.1
2018-AYA-A17056-113.00	2.3					
2018-AYA-A17056-127.80	2.3			4.1		
2018-AYA-A17056-133.10	4.1					
2018-AYA-A17056-185.30				2.9		
2018-AYA-A17056-191.20	4.4				3.9	
2018-AYA-A17056-202.00	4.5			4.8		
2018-AYA-A17056-203.20	3.3			3.6		
2018-AYA-A17056-209.50					3.0	
2018-AYA-A17056-313.00	4.2					
2018-AYA-A17056-90.40			3.1			
2018-AYA-A17056-96.00	3.1			2.7		
2018-AYA-A17063-303.80	4.3				4.0	
2018-AYA-A17063-307.00	4.0				3.8	
2018-AYA-A17063-308.60	3.9					
2018-AYA-A17063-329.45			3.4		2.7	
2018-AYA-A18119-395.70				4.2		
2018-AYA-A18119-404.00	4.8	6.2		4.0		
2018-AYA-A18119-406.05	4.7			4.6		
2018-AYA-A18129-347.50			3.5			
2018-AYA-A18129-350.25			4.0			
2018-AYA-A18129-350.25			4.0			

Tabla 2. Relaciones isotópicas de S realizadas en sulfuros de las vetas del NE en Ayawilca.

Muestra de las vetas NE	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	
	calcopirita1	pirrotina
2018-AYA-A18110-526.00	2.6	2.7

Tabla 3. Relaciones isotópicas de S realizadas en sulfuros de las vetas del NO en Ayawilca.

Muestras de las vetas NO	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)		
	galena	esfalerita1	esfalerita2
2018-AYA-A18131-269.10	-0.4	0.7	
2018-AYA-A18131-269.10	0.1		
2019-AYA-A17072-300.00	2.0		
2019-AYA-A18144-214.40		2.9	
2018-AYA-A18131-267.90	1.9		
2018-AYA-A18129-350.25			3.0

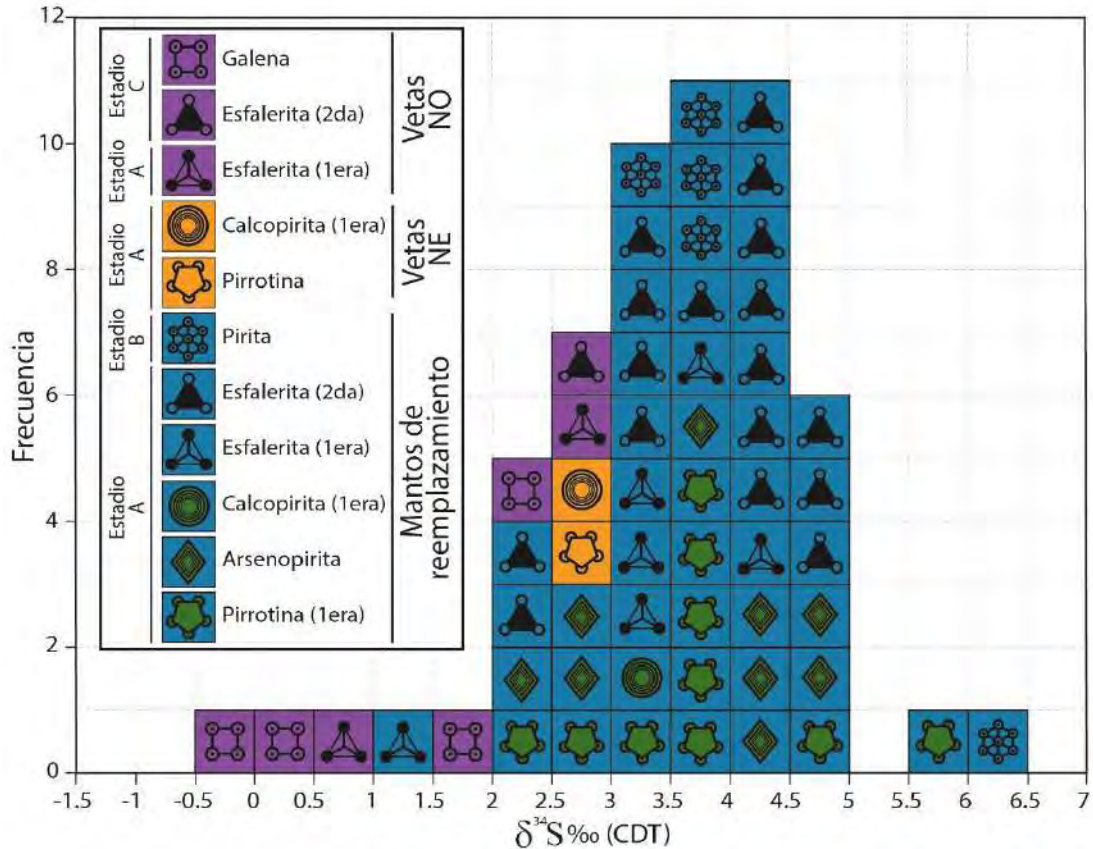


Figura 23. Histograma de frecuencias con las composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ de sulfuros (esfalerita, galena, pirrotina, calcopirita, pirita y arsenopirita) en los mantos de reemplazamiento, vetas del NE y vetas del NO de Ayawilca. Los números ordinales entre paréntesis hacen referencia al número de generación de dicha fase mineral en la secuencia paragenética propuesta por Benites et al. (2021).

4.4. Composición isotópica de S y O en anhidrita masiva

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos para anhidrita ($n=14$) abarcan un intervalo de +13.2 a +16.5 ‰, con un promedio de +15.41 ‰ y mediana de 15.39 ‰. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ abarcan un intervalo de +0.5 a +13.7 ‰, con un promedio de +10.8 ‰ y mediana de 12.4 ‰ (**Tabla 4**, **Tabla 5**).

Tabla 4. Mediciones isotópicas realizadas en la anhidrita masiva de Ayawilca (muestras recolectadas en superficie).

Nombre de la muestra	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
59	16.1	2.58
60	16.1	0.49

Tabla 5. Mediciones isotópicas realizadas en la anhidrita masiva de Ayawilca (muestras recolectadas en el sondaje de perforación A17-073).

Código del sondaje de perforación	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	
A17-073-153.60	12.7	14.7	15.4
A17-073-229.10	12.9	15.4	15.3
A17-073-331.80	12.4	16.5	16.2
A17-073-342.40	13.7	15.4	16.0
A17-073-375.80	10.9	15.8	15.7
A17-073-393.50	12.2	15.4	16.0
A17-073-461.20	13.1	15.4	15.2
A17-073-518.30	13.3	15.5	15.9
A17-073-536.80	11.5	15.0	15.4
A17-073-556.90	12.5	14.0	13.2
A17-073-561.00	12.1	15.0	15.1
A17-073-654.80	13.0	15.2	15.9

5. DISCUSIÓN

5.1. Equilibrio isotópico y fuente de azufre en la mineralización de Ayawilca

Cálculos de termometría isotópica en sulfuros de mantos y vetas en Ayawilca han sido ensayados para pares minerales cercanos en la secuencia paragenética propuesta por Benites et al. (2021) y pertenecientes a una misma muestra. Bajo este criterio, un considerable grupo de datos isotópicos fue descartado para realizar cálculos termométricos. Las ecuaciones escogidas para los pares esfalerita-galena y pirita-esfalerita fueron las de Ohmoto & Rye (1979) y para los pares esfalerita-calcopirita, esfalerita-pirrotina y pirrotina-calcopirita, las de Li & Liu (2006).

5.1.1. Temperaturas calculadas para mantos de reemplazamiento

El promedio de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ determinados para sulfuros en los mantos siguen el siguiente orden decreciente de enriquecimiento en ^{34}S : pirita (+4.2 ‰), 2^{da} generación de esfalerita (+3.9 ‰), 1^{era} generación de pirrotina (+3.7 ‰), arsenopirita (+3.7 ‰), 1^{era} generación de calcopirita (+3.1 ‰) y 1^{era} generación de esfalerita (+3.2 ‰).

La pirita alcanzó composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ en promedio más pesadas que la 1^{era} generación de esfalerita, lo cual, según los coeficientes de fraccionamiento isotópico determinados experimentalmente por Smith et al. (1977), podría indicar equilibrio isotópico en los pares pirita-esfalerita 1. Sin embargo, Quispe (2020) determinó texturalmente que la pirita cristalizó en una etapa posterior a la 1^{ra} generación de esfalerita (**Figura 18**); de hecho, los contenidos de Fe en la 1^{ra} generación de esfalerita (mayormente >19 mol. % de FeS) en las muestras 2018-

AYA-A15040-217.00 y 2018-AYA-A15040-219.80 indicarían que ésta no cristalizó en equilibrio con pirita sino dentro del campo de estabilidad de la pirrotina durante el evento A de baja sulfuración (Scott & Barnes 1971). Las temperaturas calculadas mediante los pares minerales pirita-esfalerita 1 fueron de 331-568 °C (**Anexo II**), siendo el límite térmico superior mucho mayor al determinado por Quispe (2020) para la precipitación de arsenopirita reemplazada por pirita (367 a 436 °C) y por Harlaux (2019) para las temperaturas de homogenización de inclusiones fluidas en cuarzo co-cristalizado con pirrotina durante el estadio A (265 a 341 °C). Esta observación concurre con la no cristalización en equilibrio de la pirita y la 1^{era} generación de esfalerita.

Las microfotografías para la muestra 2018-AYA-A15040-201.80 en Quispe (2020) muestran ausencia de bordes de reacción entre pirita y la 2^{da} generación de esfalerita, si bien el estudio textural de este autor en los mantos de reemplazamientos de Ayawilca evidencia que la esfalerita 2 cristalizó durante el estadio A, con anterioridad a la cristalización de la pirita (**Figura 18**). Una de las mediciones isotópicas del par pirita-esfalerita 2 resultó en una pirita isotópicamente más liviana que la 2^{da} generación de esfalerita, revelando que no están en equilibrio isotópico (ver Li & Liu 2006); el otro par isotópico arrojó una temperatura de 470 °C (**Anexo II**), la cual excede de manera considerable los resultados de Quispe (2020) para la formación de esfalerita cristalizada en equilibrio con estannita (~250 a 300 °C) al final del estadio A.

Los cálculos teóricos realizados por Li & Liu (2006) determinaron la siguiente secuencia de enriquecimiento en ³⁴S para distintos sulfuros en equilibrio isotópico: pirrotina > esfalerita > calcopirita. Dicha secuencia se cumple en Ayawilca para la 1^{era} generación de esfalerita y la 1^{era} generación de pirrotina. Sin embargo, el estudio textural de la muestra 2018-AYA-A15040-240.10 realizado por Quispe (2020) demuestra que la 1^{era} generación de esfalerita se encuentra reemplazando a la 1^{era} generación de pirrotina, lo cual sugiere un desequilibrio químico entre ambas fases minerales. Por otro lado, las temperaturas calculadas para los pares esfalerita 1-pirrotina 1 en el presente estudio son incoherentes y reflejan dos fases minerales que no han alcanzado el equilibrio isotópico (**Anexo II**). No podemos interpretar el equilibrio isotópico asociado a la 1^{era} generación de calcopirita ya que se realizó una única medición isotópica para este mineral y, por ende, no es posible generar un promedio estadísticamente robusto. Sin embargo, las microfotografías para la muestra 2018-AYA-A15040-410.90 en Quispe (2020) presentan evidencia textural del reemplazamiento de la 1^{era}

generación de pirrotina por la 1^{era} generación de calcopirita, lo cual sugiere desequilibrio químico entre ambas fases minerales. Las temperaturas calculadas por los pares pirrotina 1-calcopirita 1 son incoherentes y reflejan dos fases minerales que no han alcanzado el equilibrio isotópico (**Anexo II**).

5.1.2. Temperaturas calculadas para vetas del NE

Los promedios de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ determinados para sulfuros en las vetas del NE siguen el siguiente orden decreciente de enriquecimiento en ^{34}S : 1^{era} generación de pirrotina (+2.7 ‰), 1^{era} generación de calcopirita (+2.6 ‰). Según los coeficientes de fraccionamiento isotópicos calculados por Li & Liu (2006), si la calcopirita presenta un $\delta^{34}\text{S}$ más pesado que la pirrotina entonces ambas fases no se encuentran en equilibrio isotópico. Esta interpretación es compatible con las descripciones texturales para la muestra 2018-AYA-A17091A-592.15 realizadas por Quispe (2020) en las que se indica que la 1^{era} generación de calcopirita reemplaza a la 1^{era} generación de pirrotina desde los bordes. Concordantemente, las temperaturas calculadas con el par pirrotina1-calcopirita1 son incoherentes y reflejan que no están en equilibrio isotópico (**Anexo III**).

5.1.3. Temperaturas calculadas para vetas del NO

Los promedios de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ determinados para sulfuros en las vetas del NO siguen el siguiente orden decreciente de enriquecimiento en ^{34}S : 2^{da} generación de esfalerita (+3.0 ‰), 1^{era} generación de esfalerita (+1.8 ‰), galena (-0.9 ‰). Los estudios teóricos (Bachinski 1969; Li & Liu 2006) y experimentales (Smith et al. 1977; Hubberten 1980) describen que en sistemas en equilibrio isotópico la galena siempre tendrá los valores más bajos de $\delta^{34}\text{S}$. Sin embargo, las descripciones texturales para la muestra 2019-AYA-A18144-214.40 de Quispe (2020) indicarían que la galena reemplaza a la 1^{era} generación de esfalerita desde los bordes, evidenciando desequilibrio químico. Las temperaturas calculadas con los pares esfalerita 1-galena son incoherentes y reflejan dos fases minerales que no han alcanzado el equilibrio isotópico (**Anexo IV**).

5.1.4. Origen del azufre en la mineralización de sulfuros en Ayawilca

Las composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ determinadas para sulfuros en mantos de reemplazamiento, vetas del NE y vetas del NO en Ayawilca presentan un rango estrecho de valores (-0.4 a +6.2 ‰) casi en su totalidad positivos y cercanos a 0 ‰. Dicho patrón de distribución es equivalente

al descrito en otros yacimientos polimetálicos Cordilleranos (Providencia, Casapalca, Pasto Bueno, Cerro de Pasco, Colquijirca, San Cristóbal, Morococha, Galera; **Figura 24**). Los yacimientos Cordilleranos, por consiguiente, se caracterizan por presentar un rango estrecho de $\delta^{34}\text{S}$, especialmente en comparación con los reportados para otras tipologías de yacimientos minerales tales como pórfidos Cu y Mo (~ -14 a $+6$ ‰; Taylor 1987), skarns (~ -13 a $+16$ ‰; Taylor 1987), vetas de cuarzo aurífero (~ -17 a $+6$ ‰; Taylor 1987), VMS (~ -7 a $+22$ ‰; Taylor 1987) y MVT (~ -8 a $+25$ ‰; Field & Fifiarek 1985).

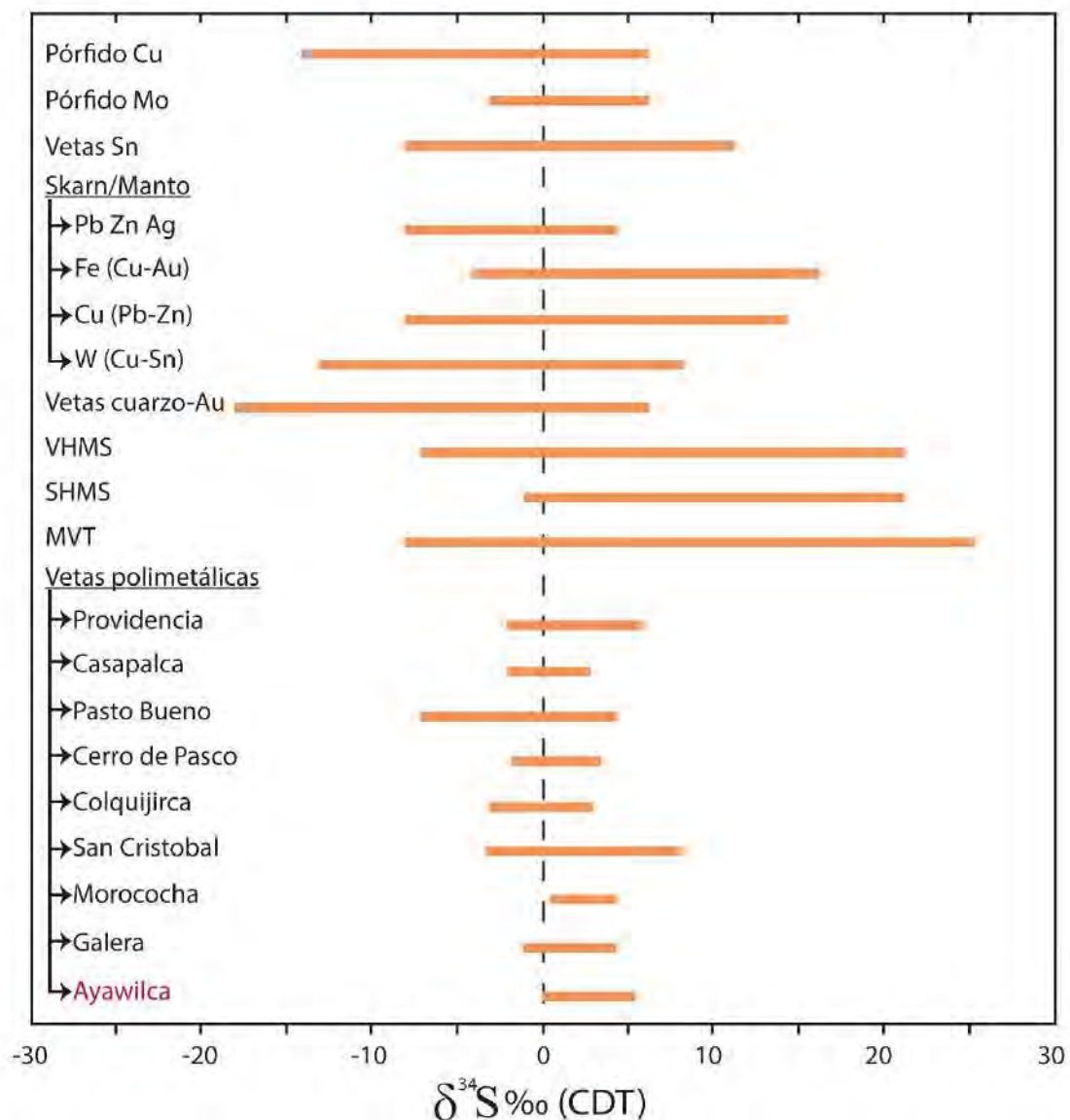


Figura 24. Rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ determinados en sulfuros de yacimientos minerales (modificado de Agneau 2008). Referencias: pórfido Cu, pórfido Mo, vetas de Sn, skarn/manto, vetas de cuarzo aurífero, VHMS (Taylor 1987), MVT (Field & Fifiarek 1985); vetas polimetálicas: Providencia, México (Rye 1974; Agneau 2008); Casapalca, Perú (Rye & Sawkins 1974); Pasto Bueno, Perú (Landis & Rye 1974); Cerro de Pasco, Perú (Baumgartner 2007); Colquijirca, Perú (Bendezú 2007); San Cristóbal y Morococha, Perú (Moritz et al. 2001; Beuchat 2003).

La composición isotópica del S total en los fluidos mineralizantes durante el estadio A puede ser estimada a partir de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos para los sulfuros y del rango de valores de $\log f(\text{O}_2)$ y pH inferidos a partir de la geoquímica mineral y relaciones texturales anteriormente descritas (Rye & Ohmoto 1974; Ohmoto & Rye 1979). Los valores de FeS mol. % reportados por Quispe (2020) en la 1^{ra} y 2^{da} generaciones de esfalerita y la presencia de estannita y herzenbergita hacia finales del estadio A sugieren que la mineralización de sulfuros tuvo lugar en condiciones muy reductoras, por debajo de la curva pirita-pirrotina (**Figuras 16, 17 y 18**) (Scott & Barnes 1971; Patterson et al. 1981; Smeds 1993). Según Patterson et al. (1981), si el sistema presenta condiciones reducidas (baja fugacidad de oxígeno), entonces la determinación del valor exacto del pH no afecta de manera considerable a los límites del campo de estabilidad de la pirrotina. Concordantemente, considerando el valor máximo de $\log f(\text{O}_2) = -29.54$ previamente estimado para la cristalización de la pirrotina a una temperatura de 350 °C, notamos que los valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ no cambian de manera importante al variar el pH de 2 a 6 (**Figura 26**). En un diagrama $\log \frac{\sum \text{SO}_4^{2-}}{\sum \text{H}_2\text{S}}$ vs. temperatura (°C) a pH neutro, dichas condiciones implican valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{fluido}} = 0$ (**Figura 25**; Ohmoto & Rye 1979). Los valores de $f(\text{O}_2)$ estimados en el presente estudio, así como la ausencia de sulfato mineral en el estadio A, justifican considerar ínfima la presencia de sulfato como especie estable en los fluidos hidrotermales durante dicho estadio de mineralización ($m_{\text{SO}_4^{2-}} = 0$), siendo entonces el H_2S la especie de S dominante. Según Ohmoto & Rye (1979) la composición de $\delta^{34}\text{S}$ de un fluido hidrotermal a $T < 350$ °C y baja presión queda determinada por la siguiente expresión:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{fluido}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} + \Delta_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \left(\frac{R}{1+R}\right)$$

en donde $\Delta_{\text{SO}_4^{2-}}$ es la diferencia entre las composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ de SO_4^{2-} y H_2S en el fluido ($\Delta_{\text{SO}_4^{2-}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$) y R representa la relación molar $\sum \text{SO}_4 / \sum \text{H}_2\text{S}$. Si reemplazamos $\Delta_{\text{SO}_4^{2-}} = 0$ entonces la composición isotópica ($\delta^{34}\text{S}$) del S total en el fluido sería igual a la composición isotópica del H_2S ($\delta^{34}\text{S}_{\text{fluido}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$). Utilizando los coeficientes de fraccionamiento isotópico respecto al H_2S calculados por Li & Liu (2006) y considerando una temperatura de 350 °C, entonces los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en los fluidos mineralizantes durante el estadio A en Ayawilca van de +0.8 a +5.1 ‰. Dichos valores de $\delta^{34}\text{S}$ son compatibles con las composiciones propuestas por Ohmoto & Rye (1979) para el S total en un fluido de origen magmático (-3.0 a +7.0 ‰). Los modelos matemáticos para el fraccionamiento isotópico en función de la evolución fisicoquímica (enfriamiento, acidificación, reducción) de fluidos

hidrotermales en ambientes de tipo pórfido (alteración potásica, sericítica y argílica avanzada) publicados por Hutchison et al. (2020) sugieren que el S total (ΣS) en magmas calcoalcalinos en contexto de subducción presenta valores $\delta^{34}S$ típicamente de 0 a +5 ‰.

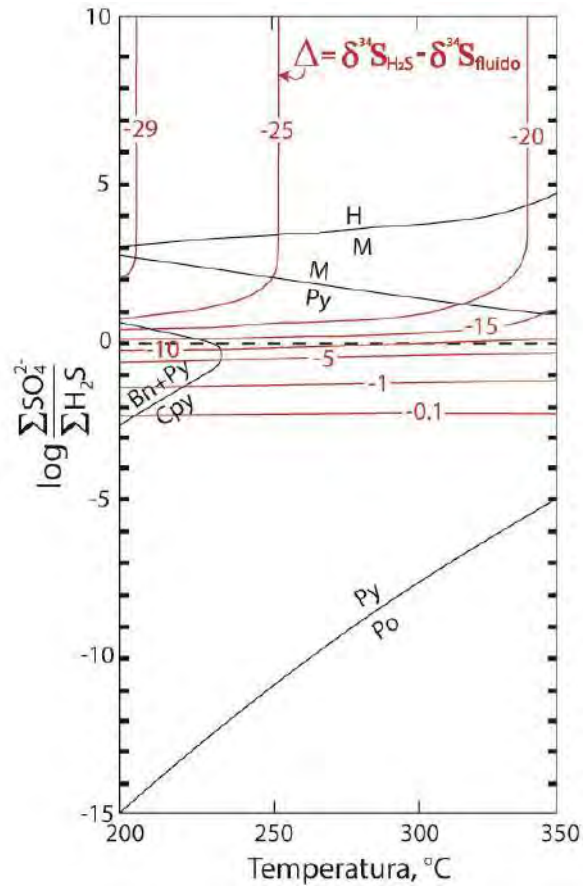


Figura 25. Diagrama $\log \frac{\Sigma SO_4^{2-}}{\Sigma H_2S}$ vs. temperatura ($^{\circ}C$) mostrando los distintos campos de estabilidad mineral en el sistema Fe-S-O (hematites, magnetita, pirrotina, pirita) y la curva de reacción bornita + pirita = calcopirita. Las curvas rojas representan los valores de $\Delta = \delta^{34}S_{H_2S} - \delta^{34}S_{fluido}$ en función de la temperatura y la relación $\Sigma SO_4^{2-} / \Sigma H_2S$ en el fluido. Los campos de estabilidad mineral han sido generados en las siguientes condiciones: pH = neutro, $\Sigma S = 0.01 m$, $u. c. / m_{K^+} = 0.05$, $m_{Na^+} = 0.5$, $m_{Ca^{2+}} = 1.0$, $m_{Mg^{2+}} = 0.25$. H = hematites, M = magnetita, Py = pirita, Bn = bornita, Cpy = calcopirita, Po = pirrotina (extraído de Ohmoto & Rye 1979).

Podemos modelar las composiciones isotópicas $\delta^{34}S$ de las distintas especies estables de azufre durante la evolución físico-química (P, T, fO_2 , pH) de un fluido hidrotermal utilizando la metodología planteada por Ohmoto (1972) (**Figura 26**), y luego comparar los resultados con los datos isotópicos en sulfuros de Ayawilca. El enfriamiento (de 350 a 250 $^{\circ}C$) y reducción (de $10^{-29.54}$ a $10^{-33.74}$ $f(O_2)$) del sistema durante el estadio de mineralización A (Harlaux 2019; Quispe 2020; Benites et al 2021) requiere mantener un pH menor a 3 (**Figura 26**) para que los valores $\delta^{34}S$ se mantengan dentro del rango estimado anteriormente para el S total en los fluidos mineralizantes (+0.8 a +5.1 ‰). Por otro lado, un descenso de fugacidad de oxígeno de $10^{-29.54}$ a $10^{-33.74}$ a temperatura relativamente constante (~ 350 $^{\circ}C$; **Figura 26**)

describe adecuadamente los valores $\delta^{34}\text{S}$ medidos en la 1^{era} generación de pirrotina (+2.2 a +5.7 ‰), arsenopirrita (+2.3 a +4.8 ‰), 1^{era} generación de calcopirrita (+3.1 ‰), 1^{ra} generación de esfalerita (+1.1 a 4.0 ‰) y 2^{da} generación de esfalerita (+2.3 a +4.8 ‰; **Tabla 1**) en los mantos, siempre y cuando el pH se mantenga por debajo de 6. Este último mecanismo podría explicar que los valores $\delta^{34}\text{S}$ en la 2^{da} generación de esfalerita (n = 16, promedio +3.9 ‰) sean equivalentes a ligeramente mayores que la 1^{era} generación de esfalerita (n = 7, promedio +3.2 ‰).

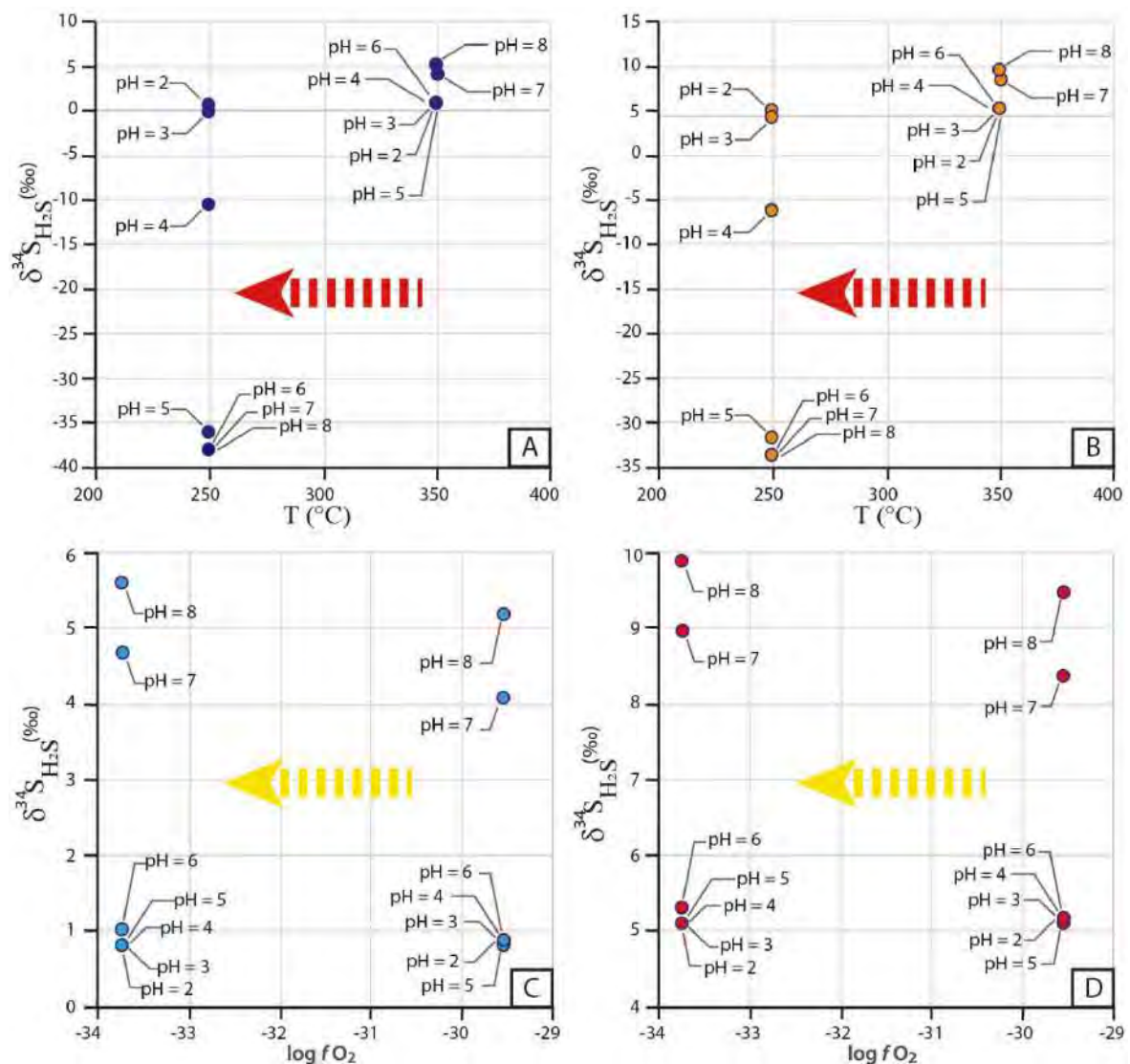


Figura 26. Diagramas de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ (‰) vs. Temperatura (°C) y $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ (‰) vs. log f(O₂) generados para distintas condiciones de pH (2-8) a partir de la metodología propuesta por Ohmoto (1972). (A, B) Enfriamiento (de 350 a 250 °C) y reducción (de -29.54 a -33.74 log f(O₂)) del sistema, considerando valores $\delta S_{\Sigma S}^{34} = +0.8$ ‰ en A y $\delta S_{\Sigma S}^{34} = +5.1$ ‰ en B. (C, D) Reducción (de -29.54 a -33.74 log f(O₂)) isotérmica (350 °C) del sistema, considerando valores $\delta S_{\Sigma S}^{34} = +0.8$ ‰ en C y $\delta S_{\Sigma S}^{34} = +5.1$ ‰ en D. Los valores de las constantes de equilibrio (Keq), coeficientes de actividad (γ_i) y factores de enriquecimiento isotópico ($\Delta_{i-\text{H}_2\text{S}}$) para el H₂S, HS⁻, SO₄²⁻ y

HSO_4^- a temperaturas de 350 y 250 °C fueron extraídos de Ohmoto (1972). Este modelo asume que el sistema es abierto respecto al S ($\delta\text{S}_{\text{S}}^{34}$ constante).

Si integramos en un gráfico las composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ determinadas en piritita, esfalerita y galena en distintos yacimientos polimetálicos cordilleranos podemos identificar que los sulfuros en Ayawilca alcanzan valores de $\delta^{34}\text{S}$ equivalentes a ligeramente más pesados que en Galera, Huanzala o Cerro de Pasco, así como valores de $\delta^{34}\text{S}$ que se superponen con los determinados para San Cristóbal (**Figura 27**) – siendo San Cristóbal el yacimiento polimetálico con las composiciones isotópicas de $\delta^{34}\text{S}$ más pesadas de toda la lista. Moritz et al. (2001) reportaron composiciones isotópicas de Pb similares entre la mineralización polimetálica en San Cristóbal y las rocas intrusivas del Mioceno en el Domo Yauli, y propusieron un origen magmático para los fluidos hidrotermales asociados a la mineralización. Sin embargo, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ reportados en San Cristóbal son comparativamente más pesados que en Morococha, lo cual sugiere una fuente distinta de azufre. Moritz et al. (2001) interpretan ambos distritos mineros como parte de un solo sistema magmático-hidrotermal (Pb de origen magmático) y atribuyen el enriquecimiento en ^{34}S en San Cristóbal a la incorporación de azufre de origen evaporítico o a diferentes condiciones de fugacidad de oxígeno en los fluidos hidrotermales responsables de la mineralización. Por otro lado, los cuerpos de anhidrita masiva en el centro de Morococha presentan composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ compatibles con secuencias evaporíticas del Triásico-Jurásico, mientras que su $\delta^{18}\text{O}$ es significativamente menor. Kouzmanov et al. (2011) consideran que dichos valores de $\delta^{18}\text{O}$ reflejan la interacción química entre las secuencias evaporíticas del Triásico-Jurásico y paleo-aguas subterráneas con un importante componente radiogénico (relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.7081 y 0.7091, mayores que en rocas carbonatadas del Grupo Pucará y sulfatos marinos del Triásico-Jurásico) removilizadas desde el basamento debido al gradiente térmico impuesto por la actividad magmática del Mioceno. Dicho estudio demuestra que fluidos de distinta naturaleza (como, por ejemplo, paleo-aguas de formación o fluidos meteóricos de circulación profunda) pueden llegar a incorporarse a un sistema magmático-hidrotermal como Morococha e ilustra el concepto de cómo secuencias evaporíticas ubicadas dentro del halo de influencia de un sistema hidrotermal pueden experimentar intercambio químico con los fluidos en dicho sistema y repercutir en la química del mismo.

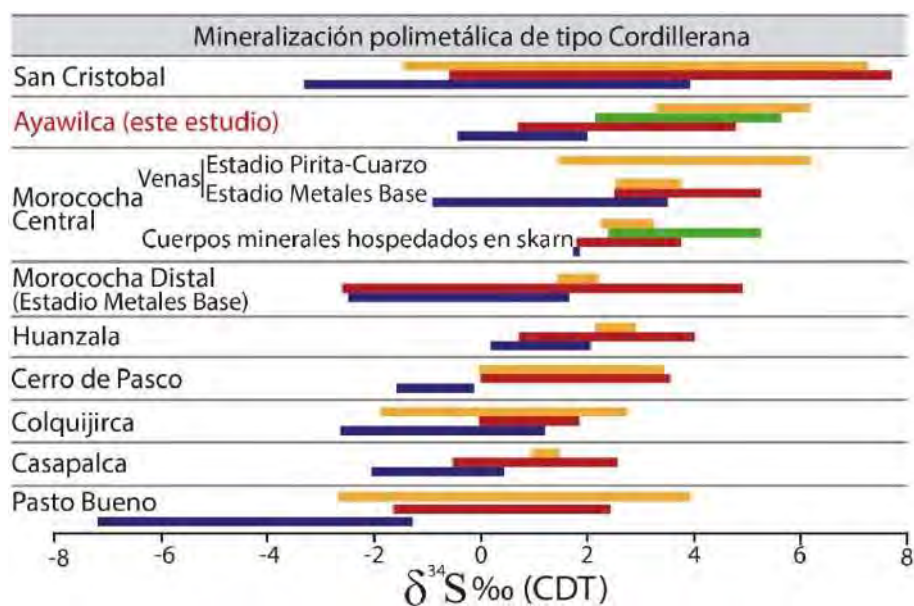


Figura 27. Rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ determinados en sulfuros de distintas tipologías de yacimientos minerales (modificado de Ageneau 2008). Referencias: Providencia, México (Rye 1974); Casapalca, Perú (Rye & Sawkins 1974); Pasto Bueno, Perú (Landis & Rye 1974); Cerro de Pasco, Perú (Baumgartner 2007); Colquijirca, Perú (Bendezú 2007); San Cristóbal, Perú (Moritz et al. 2001, Beuchat 2003); Huanzala, Perú (Suzuki & Hayashi 2019).

La TSR requiere superar cierto umbral térmico (~ 175 °C), el cual puede variar mucho en función del agente reductor, factores cinéticos y condiciones fisicoquímicas del sistema (Goldstein & Aizenshtat 1994, Worden et al. 1997, Meshoulam et al. 2016). Goldstein & Aizenshtat (1994) explican que la TSR puede llegar a ser espontánea en acuíferos confinados con presencia de secuencias evaporíticas y materia orgánica dispersa (carbón orgánico como agente reductor) y plantean la siguiente reacción de termo-reducción abiótica: $\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{OH}^-$. Sin embargo, el proceso en realidad es mucho más complejo, e involucra reacciones termodinámicamente más favorables con especies sulfuradas intermedias (Goldstein & Aizenshtat 1994, Worden et al. 1997, Meshoulam et al. 2016). En Ayawilca, la ausencia de carbonatos diagenéticos formados por carbonatación del sulfato de calcio (anhidrita) en el Grupo Pucará desaconseja que la TSR in-situ por procesos de evolución diagenética durante el soterramiento de la secuencia sedimentaria haya sido un mecanismo relevante en la generación de S reducido de origen evaporítico.

Por otro lado, la sulfatoreducción termoquímica de alta temperatura (>250 °C) (HTTSR) ha sido descrita en ambientes magmático-hidrotermales (Rollinson 1993; Sun et al. 2015; Hutchison et al. 2020). Rollinson (1993) propone un fraccionamiento isotópico de ^{34}S de hasta -15 ‰ ($\delta^{34}\text{S}$) durante la HTTSR del sulfato en el agua de mar en sistemas sub-volcánicos en dorsales centroceánicas, y señala al Fe(II) como principal agente reductor. Así mismo, la

HTTSR también ha sido descrita en el sistema pórfido Cu–(Mo)–(Au), en donde magmas calcoalcalinos oxidados transportan grandes cantidades de sulfato (hasta >1 wt.% con un buffer > Δ QFM +2; Sun et al. 2015) y elementos calcófilos hasta la corteza superior (~1-6 km; Hedenquist & Lowenstern 1994; Sillitoe 2010). La alteración pervasiva alrededor de la apófisis porfírica es promovida por el decremento del pH durante la generación de H^+ en la HTTSR del sulfato en los fluidos hidrotermales (Sun et al. 2015): $SO_4^{2-} + 12Fe^{2+} + 12H_2O = 4Fe_3O_4 + S^{2-} + 24H^+$. Las variaciones de la relación SO_4^{2-}/H_2S en los fluidos hidrotermales del ambiente pórfido han sido ampliamente estudiadas (Hutchison et al. 2020). Si bien la HTTSR, al igual que la TSR, son procesos gobernados por la cinética (irreversibles, por lo cual se esperaría un gran fraccionamiento isotópico), el fraccionamiento isotópico de ^{34}S en el ambiente pórfido es mínimo ya que la diferencia energética (asociada a la diferencia de masa) entre el S^{32} y S^{34} es despreciable en comparación con la gran cantidad de energía cinética que implican las altas temperaturas (~700-300 °C; Hedenquist & Lowenstern 1994; Sillitoe 2010).

En Ayawilca, podemos plantear el siguiente modelo para justificar la incorporación de cantidades menores de S isotópicamente más pesado de origen evaporítico, a un reservorio mucho más grande de S de origen magmático:

El sistema de fallas transtensionales con dirección NE y los sobrecorrimientos de la FPCM con orientación NNO (**Figura 15**) cortan al Grupo Excelsior (Peralta et al. 2019; Benites et al. 2021) y pudieron conectar el Grupo Pucará con acuíferos ubicados a mayor profundidad y temperatura. Fluidos de circulación profunda que inicialmente lixivieron SO_4^{2-} de secuencias evaporíticas, pudieron haber llegado a las partes más profundas del sistema magmático-hidrotermal, alcanzando temperaturas suficientemente altas (>250 °C) como para volver espontáneas reacciones de HTTSR sin un fraccionamiento isotópico importante, y utilizando como reactivos al Fe(II), Mn(II) de origen magmático (Peralta et al. 2019; Sun et al. 2015) y/o metano o amonio (Goldstein & Aizenshtat 1994, Worden et al. 1997, Meshoulam et al. 2016) termogénicos derivados de la maduración térmica de la materia orgánica en el Grupo Excelsior y/o el Grupo Pucará (Baumgartner 2007; Harlaux 2019; Benites et al. 2021). Concordantemente, Peralta et al. (2019) y El-Rassi & Ross (2019) consideran que la zona de cizalla en el límite Grupo Pucará-Grupo Excelsior y las fallas transtensionales con dirección NE controlaron la circulación de los fluidos mineralizantes. El mecanismo más eficiente para precipitar a la 1^{era} generación de pirrotina en Ayawilca habría sido la neutralización del pH

debido al re-equilibrio químico entre los fluidos mineralizantes relativamente ácidos y los carbonatos del Grupo Pucará (Fontboté et al. 2017; Pokrovski et al. 2002).

La validación de cualquier modelo requiere un estudio más especializado, que integre distintos sistemas isotópicos (p.ej. C, Sr) y simulaciones matemáticas del fraccionamiento isotópico durante la evolución fisicoquímica de los fluidos. También, una caracterización de la matriz y clastos en las brechas en el Grupo Pucará, la mineralogía y petrografía de las secuencias evaporíticas y un completo entendimiento de las condiciones fisicoquímicas de los fluidos mineralizantes y mecanismos de precipitación mineral en Ayawilca.

Según lo expuesto, la fuente más probable de azufre en la mineralización económica de Ayawilca es predominantemente de origen magmática, con una posible menor contribución de S isotópicamente más pesado de origen evaporítico.

Considerando los coeficientes de fraccionamiento isotópico teóricos reportados por Bachinski (1969) y Li & Liu (2006) sabemos que la pirita y pirrotina presentan los mayores enriquecimientos relativos en ^{34}S de toda la lista de sulfuros analizados en Ayawilca. El hecho de que las composiciones isotópicas en la pirita (+3.3 a +6.2 ‰) durante el estadio de mineralización B sean equivalentes a ligeramente más pesadas que en la 1^{era} generación de pirrotina (+2.2 a +5.7 ‰) sugiere que el cambio de estado de sulfuración (de baja a intermedia) es producto de la evolución fisicoquímica propia del sistema y no implicaría la incorporación de fluidos de distinto origen. El sellado de las estructuras mineralizadas debido a la precipitación de cuarzo durante el estadio A pudo haber inducido el cierre del sistema y la evolución del mismo hacia un estado de sulfuración intermedia (estadios B y C) a la par con el agotamiento de la capacidad reductora de la roca caja.

5.2. Origen de la anhidrita masiva en Ayawilca

Las 14 muestras analizadas presentan composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ dentro del rango del sulfato marino en el Triásico-Jurásico, mientras que sus valores de $\delta^{18}\text{O}$ son sistemáticamente menores (**Figura 28, Tablas 4 – 5**). Las muestras 59 y 60 (**Tabla 4**), tomadas en superficie, presentan los valores $\delta^{18}\text{O}$ más bajos (+0.49 y +2.58 ‰), lo que estaría de acuerdo con un mayor grado de interacción con fluidos meteóricos (reacciones de hidratación de anhidrita a yeso; Rolnick 1954; Pecherkin 1986; Worden et al. 1997; Klimchouk 1996; Sievert et al. 2005; Azimi & Papangelakis 2011). Las 12 muestras restantes (**Tabla 5**), tomadas a lo largo de 536 metros del taladro de perforación A17-073, presentan valores de $\delta^{18}\text{O}$ promedio de +12.5‰ y

sistemáticamente superiores a los del $\delta^{18}\text{O}$ del agua meteórica local del Mioceno (-18.0 ‰; Campbell et al. 1984) y de fluidos magmáticos (+7.5 ‰; Garnier et al. 2007). Dicho empobrecimiento en ^{18}O es compatible con cierto grado de intercambio isotópico entre secuencias evaporíticas marinas del Triásico-Jurásico y fluidos con un $\delta^{18}\text{O}$ considerablemente menor (p.ej. fluidos de origen meteórico, magmáticos y/o de circulación profunda; **Figura 29**).

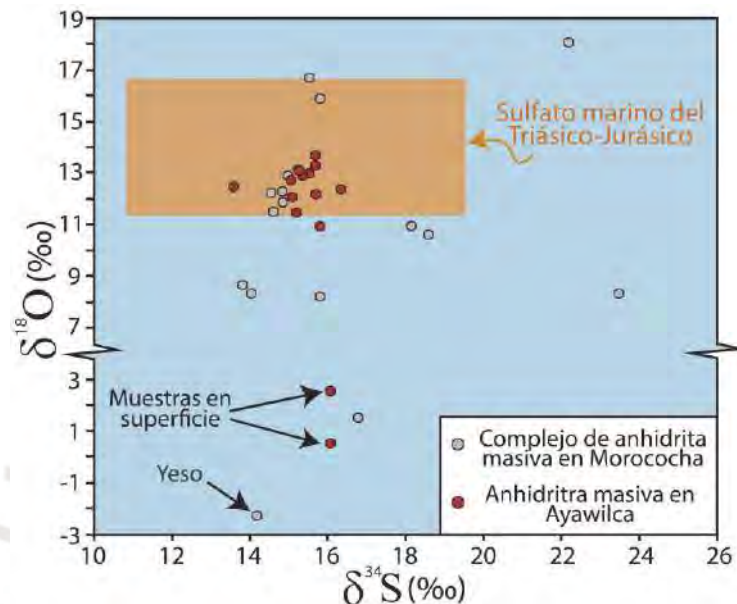


Figura 28. Composiciones isotópicas de oxígeno y azufre determinadas en niveles de anhidrita masiva en Ayawilca (este estudio) y en el complejo de anhidrita masiva en Morococha (datos de Kouzmanov et al. 2011). La composición isotópica para el sulfato marino en secuencias evaporíticas del Triásico-Jurásico fue extraído de Claypool et al. (1980).

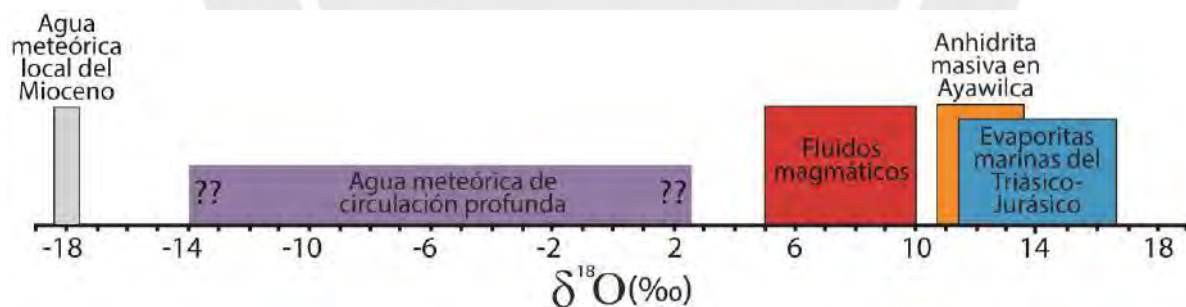


Figura 29. Hipótesis planteadas para explicar el rango de composiciones $\delta^{18}\text{O}$ medidos en los niveles de anhidrita masiva en Ayawilca. Referencias: sulfato marino en secuencias evaporíticas del Triásico-Jurásico (Claypool et al. 1980), agua meteórica local del Mioceno (Campbell et al. 1984); fluidos magmáticos (Garnier et al. 2007).

Como se explica en el apartado anterior, Kouzmanov et al. (2011) encontraron relaciones isotópicas muy similares en cuerpos de anhidrita masiva en Morococha (**Figuras 8 y 28**) y propusieron intercambio químico entre las evaporitas del Triásico-Jurásico y paleoaguas subterráneas con un importante componente radiogénico, las cuales habrían sido removilizadas desde el basamento debido al gradiente térmico impuesto por la actividad magmática durante el Mioceno. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ para el S total en los fluidos mineralizantes

durante el estadio A en Ayawilca calculados en el apartado anterior (+0.8 a +5.1 ‰) son consistentes con azufre de origen predominantemente magmático, con una posible menor contribución de S isotópicamente más pesado de origen evaporítico (ver apartado 5.1.4).

5.3. Emplazamiento de la anhidrita masiva y yeso en Ayawilca

5.3.1. Anhidrita en la base del Grupo Pucará en Ayawilca

El rol de cuerpos masivos de anhidrita en la génesis de yacimientos de tipo cordillerano también ha sido discutido en Morococha (Stipetich al. 2021). En la zona Alapampa de Morococha, 1 km al NNO del intrusivo Codiciada, el Manto Ivette se hospeda en niveles de caliza intensamente fracturada intercalados dentro del Complejo de Anhidrita. La Veta Morro Solar, que corta el Complejo de Anhidrita, facilitó la circulación de los fluidos responsables de la mineralización polimetálica, los cuales quedaron atrapados en los niveles de caliza debido al intenso fracturamiento antes descrito y al sello impermeable que supone un envoltorio de anhidrita masiva (Stipetich al. 2021).

Peralta et al. (2019) y El-Rassi & Ross (2019) describen brechas tectónicas (clastos sub-angulares a sub-redondeados de cuarzo y filita) a techo del Grupo Excelsior en testigos de perforación extraídos de las zonas *Zinc Zone* y *Tin Zone* (**Figura 15**). Según estos autores, la interfase Grupo Pucará-Grupo Excelsior presentaría una zona de cizalla de bajo ángulo con un ligero buzamiento hacia el este, la cual habría funcionado como nivel de despegue estructural (“detachment fold”) para fallas inversas (sobrecorrimientos) que cortan el Grupo Pucará y el Grupo Goyllarisquizga. Además, Peralta et al. (2019) y El-Rassi & Ross (2019) resaltan el rol de estas estructuras de cizalla como conductos para la circulación de los fluidos responsables de la mineralización de Zn. En el taladro de perforación A17-073, el contacto entre la mineralización masiva de sulfuros y la anhidrita masiva es abrupto (**Figuras 10 y 21**), lo cual evidencia que la anhidrita actuó como un material impermeable, focalizando los fluidos en la interface Grupo Excelsior-Grupo Pucará. Concordantemente, las mayores leyes de Zn y en especial de Sn se encuentran predominantemente a techo del Grupo Excelsior (El-Rassi & Ross 2019; Peralta et al. 2019). Sin embargo, el control litológico de la anhidrita no es evidente a nivel de todo el yacimiento ya que no está presente de manera continua en Ayawilca y sus alrededores. De hecho, los reportes de anhidrita masiva en Ayawilca se limitan a un afloramiento (**Figura 9**) 2 km al norte de Ayawilca Central y al taladro de perforación A17-073 (**Figura 10**), por lo que la continuidad lateral del cuerpo de evaporitas y su rol en el modelo

genético de Ayawilca o como nivel de despegue estructural para los sobrecorrimientos con orientación NNO permanece indefinido.

5.3.2. Yeso en el techo de la secuencia evaporítica

El yeso sinsedimentario se vuelve termodinámicamente inestable a medida que incrementan las condiciones de presión y temperatura durante el sepultamiento y diagénesis de la secuencia evaporítica (leer explicación en **Figura 30**). Como resultado, la anhidrita se convierte en la especie predominante de sulfato de Ca y precipita formando agregados masivos de grano fino debido a su baja solubilidad (transformación yeso-anhidrita por disolución-precipitación; Rolnick 1954; Azimi & Papangelakis 2011). Estudios experimentales realizados por Azimi & Papangelakis (2011) reportan haber mantenido la estabilidad del yeso hasta 90°C en agua pura a presión atmosférica, 50°C por encima del límite térmico teórico (**Figura 30**). Por otro lado, la anhidrita puede volver a transformarse en yeso si se expone de nuevo a las condiciones físico-químicas en superficie o si interactúa con aguas meteóricas que tengan temperaturas menores a 50-60°C, comunes en ambientes geológicos a menos de 3 km de profundidad (**Figura 30**; George 1975, Worden et al. 1997, Klimchouk 1996, Jackson & Hudec 2017). La reacción de hidratación de anhidrita a yeso ha sido modelada por Sievert et al. (2005) como un proceso de disolución-precipitación en los siguientes pasos: (1) disolución parcial de la anhidrita y formación de una “capa hidratada” de iones solvatados de Ca^{+2} y SO_4^{-2} adsorbidos en su superficie, (2) incremento del grosor de la capa hidratada que encierra a la anhidrita restringiendo su interacción con el fluido que transporta CaSO_4 en solución, (3) rompimiento local de la capa hidratada y formación de conductos que permiten el ingreso de moléculas de H_2O y salida de iones solvatados de Ca^{+2} y SO_4^{-2} , (4) una vez que han ingresado suficientes moléculas de H_2O comienza la nucleación del yeso en la interfase anhidrita-capa hidratada, (5) crecimiento del yeso. Sin embargo, Pecherkin (1986) ha reportado defectos en la red cristalina del yeso heredados de la anhidrita en rocas hidratadas, por lo que plantea que el mecanismo más importante en la transformación de anhidrita a yeso es la difusión directa de moléculas de agua (o iones hidroxilos) a través de la red cristalina de la anhidrita. Klimchouk (1996) explica que ambos procesos están estrechamente relacionados en ambientes geológicos.

Según lo expuesto, fluidos meteóricos que descendieron a través de la secuencia sedimentaria pudieron estancarse en el techo del primer tramo continuo de anhidrita masiva (material impermeable; Jackson & Hudec 2017) y promover reacciones de hidratación de

anhidrita a yeso. Este proceso ya ha sido planteado por Nagell (1957) para explicar la presencia de yeso en las partes más someras del Complejo de Anhidrita en Morococha.

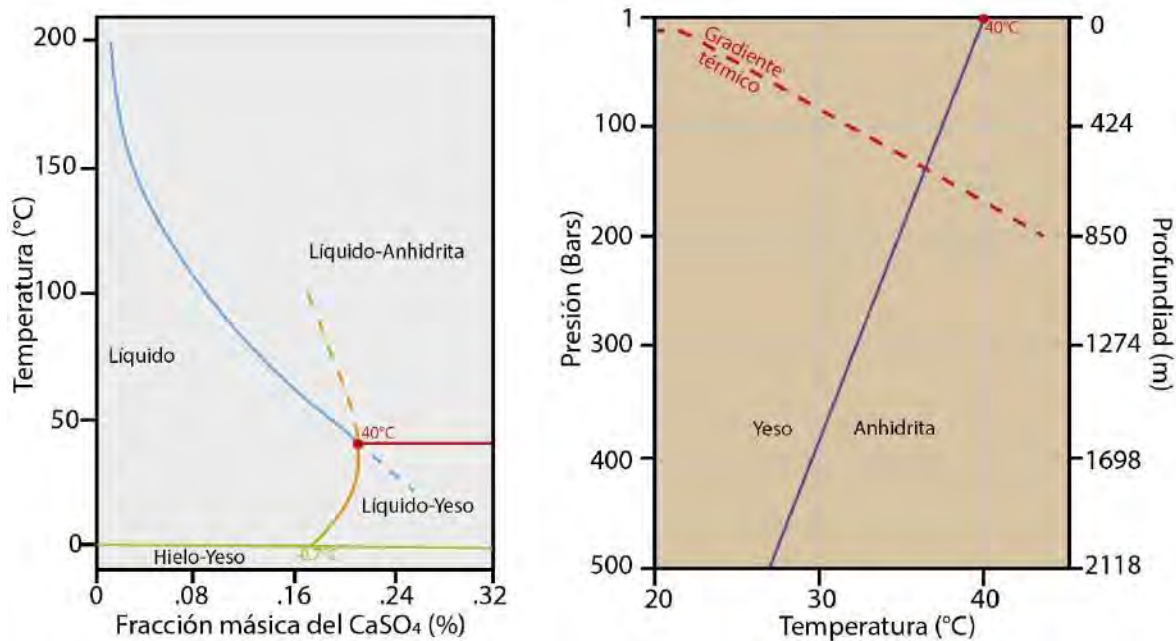


Figura 30. (A) Diagrama de fases en el sistema $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 1 atm. Las curvas punteadas representan estados de metaestabilidad (B) Rectas de transición anhidrita-yeso en función de la presión y temperatura, asumiendo que la presión litoestática es 2.4 veces la presión hidrostática. Notar que si fijamos la presión en 1 atm, las 3 fases (anhidrita, yeso y solución) solo pueden alcanzar el equilibrio a la temperatura de 40° (Punto triple en el diagrama A). Sin embargo, si incrementamos la presión del sistema, entonces el punto triple migra hacia menores temperaturas a una tasa de $39.45 \text{ bar}/1^\circ\text{C}$ (pendiente de la recta yeso-anhidrita en el gráfico B). Notar también que el gradiente geotérmico corta la recta de transformación anhidrita-yeso a 158 bars de presión. Extraído de Rolnick (1954), modificado de MacDonald (1953).

5.3.3. Origen de las brechas heterolíticas

En cuanto la génesis de las brechas heterolíticas (**Figura 22**), (1) los clastos angulosos y sub-angulosos, (2) la mala selección, (3) matriz conformada por una mezcla de fragmentos intraformacionales de grano fino y grueso y residuos insolubles, (4) fábrica clasto-soportada y matriz-soportada y (5) la mezcla mecánica y caótica de fragmentos de anhidrita masiva de color gris oscuro y dolomicrita rica en materia orgánica a diferentes niveles de profundidad sugieren un brechamiento por disolución-colapso de las secuencias carbonatadas y evaporíticas del Grupo Pucará (Morrow 1982; Friedman 1997; Warren 2006). No obstante, para validar esta hipótesis es necesario realizar un mapeo geológico de detalle (observaciones en campo, fotografías aéreas y satelitales), secciones estratigráficas y análisis estructural, con el fin de establecer una posible relación entre las estructuras tectónicas de escala regional y la deformación registrada por el brechamiento. Si bien podemos afirmar que los clastos son fragmentos intraformacionales derivados del brechamiento del Grupo Pucará, la correlación directa con

una Formación específica (Chambará, Aramachay o Condorsinga) y reconstrucción del historial de sedimentación y deformación de la secuencia entera requiere un estudio petrográfico especializado que incluya el análisis composicional de los clastos y matriz.

Estudios experimentales realizados por Müller & Briegel (1978), Müller et al. (1981) y Schreiber & Helman (2005) demuestran que la anhidrita de grano fino puede comportarse reológicamente como un fluido al ser sometida a esfuerzos diferenciales con tasas de deformación de 10^{-14} s^{-1} y temperaturas de entre 150-180°C. Jordan & Nüesch (1989) replicaron el mismo fenómeno reológico, pero a temperaturas y tasas de deformación mucho menores (80°C y 1.8×10^{-13} - $13 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$). Sin embargo, la halita es mucho menos competente, alcanzando tasas de deformación de 10^{-10} s^{-1} al ser sometida a esfuerzos diferenciales a tan solo 110 °C (**Figura 31**). Estudios realizados por Baumann (1984) comprueban que las propiedades reológicas del yeso y la halita son similares durante fenómenos diapíricos (ver Williams-Stroud & Paul 1997). Por otro lado, las rocas carbonatadas permanecen competentes en un amplio rango de temperaturas (**Figura 31**) y experimentan un estilo de deformación de tipo frágil (Griggs 1940).

En Ayawilca, la existencia de 536 m continuos de anhidrita masiva en la base del Grupo Pucará sugiere que en una etapa de diagénesis, volúmenes de evaporitas suficientemente importantes hayan podido coalescer (migración horizontal) e inducir el ascenso visco-plástico de cuerpos evaporíticos a través de fallas (p.ej. falla trans-tensional Morro Solar con dirección NE en Morococha, Stipetich et al. 2021; falla de alto ángulo con dirección NO en Florida Canyon, de Oliveira et al. 2019) o estructuras geológicas de algún tipo (zonas de debilidad estructural). Durante su migración, las evaporitas intruyen en las rocas suprayacentes y pueden llegar a generar brechamiento en secuencias menos competentes (**Figura 31**) (Warren 2016). La permeabilidad secundaria generada durante este proceso favorece la formación de brechas de colapso gravitacional por disolución de evaporitas (sulfato y haluros) y rocas carbonatadas (circulación de fluidos subsaturados en Cl^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} ; Friedman 1997; Klimchouk 1996; Quijada et al. 2014).

Mecanismos que involucran la migración mecánica de grandes cuerpos de sal ya han sido propuestos en Ayawilca por Peralta et al. (2019) y El-Rassi & Ross (2019) para explicar la presencia de niveles de evaporitas (yeso y anhidrita) fuertemente deformados (pliegues parásitos poliarmónicos; **Figura 9**) con 100 m de potencia aflorando a lo largo de 1 km en una franja con dirección NO (**Figura 15**), 2 km al NE de Ayawilca (**Figura 9**). Según estos autores,

la falla Chaucha (rumbo NO) pudo haber facilitado el ascenso visco-plástico del material evaporítico (yeso y anhidrita), descrito por el equipo de Tinka Resources como evaporitas alóctonas exhumadas desde algún nivel estratigráfico del Grupo Pucará hasta su posición actual (Álvaro Fernández-Baca, comunicación personal).

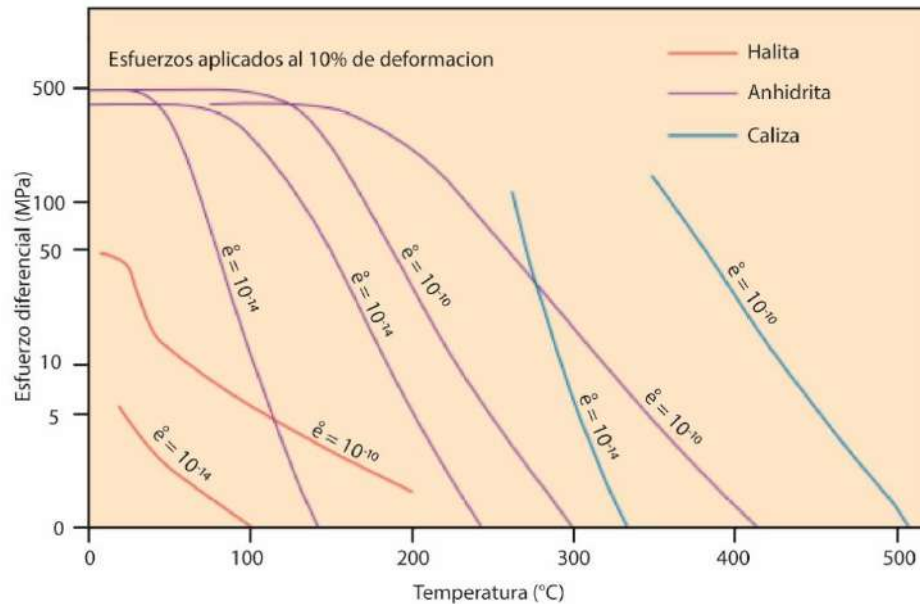


Figura 31. Diagrama de Esfuerzo diferencial (MPa) vs. Temperatura (°C). El símbolo $\dot{\epsilon}$ representa la Tasa de deformación (s^{-1}). Notar que mientras menor sea la tasa de deformación, menor será la resistencia a la deformación de un material a una temperatura determinada. Los movimientos de sal suceden a muy bajas tasas de deformación (escala de tiempo geológico). La diferencia de competencia mecánica que existe entre la caliza y la sal promueve que la sal se comporte como un flujo visco-plástico, mientras que la caliza es más rígida y experimentará deformación frágil. Extraído de Jackson & Hudec (2017), modificado de Heard (1972), Schmid et al. (1977) y Müller et al. (1981).

6. CONCLUSIONES

- La mineralización de sulfuros durante el estadio A en Ayawilca tuvo lugar a relativamente baja fugacidad de azufre (10^{-11} - 10^{-9} atm) y en condiciones reductoras (fugacidad de oxígeno máxima entre 10^{-31} y 10^{-30} atm) dentro del campo de estabilidad de la pirrotina. Además, el sistema experimentó un descenso en la fugacidad de oxígeno hasta alcanzar valores de 10^{-34} a 10^{-33} atm durante la cristalización de herzenbergita. Dicho proceso puede ser explicado en términos de un eficiente tamponamiento de fugacidad de oxígeno impuesto por las dolomías del Grupo Pucará y las pizarras carbonosas del Grupo Excelsior al interactuar con los fluidos responsables de la mineralización en Ayawilca.

- El sellado de las estructuras mineralizadas debido a la precipitación de cuarzo durante el estadio A y el agotamiento de la capacidad reductora de la roca caja permitieron el cierre del sistema y la evolución del mismo hacia un estado de sulfuración intermedia (estadios B y C).
- Las temperaturas calculadas mediante termometría isotópica en pares minerales en mantos de reemplazamiento (pirrotina 1-calcopirita 1, esfalerita 2-pirrotina 1, pirita-esfalerita 2, pirita-esfalerita 3), vetas del NE (calcopirita 1-pirrotina 1) y vetas del NO (esfalerita 1-galena) en Ayawilca son incoherentes y reflejan desequilibrio isotópico.
- El rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ (+2.3 a +5.7 ‰) determinado en los sulfuros formados durante el estadio A en Ayawilca sugiere que la fuente más probable de azufre es predominantemente de origen magmático, con una posible contribución menor de azufre de origen evaporítico.
- Los niveles masivos de anhidrita en la base del Grupo Pucará presentan composiciones de $\delta^{34}\text{S}$ (+13.2 a +16.0 ‰) dentro del rango del sulfato marino en el Triásico-Jurásico, mientras que sus valores de $\delta^{18}\text{O}$ (+10.9 a +13.7 ‰) son sistemáticamente menores. Dicho empobrecimiento en ^{18}O es compatible con cierto grado de intercambio isotópico entre secuencias evaporíticas marinas del Triásico-Jurásico y fluidos con un $\delta^{18}\text{O}$ considerablemente menor (p.ej. fluidos de origen meteórico, magmáticos y/o de circulación profunda).
- Los niveles de anhidrita masiva actuaron como un sello impermeable, focalizando los fluidos mineralizantes en la interface Grupo Excelsior-Grupo Pucará, por lo menos de forma local. Sin embargo, el impacto de este control litológico en la mineralización de Ayawilca todavía es desconocido ya que los niveles de anhidrita no están presentes de manera continua en Ayawilca y sus alrededores.

7. BIBLIOGRAFÍA

Acosta J, Quispe J, Rivera R, Valencia M, Chirif H, Huanacuni D, Rodríguez I, Villarreal E, Paico D, Santisteban A (2009a) Summary Metallogenic Map of Perú. INGEMMET, Lima:1-11.

- Acosta J, Quispe J, Rivera R, Valencia M, Chirif H, Huanacuni D, Rodríguez I, Villarreal E, Paico D, Santisteban A (2009b) Memoria del Mapa metalogénico del Perú. INGEMMET, Lima.
- Agneau M (2008) Genesis of Ag-rich mineralisation in the Buenaventura and Galera veins, Yacumina zone, SW part of the Morococha district, central Peru. Université de Genève:1-119.
- Alemán AM, Marksteiner R (1993) Structural styles in the Santiago fold and thrust belt, Perú: a salt related orogenic belt. Second ISAG:147–153.
- Aston FW (1922) Mass Spectra and Isotopes. Nobel Lect:297–297. <https://doi.org/10.1126/science.79.2048.297>
- Azimi G, Papangelakis VG (2011) Mechanism and kinetics of gypsum-anhydrite transformation in aqueous electrolyte solutions. Hydrometallurgy 108:122–129. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.007>
- Baby P, Calderón Y, Hurtado C, Louterbach M, Espurt N, Brusset S, Roddaz M, Brichau S, Eude A, Calvès G (2019) The Peruvian sub-andean foreland basin system: structural overview, geochronologic constraints, and unexplored plays In: Zamora G, McClay KR, Ramos VA (eds) Memoir 117: Petroleum Basins and Hydrocarbon Potential of the Andes of Peru and Bolivia. AAPG Special Volumes:87–116.
- Bachinski DJ (1969) Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. Econ Geol 64:56–65. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.64.8.934>
- Barton PB (1978) Some ore textures involving sphalerite from the Furutobe mine, Akita Prefecture, Japan: Mining Geology 28:293-300.
- Basuki NI, Spooner ETC (2009) Post-early Cretaceous Mississippi Valley-type Zn-Pb mineralization in the Bongara area, Northern Peru: Fluid evolution and paleo flow from fluid inclusion evidence: Exploration and Mining Geology 18:25-39.
- Basuki NI, Taylor BE, Spooner ETC (2008) Sulfur isotope evidence for thermochemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi Valley-type zinc-lead mineralization, Bongara area, northern Peru: Economic Geology 103:783-799.

- Baumann W (1984) Rheologische Untersuchungen and Gips. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 11:301-325.
- Baumgartner R (2007) Sources and evolution in space and time of hydrothermal fluids at the Cerro de Pasco Cordilleran base metal deposit, Central Peru. *Université de Genève*.
- Baumgartner R, Fontboté L, Vennemann T (2006) Fluid inclusion and isotopic compositions of Cordilleran polymetallic replacement bodies and veins at Cerro de Pasco, Peru. *SEG Conf "Wealth Creation in the Minerals Industry"*:126–129.
- Baumgartner R, Fontboté L, Vennemann T (2008) Mineral zoning and geochemistry of epithermal polymetallic Zn-Pb-Ag-Cu-Bi mineralization at Cerro de Pasco, Peru. *Econ Geol* 103:493–537. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.103.3.493>
- Bazán O. (2013). *Tectónica Andina y su Componente Cizallante: Alusivo al norte del Perú*. EAPIG-Universidad Nacional de Cajamarca:1-26. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.27980.10883>
- Bellido F, Valverde P, Jaimes F, Carlotto V, Díaz-Martínez E (2009) Datación y Caracterización Geoquímica de los Granitoides Peraluminosos de los Cerros de Amotape y de los Macizos de Illescas y Paita (Noroeste de Perú). *Soc Geológica del Perú SGP* 103:197–213.
- Bendezú R (2007) Shallow polymetallic and precious mineralization associated with a Miocene diatreme-dome complex: the Colquijirca district in the Peruvian Andes. *Université de Genève*:1-221.
- Benites D, Torró L, Vallance J, Quispe P, Sáez J, Rosas S, Fernández-Baca A, Camprubí A, Fontboté L (2019) Ore mineralogy of the In-bearing Ayawilca Zn-Ag-Sn-Cu. *Life with Ore Depos Earth – 15th SGA Bienn Meet 2019* 4:1681–1684.
- Benites D, Torró L, Vallance J, Laurent O, Quispe P, Rosas S, Uzieda MF, Holm-Denoma CS, Pianowski LS, Camprubí A, Colás Vanessa, Fernández-Baca A, Giraldo Luis, Chelle-Michou C, Sáez J, Kouzmanov K, Fontboté L (2021) Geology, mineralogy, and cassiterite geochronology of the Ayawilca Zn-Pb-Ag-In-Sn-Cu deposit, Pasco, Peru. *Miner Deposita*, in press. <https://doi.org/10.1007/s00126-021-01066-z>

- Beuchat S (2003) Geochronological, structural, isotopes and fluid inclusion constrains of the polymetallic Domo de Yauli district, Peru. *Université de Genève*:1-129.
- Bissig T, Tosdal RM (2009) Petrogenetic and metallogenetic relationships in the eastern Cordillera Occidental of central Peru. *J Geol* 117:499–518.
- Blanco DL (2012) *El universo está en la onda*. RBA.
- Boekhout F, Sempere T, Spikings R, Schaltegger U (2013) Late Paleozoic to Jurassic chronostratigraphy of coastal southern Peru: Temporal evolution of sedimentation along an active margin. *J South Am Earth Sci* 47:179–200. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2013.07.003>
- Bonev (1974) Skeletal Sphalerite Inclusions In Chalcopyrite And Their Génesis. Geol Institute, Bulg Acad Sci Sofía, *Minerogenesis*: 208-209.
- Brand WA, Coplen TB, Vogl J, Rosner M, Prohaska T (2014) Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 86:425-467.
- Brown TL, Lemay E, Bursten B, Murphy C, Woodward P (2014) *Química La Ciencia Central*, 12th edn. Pearson Education de México:1-1045.
- Calderón Y, Baby P, Hurtado C, Brusset S (2017) Thrust tectonics in the Andean retro-foreland basin of northern Peru: Permian inheritances and petroleum implications. *Mar Pet Geol* 82:238–250.
- Campbell A, Rye D, Petersen U (1984) A hydrogen and oxygen study of the San Cristobal mine, Peru: implications of the role of water to rock ratio for the genesis of wolframite deposits. *Econ Geol* 79:1818–1832.
- Carlotto V, Quispe J, Acosta H, Rodríguez R, Romero D, Cerpa L, Mamani M, Díaz-Martínez E, Navarro P, Jaimes F, Velarde T, Lu S, Cueva E (2009) Dominios Geotectónicos y Metalogénesis del Perú. *Bol Soc Geol Perú* 103:1–89.
- Carpio MR, Torre JA, Fuentes JP (2018) Prospección de Recursos de Rocas y Minerales Industriales en la Región Pasco. *INGEMMET, Boletín Serie B: Geología Económica* N°52:1-318.

- Carrillo E, Barragán R, Hurtado C, Calderon Y, Martín G, Vázquez-Taset Y, Parra M, Rivera A, Cadena FM, Sarmiento L (2021) Depositional sequences in northern Peru: new insights on the palaeogeographic and palaeotectonic reconstruction of western Gondwana during late Permian and Triassic. *Journal of the Geological Society* 178 (6):1–19.
- Catchpole H, Kouzmanov K, Putlitz B, Jung SH, Fontboté L (2015) Zoned base metal mineralization in a porphyry system: Origin and evolution of mineralizing fluids in the Morococha District, Peru. *Econ Geol* 110:39–71. <https://doi.org/10.2113/econgeo.110.1.39>
- Catchpole H, Bendezú A, Vallance J, Kouzmanov K, Astorga C, Fontboté L (2016) Relaciones espacio-temporales entre pórfidos, skarns estériles y mineralización polimetálica en skarn, cuerpos de reemplazamiento en rocas carbonatadas y vetas en el Distrito de Morococha, Perú. XVIII Congr Peru Geol:1–20.
- Çengel Y, Boles M (2009) *Termodinámica*, 6ta Edición. McGraw-Hill:617-731.
- Chang R, Goldsby K (2013) *Química*, 11th Edición. McGraw-Hill:1-1079.
- Chew DM, Pedemonte G, Corbett E (2016) Proto-Andean evolution of the Eastern Cordillera of Peru. *Gondwana Res* 35:59–78. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2016.03.016>
- Claypool GE, Holser WT, Kaplan IR, Sakai H, Zak I (1980) The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem Geol* 28:199–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9)
- Cobbing EJ, Pitcher WS, Wilson J, Baldock JW, Proctor TW, McCourt WJ, Snelling NJ (1981) Estudio Geológico de la Cordillera Occidental del Norte del Perú. INGEMMET. Boletín, Serie D: Estudios Regionales N°10:1-252.
- Cobbing EJ, Sánchez A, Martínez W, Zárate H (1996) Geología de los cuadrángulos de Huaraz, Recuay, La Unión, Chiquian y Yanahuanca. INGEMMET, Boletín N° 76 Ser. A - Cart. Geológica Nac:1-280.
- Consultores Knight Piesold (2009) Minera Chinalco Perú S. A. Proyecto Toromocho Estudio de Impacto Ambiental I–III:1–1725.

- Dávila D, Fontboté L, Febres O, Oldham L (2000) Exploración y geología del yacimiento San Vicente. Yacimientos minerales peruanos. Primer volumen de monografías. Instituto Ingenieros de Minas del Perú:305-328.
- de Oliveira SB, Johnson C, Juliani C, Monteiro L, Leach D, Caran M (2021) Geology and genesis of the Shalipayco evaporite-related Mississippi Valley-type Zn–Pb deposit, Central Peru: 3D geological modeling and C–O–S–Sr isotope constraints. *Miner Depos*, in press. <https://doi.org/10.1007/s00126-020-01029-w>
- de Oliveira SB, Juliani C, Monteiro LV, Tassinari CC (2020) Structural control and timing of evaporite-related Mississippi Valley-type Zn–Pb deposits in Pucará Group, northern central Peru. *J South Am Earth Sci* 103:102736. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102736>
- de Oliveira SB, Leach DL, Juliani C, MonteiroL, Johnson C (2019) The Zn-Pb mineralization of Florida canyon, an evaporite-related Mississippi valley-type deposit in the Bongará district, northern Peru. *Econ Geol* 114:621–1647. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4690>
- Dold B, Spangenberg JE (2005) Sulfur speciation and stable isotope trends of water-soluble sulfates in mine tailings profiles. *Environmental Science and Technology* 39:5650–5656
- Ehleringer JR, Rundel PW (1989) Stable Isotopes: History, Units, and Instrumentation. En Rundel PW, Ehleringer JR, Nagy KA (eds) *Stable Isotopes in Ecological Research. Ecological Studies (Analysis and Synthesis)*, vol 68. Springer, New York, NY:1-15. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3498-2_1
- Erlich N, Hermoza W, Jarvie D (2018) Depositional Environments and Geochemistry of the Upper Triassic to Lower Jurassic Pucará Group, Huallaga Basin, Peru. En Zamora G, McClay KR, Ramos VA (eds) *Petroleum Basins and Hydrocarbon Potential of the Andes of Peru and Bolivia AAPG tMemoir* 117:141–174.
- El-Rassi D, Ross D (2019) Tinka Resources limited technical report on the mineral resource estimate for the Ayawilca property, department of Pasco, Perú:1-143.
- Field CW, Fifarek RH (1985) Light stable isotope systematics in the epithermal environment. In: Berger and P.M. Bethke (eds) *Geology and geochemistry of epithermal systems. Reviews in Econ Geol* 2:90-128.

- Fiestas J, Berrospi R, Leach D, Sempere T (2019) Tectónica salina e hidrocarburos como guías de exploración de yacimientos MVT: Zn-Pb en los Andes del Perú central. *proEXPLO* 2019:1–6.
- Fluteau F, Besse J, Broutin J, Ramstein G (2001) The late Permian climate. What can be inferred from climate modelling concerning Pangea scenarios and Hercynian range altitude? *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 167:39–71. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(00\)00230-3](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(00)00230-3)
- Fontboté L (2020) Systematic trends in the evolution of porphyry-related Zn-Pb-(Ag) deposits. Abstracts of the Swiss Geoscience Meeting, Zurich, p. 40–4.
- Fontboté L, Amstutz G, Cardozo M, Cedillo E, Frutos J (1990) Stratabound Ore Deposits in the Andes. Springer-Verlag Berlin Heidelberg:1-815.
- Fontboté L, Bendezú R (2009) Cordilleran or Butte-type veins and replacement bodies as a deposit class in porphyry systems. In: Williams, P.J. Proceedings of the 10th Biennial Society of Geology Applied to Ore Deposits Meeting:521-523.
- Fontboté L, Gorzawski H (1990) Genesis of the Mississippi Valley-Type Zn-Pb Deposit of San Vicente, Central Peru' Geologic and Isotopic (Sr, O, C, S, Pb) Evidence. *Econ Geol* 85:1402–1437.
- Fontboté L, Kouzmanov K, Chiaradia M, Pokrovski G (2017) Sulfide Mineral in Hydrothermal Deposits. *Elements* 13:97-103. <https://doi.org/10.2113/gselements.13.2.97>
- Francis J, Corfield R, Lear C (14 Feb 2013) BBC Radio 4 - In Our Time, Ice Ages. BBC (radio). Retrieved 2019-10-16.
- Friedman GM (1997) Dissolution-collapse breccias and paleokarst resulting from dissolution of evaporite rocks, especially sulfates. *Carbonates and Evaporites* 12:53–63.
- Gaffin S (1987) Ridge volume dependence on seafloor generation rate and inversion using long term sealevel change: *American Journal of Science* 287:596–611.
- Garnier V, Malo M, Dubé B, Chagnon A, Beaudoin G (2007) Carlin-type gold mineralization at Saint- André-de-Restigouche, Gaspé Peninsula (Québec), Canadian Appalachians. *Mineralium Deposita* 42:639-662.

- Geluk M (1999) Late Permian (Zechstein) rifting in the Netherlands: Models and implications for petroleum geology. *Pet Geosci* 5:189–199. <https://doi.org/10.1144/petgeo.5.2.189>
- George J (1975) Process for the conversion of anhydrite into gypsum. United States Patent.
- Giancoli D (2006) *Física Principios con Aplicaciones*, 6th edn. Pearson Education, México D. F.:226-382.
- Goldstein T, Aizenshtat Z (1994) Thermochemical sulfate reduction A review. *J Therm Anal* 42:241–290. <https://doi.org/10.1007/BF02547004>
- Gorzawski H, Fonboté L, Sureau JF, Calvez JY (1989) Strontium isotope trends during diagenesis in ore-bearing carbonate basins: *Geologische Rundschau* 78:269–290.
- Greenwood N, Earnshaw A (1997) Origin of the Elements. Isotopes and Atomic Weights. En Greenwood N, Earnshaw A. (eds) *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Butterworth-Heinemann:1-19. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-3365-9.50007-9>.
- Griggs DT (1940) Experimental Flow of Rocks under Conditions Favoring Recrystallization. *Geol Soc Amer Bull* 51:1001–1022.
- Guardia Anampa PA (2011) Determinación de la superficie de acoplamiento sísmico interplaca en el borde occidental del Perú. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa:1-147.
- Haapala PS (1953) Morococha Anhydrite. *Boletín de la Sociedad Geológica del Perú* 26:21–32.
- Hardie LA (1990) The roles of rifting and hydrothermal CaCl₂ brines in the origin of potash evaporites: An hypothesis: *American Journal of Science* 290:43–106.
- Hardie LA (1996) Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geology* 24:279–283.
- Harlaux M (2019) Fluid inclusions study of the early pyrrhotite mineralization stage from the Ayawilca Zn-In-Ag-Sn deposit, Perú. Université de Genève, (unpubl.):1-22.

- Harrison JV (1943) The Geology of the Central Andes in Part of the Province of Junin, Peru. *Quarterly Journal of the Geological Society* 99:1-36. <https://doi.org/10.1144/GSL.JGS.1943.099.01-04.05>
- Hay WW, Migdisov A, Balukhovskiy AN, Wold CN, Flögel S, Söding E (2006) Evaporites and the salinity of the ocean during the Phanerozoic: Implications for climate, ocean circulation and life. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 240:3–46. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2006.03.044>
- Hedenquist JW, Lowenstern JB (1994) The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature* 370:519–527.
- Hoefs J (2009) *Stable isotope geochemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg:1-281.
- Hubberten HW (1980) Sulfur isotope fractionations in the Pb-S, Cu-S and Ag-S systems. *Geochem J* 14:177–184. <https://doi.org/10.2343/geochemj.14.177>
- Hutchison W, Finch AA, Boyce AJ (2020) The sulfur isotope evolution of magmatic-hydrothermal fluids: insights into ore-forming processes. *Geochim Cosmochim Acta* 288:176–198. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.07.042>
- INGEMMET (1999) *Mapa geológico del Perú*. Perú Instituto Geológico Minero y Metalúrgico, escala 1:100,000.
- Jackson M, Hudec M (2017) *Salt Tectonics: Principles and Practice*. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781139003988>
- Jaillard E, Lapierre H, Ordoñez M, Álava JT, Amórtegui A, Vanmelle J (2009) Accreted oceanic terranes in Ecuador: Southern edge of the Caribbean Plate?. En James K, Lorente MA, Pindell J (eds) *The Origin and Evolution of the Caribbean Plate*, *Geol. Soc. London Spec. Publ.* 328:467–483.
- Jenks WF (1951) Triassic to Tertiary stratigraphy near Cerro de Pasco, Perú. *Geol Soc Am Bull* 62:203-220. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1951\)62](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1951)62)
- Jordan P, Nüesch R (1989) Deformation structures in the Muschelkalk anhydrites of the Schafisheim Well (Jura overthrust, northern Switzerland). *Eclogae Geologicae Helveticae* 82:429–454.

- Kauffman GB (1986) The atomic weight of lead of radioactive origin: A confirmation of the concept of isotopy and the group displacement laws. En Kauffman G.B. (eds) Frederick Soddy (1877–1956). *Chemists and Chemistry* 6. Springer, Dordrecht:67-92.
- Klimchouk A. (1996). Dissolution and conversions of gypsum and anhydrite. En Klimchouk AB, Ford DC, Palmer AN, Dreybrodt W (eds) *Speleogenesis: Evolution of Karst Aquifers*. National Speleological Society, Huntsville, Alabama:160–168.
- Koepnick RB, Denison RE, Burke WH, Hetherington EA, Dahl DA (1990) Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater $87\text{Sr}/86\text{Sr}$. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* 80:327–349.
- Korte C, Kozur HW, Bruckschen P, Veizer J (2003) Strontium isotope evolution of Late Permian and Triassic seawater. *Geochim Cosmochim Acta* 67:47–62.
- Kojima S (1990) A Coprecipitation Experiment on Intimate Association of Sphalerite and Chalcopyrite and Its Bearings on the Genesis of Kuroko Ores. *Min Geol* 40:147–158. <https://doi.org/10.11456/shigenchishitsu1951.40.147>
- Kouzmanov K, Bendezú A, Catchpole H, Ageneau M, Pérez J, Fontboté L (2008) The Miocene Morococha District, Central Peru – Large-Scale Epithermal Polymetallic Overprint on Multiple Intrusion-Centred Porphyry Systems. *PACRIM Congr 2008*:117–121.
- Kouzmanov K, Chiaradia M, Fontbote L, Spangenberg J (2011) Origin of massive anhydrite bodies in the Morococha district, central Peru: insights from stable (O, S) and radiogenic (Sr, Nd) isotope geochemistry. *Let's Talk Ore Depos* 11:404–406.
- Kretschmar U, Scott SD (1976) Phase involving Fe-As-S and their application. *Can Mineral* 14:364–486.
- Landis GP, Rye RO (1974) Geologic fluid inclusion, and stable isotope studies of the Paso Bueno tungstenbase metal deposits, Northern Peru. *Econ Geol* 69:1025-1059.
- Laubacher G (1978) *Géologie des Andes Peruvienne. Géologie de la Cordillère Orientale et de l'Altiplano au nord et nord-ouest du lac Titicaca, Pérou*. Paris, Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer:1-120.

- Lavrić JV, Spangenberg JE (2003) Stable isotope (C, O, S) systematics of the mercury mineralization at Idrija, Slovenia: constraints on ore fluid source and alteration processes. *Mineralium Deposita* 38:886–899.
- Lehmann B (1990) *Metallogeny of Tin* (first edition). Springer-Verlag Berlin Heidelberg:19-44. <https://doi.org/10.1007/BFb0010922>
- Lepetit P, Bente K, Doering T, Luckhaus S (2003) Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites. *Phys Chem Miner* 30:185–191. <https://doi.org/10.1007/s00269-003-0306-6>
- Li Y, Liu J (2006) Calculation of sulfur isotope fractionation in sulfides. *Geochim Cosmochim Acta* 70:1789–1795. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.12.015>
- Lianxing G, Bing Z, Wenlan Z (1998) Chalcopyrite intergrowths in sphalerite in the Meixian lead-zinc deposit, Fujian province and their metallogenic significance. *Chinese J Geochemistry* 17:311–319. <https://doi.org/10.1007/BF02837982>
- MacDonald GJF (1953) Anhydrite-Gypsum Equilibrium Relations. *Am Jour Sci* 251:884-898.
- Marignac C (1989) Sphalerite stars in chalcopyrite: Are they always the result of an unmixing process? *Miner Depos* 24:176–182. <https://doi.org/10.1007/BF00206440>
- Mc Laughlin DH (1924) Geology and physiography of the peruvian cordillera, departments of Junin and Lima. *Bull Geol Soc Am* 35:591–632. <https://doi.org/10.1130/GSAB-35-591>
- Mégarid F (1968) Geología del Cuadrángulo de Huancayo. INGEMMET, Boletín N° 18 Ser. A - Cart. Geológica Nac:1-105
- Mégarid F (1967) Commentaire d'une coupe schématique a travers les Andes centrales du Pérou: *Revue de Géographie Physique et de Géologie Dynamique*, 9:335–345.
- Mégarid F (1984) The Andean orogenic period and its major structures in central and northern Peru. *J Geol Soc London* 141:893–900. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.141.5.0893>
- Mering JA, Barker SLL, Huntington KW, Simmons S, Dipple G, Andrew B; Schauer A (2018) Taking the temperature of hydrothermal ore deposits using clumped isotope thermometry. *Econ Geol* 113:1671–1678. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4608>

- Meshoulam A, Ellis GS, Said Ahmad W, Deev A, Sessions A, Tang Y, Adkins J, Jinzhong L, Gilhooly W, Aizenshtat Z, Amrani A (2016) Study of thermochemical sulfate reduction mechanism using compound specific sulfur isotope analysis. *Geochim Cosmochim Acta* 188. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.05.026>
- Mišković A, Spikings RA, Chew DM, Košler J, Ulianov A, Schaltegger U (2009) Tectonomagmatic evolution of Western Amazonia: Geochemical characterization and zircon U-Pb geochronologic constraints from the Peruvian Eastern Cordilleran granitoids. *Bull Geol Soc Am* 121:1298–1324. <https://doi.org/10.1130/B26488.1>
- Moran M, Shapiro H (2004) Fundamentos de Termodinamica Técnica. *J Chem Inf Model* 53:1699.
- Moore TG (1936) The geology and ore deposits of Morococha, Perú. Harvard University, Cambridge, MA, United States:141.
- Moretti I, Callot JP, Principaud M, Pillot D (2013) Salt pillows and localization of early structures: case study in the Ucayali Basin (Peru). *Geol. Soc Lond Spec Publ* 377:43–58.
- Moritz R, Fontboté L, Spangenberg J, Rosas S, Sharp Z, Fontignie D (1996) Sr, C and O isotope systematics in the Pucará Basin, central Peru: Comparison between Mississippi Valley-type deposits and barren areas. *Miner Depos* 31:147–162. <https://doi.org/10.1007/BF00204023>
- Moritz R, Beuchat P, Stucky M, Chiaradia M, Sallier B, Lisboa H (2001) Zn-Pb mantos & veins at Domo de Yauli, central Perú: products of the same hydrothermal system with contrasting fluid inclusion characteristics. *Fac Ciências do Porto, Dep Geol Memória* 7:315–318.
- Morrow D (1982) Descriptive field classification of sedimentary and diagenetic breccia fabrics in carbonate rocks. *Bull Can Pet Geol* 30:227–229. <https://doi.org/10.35767/gscpgbull.30.3.227>
- Müller WH, Briegel U (1978) The rheological behaviour of polycrystalline anhydrite. *Eclogae Geologicae Helveticae* 71:397–407.

- Müller WH, Schmid SM, Briegel U (1981) Deformation experiments on anhydrite rocks of different grain sizes: rheology and microfabric. *Tectonophysics* 78:527–543.
- Nagase T, Kojima S (1997) An SEM examination of the chalcopyrite disease texture and its genetic implications. *Mineral Mag* 61:89–97.
<https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.404.09>
- Nagell R (1957) Anhydrite Complex of the Morococha District, Perú. *Soc Econ Geol* 55:632–644.
- Nicholson K (1993) Isotope Chemistry. En Nicholson K, *Geothermal Fluids*. Springer, Berlin, Heidelberg:117-138. https://doi.org/10.1007/978-3-642-77844-5_4
- Nier AO (1991) The development of a high resolution mass spectrometer: A reminiscence. *J Am Soc Mass Spectrom* 2:447–452. [https://doi.org/10.1016/1044-0305\(91\)80029-7](https://doi.org/10.1016/1044-0305(91)80029-7)
- Noblet C, Lavenu A, Marocco R (1996) Concept of continuum as opposed to periodic tectonism in the Andes. *Tectonophysics* 255:65–78. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(95\)00081-X](https://doi.org/10.1016/0040-1951(95)00081-X)
- Ohmoto H (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.* 67:551–578.
- Ohmoto H, Rye RO (1979) Isotopes of sulfur and carbon. In Barnes, H. L. (ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edn. John Wiley, New York:509–567.
- Özen Y, Arik F (2013) Fluid inclusion and sulfur isotope thermometry of the Inkaya (Simav-Kütahya) Cu-Pb-Zn-(Ag) mineralization, NW Turkey. *Cent Eur J Geosci* 5:435–449. <https://doi.org/10.2478/s13533-012-0139-2>
- Paredes J (1972) Étude géologique de la feuille de Jauja au 1:100,000 (Andes du Pérou Central). Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Académie de Montpellier:1-79.
- Parsep (2000) The Hydrocarbon Potential of NE Peru Huallaga, Santiago and Marañón Basins Study, final interim report:1-46.

- Patterson DJ, Ohmoto H, Solomon M (1981) Geologic setting and genesis of cassiterite-sulfide mineralization at renison bell, western Tasmania-a reply. *Econ Geol* 77:203–206. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.77.1.203>
- Peralta E, Colquhoun W, Dorata M, Johnston A, Searston S (2019) Ayawilca Polymetallic Project Department of Pasco, Central Peru. Technical Report:1-329.
- Pecherkin AI (1986) Geodinamics of sulphate karst: Irkutsk. University Publ:172
- Pérez JA, Kouzmanov K, Fontboté L, Astorga C (2011) Mineralization, structural, and geochemical characteristics of the Toldojirca prospect and the San Andrés vein, Morococha district, central Peru. *Soc Geol Appl to Miner Depos 11th Bienn Meet*:247–249.
- Petersen U (1972) Nuevas Investigaciones de Yacimientos Peruanos. *Bol Soc Geol Perú* 42:36–52.
- Plascencia Villa G (2003) Curso de Metodos: Espectrometría De Masas. *Inst Biotecnol*:1–40.
- Pokrovski G, Kara S, Roux J (2002) Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 66, 13:2361-2378. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00836-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00836-0)
- Quijada IE, Suarez-Gonzalez P, Benito MI, Lugli S, Mas R (2014) From carbonate-sulphate interbeds to carbonate breccias: The role of tectonic deformation and diagenetic processes (Cameros Basin, Lower Cretaceous, N Spain). *Sediment Geol* 312:76–93. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2014.07.006>
- Quispe CP (2019) Distribución del metal de alta tecnología In en los Andes Centrales y propuesta de estudio sobre su mineralogía y distribución en el yacimiento de Ayawilca, Perú. Pontificia Universidad Católica del Perú:1-32.
- Quispe CP (2020) Geología, geoquímica y mineralogía del yacimiento portador de indio de Ayawilca, Pasco, Perú. Pontificia Universidad Católica del Perú:1-62.
- Rabizadeh T (2016) The nucleation, growth kinetics and mechanism of sulfate scale minerals in the presence and absence of additives as inhibitors. *The University of Leeds*:1-198.

- Ramos VA (2008) The basement of the Central Andes: The arequipa and related terranes. *Annu Rev Earth Planet Sci* 36:289–324. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.36.031207.124304>
- Ramos VA, Valencia K, Romero D (2013) The Paracas Terrane (central-northern Perú): A Grenville age sialic basement accreted to the western Gondwana margin during the Famatinian orogeny. *XIII Congr Geológico Chil*:141–143.
- Reid CJ (2001) Stratigraphy and Mineralization of the Bongara MVT Zinc-Lead District, Northern Perú. University of Toronto:1-187.
- Redondo R (2008) Fundamentos teóricos y técnicos de los isótopos estables. Técnicas y aplicaciones multidisciplinares de los isótopos ambientales:9–24. <https://doi.org/10.15366/tam.isotopos2008.001>
- Ritterbush KA, Bottjer DJ, Corsetti FA, Rosas S (2014) New evidence on the role of siliceous sponges in ecology and sedimentary facies development in eastern panthalassa following the triassic-jurassic mass extinction. *Palaios* 29:652–668. <https://doi.org/10.2110/palo.2013.121>
- Ritterbush KA, Rosas S, Corsetti FA, Bottjer DJ, West AJ (2015) Andean sponges reveal long-term benthic ecosystem shifts following the end-Triassic mass extinction. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol* 420:193–209. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.12.002>
- Rodríguez RM (2003) Memoria descriptiva de la revisión y actualización del cuadrángulo de Cerro de Pasco (22-k) - Cuadrante IV. Instituto Geológico, Minero y Metalúrgico - Ministerio de Energía y Minas del Perú, Lima:1-14.
- Rodríguez A, Chalco A (1975) Cuenca Huallaga, reseña geológica y posibilidades petrolíferas. *Bol. Soc. Geol.Perú* 45:187–212.
- Rodríguez RM, Cueva ET, Carlotto VC (2011) Geología del Cuadrángulo de Cerro de Pasco - Hoja 22-K. Boletín N° 144 Ser. A - Cart. Geológica Nac:1-160.
- Rolnick LS (1954) The stability of gypsum and anhydrite in the geologic environment. Massachusetts Institute of Technology:1-143.

- Rollinson HR (1993) *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman Group UK Ltd 1993, New York:1-344.
- Roncal-Herrero T, Astilleros JM, Bots P, Rodríguez-Blanco J, Prieto M, Benning L, Fernández-Díaz L (2017) Reaction pathways and textural aspects of the replacement of anhydrite by calcite at 25 °C. *Am Mineral* 102:1270–1278. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5963CCBY>
- Rosas S (1994) Facies, diagenetic evolution, and sequence analysis along a SW-NE profile in the southern Pucará basin (Upper Triassic-Lower Jurassic), Central Peru. *Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen*, 80:1 - 337.
- Rosas S, Fontboté L, Tankard A (2007) Tectonic evolution and paleogeography of the Mesozoic Pucará Basin, central Peru. *J South Am Earth Sci* 24:1–24. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2007.03.002>
- Rosas S, Ritterbush KA, Bottjer DJ (2014) La Formación Aramachay Del Jurásico Inferior En El Centro De Perú: Distribución De Facies, Paleoecología Y Su Relación Con La Formación De Cuerpos Minerales. *Boletín de la Sociedad Geológica del Perú* 110:37-42.
- Rottier B, Kouzmanov K, Wälle M, Bendezú R, Fontboté L (2016) Sulfide replacement processes revealed by textural and LA-ICP-MS trace element analyses: Example from the early mineralization stages at Cerro de Pasco, Peru. *Econ Geol* 111:1347–1367. <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.6.1347>
- Rye RO (1974) A comparison of sphalerite-galena sulfur isotope temperatures with filling temperatures of fluid inclusions. *Econ Geol* 69:1399–1427.
- Rye RO, Bethke PM, Wasserman MD (1992) The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration. *Econ Geol* 87:225–262. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.2.225>
- Rye RO, Ohmoto H (1974) Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review. *Econ Geol* 69:826–842. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.6.826>
- Rye RO, Sawkins FJ (1974) Fluid inclusion and stable isotope studies on the casapalca Ag-Pb-Zn-Cu deposit, Central Andes, Peru. *Econ Geol* 69:181–205. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.69.2.181>

- Schellart WP, Freeman J, Stegman DR, Moresi L, May D (2007) Evolution and diversity of subduction zones controlled by slab width. *Nature* 446:308–311.
- Scherrenberg AF, Holcombe RJ, Rosenbaum G (2014) The persistence and role of basin structures on the 3D architecture of the Marañón Fold-Thrust Belt, Peru, *Journal of South American Earth Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2013.12.007>
- Scherrenberg AF, Jacay J, Holcombe RJ, Rosenbaum G (2012) Stratigraphic variations across the Marañón Fold-Thrust Belt, Peru: Implications for the basin architecture of the West Peruvian Trough. *J South Am Earth Sci* 38:147–158. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2012.06.006>
- Scherrenberg AF, Kohn BP, Holcombe RJ, Rosenbaum G (2016) Thermotectonic history of the Marañón Fold–Thrust Belt, Peru: Insights into mineralisation in an evolving orogen. *Tectonophysics* 667:16–36. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2015.11.007>
- Schreiber BC, Helman ML (2005) Criteria for distinguishing primary evaporite features from deformation features in sulphate evaporites. *Journal of Sedimentary Research* 75:525–533.
- Schütfort EG (2001) The Genesis of the San Vicente Lead Zinc Rhytmite Deposit, Peru - a Petrologic, Geochemical, and Sulfur Isotope Study. Oregon State University:1-136.
- Sclove RE (1989) From Alchemy to Atomic War: Frederick Soddy’s “Technology Assessment” of Atomic Energy, 1900-1915. *Sci Technol Human Values* 14:163–194. <https://doi.org/10.1177/016224398901400203>
- Scott SD, Barnes HL (1971) Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ Geol* 66:653–669. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.66.4.653>
- Seiya U, Hiroo K (1979) Back-arc Opening and the Mode of Subduction. *J Geophys Res* 84:1049. <https://doi.org/10.1029/jb084ib03p01049>
- Sempere T (2020) Keynote A High-Potential but Overlooked Giant Salt Basin in Peru and Bolivia. *Virtual Res Symp Lat Am Caribb Reg*:16-22.
- Sempere T, Acosta J (2019) Extension of the Late Triassic salt into western Peru: Implications for Andean tectonics and mineral exploration. *proEXPLO* 2019:191–195.

- Sempere T, Carlier G, Soler P, Fornari M, Carlotto V, Jacay J, Arispe O, Néraudeau D, Cárdenas J, Rosas S, Jiménez N (2002) Late Permian-Middle Jurassic lithospheric thinning in Peru and Bolivia, and its bearing on Andean-age tectonics. *Tectonophysics* 345:153–181. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(01\)00211-6](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(01)00211-6)
- Sempere T, Cotrina J (2018) An overlooked giant salt basin in Peru. *IX Ingepet 2018* 9:1–18.
- Sievert T, Wolter A, Singh N (2005) Hydration of anhydrite of gypsum (CaSO₄.II) in a ball mill. *Cem Concr Res* 35:623–630. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.02.010>
- Sillitoe RH (2010) Porphyry copper systems. *Econ Geol* 105:3–41. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.1.3>
- Smeds S-A (1993) Herzenbergite (SnS) in Proterozoic granite pegmatites in north-central Sweden. *Mineral Mag* 57:489–494. <https://doi.org/10.1180/minmag.1993.057.388.10>
- Smith JW, Doolan S, McFarlane EF (1977) A sulfur isotope geothermometer for the trisulfide system galena-sphalerite-pyrite. *Chem Geol* 19:83–90. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(77\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(77)90006-7)
- Spangenberg JE, Lavrić J, Meisser N, Serneels V (2010) Sulfur isotope analysis of cinnabar from Roman wall paintings by EA/IRMS –tracking the origin of archaeological red pigments and their authenticity. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 24:2812–2816.
- Spikings R, Reitsma MJ, Boekhout F (2016) Characterisation of Triassic rifting in Peru and implications for the early disassembly of western Pangaea. *Gondwana Res* 35:124–143. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2016.02.008>
- Stanton RL (1972) *Ore petrology*. McGraw-Hill international series in the earth and planetary sciences:713.
- Stipetich S, Zorrilla A, Valencia E, Zarate J, Valverde P, Benites D, Torró L, Vallance J (2021) Halocinesis y mineralizaciones polimetálicas de origen magmático-hidrotermal: el caso del distrito de Morococha. Instituto de Ingenieros de Minas del Perú, proEXPLO 2021, extended abstracts:147-152.

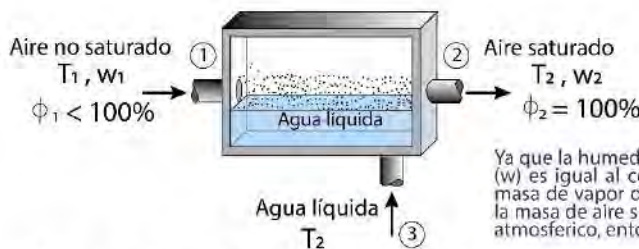
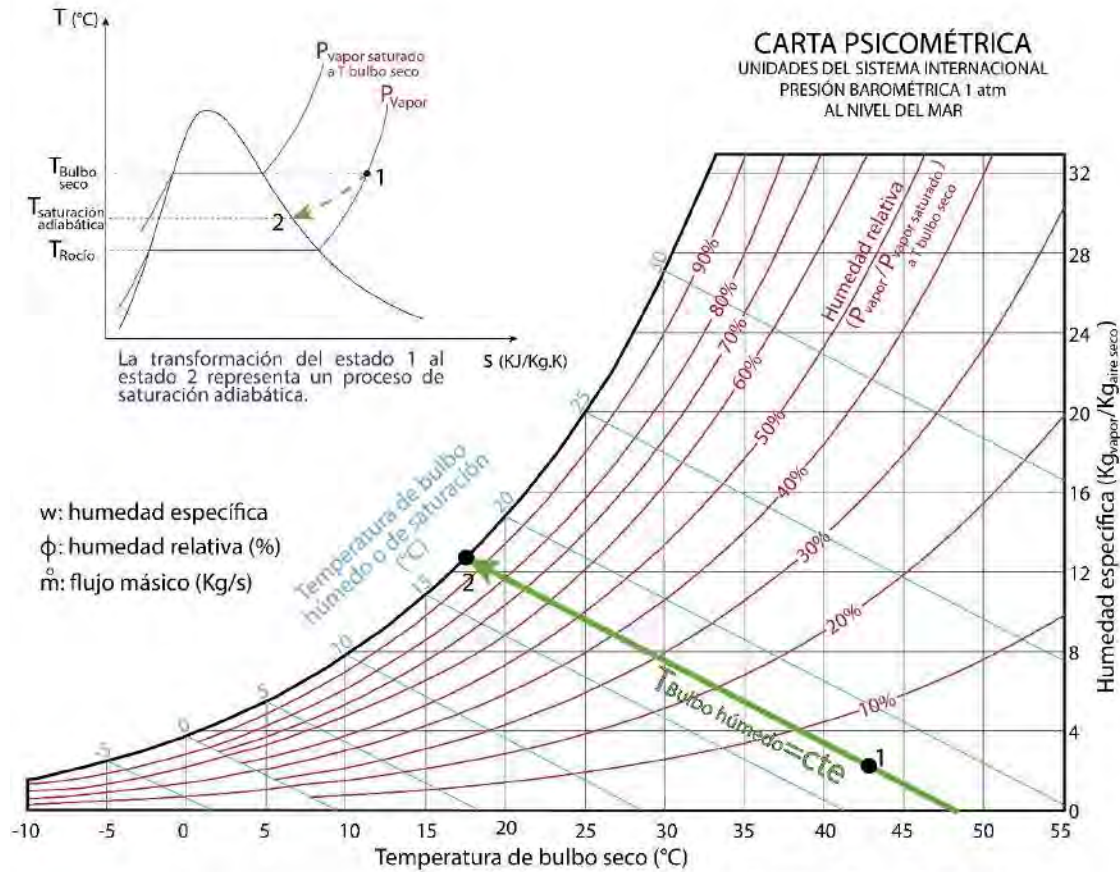
- Sugaki A, Kitakaze A, Kojima S (1987) Bulk composition of intimate intergrowths of chalcopyrite and sphalerite and their genetic implications. *Miner Depos* 22:26–32.
- Sugaki A, Kitakaze A, Kojima S (1990) Comment on the paper by Ch. Marignac: Sphalerite stars in chalcopyrite: Are they always the result of an unmixing process? *Miner Depos* 25:82–83. <https://doi.org/10.1007/BF03326388>
- Sun W, Huang R fang, Li H, et al (2015) Porphyry deposits and oxidized magmas. *Ore Geol Rev* 65:97–131. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.09.004>
- Suzuki Y, Hayashi K (2019) Mineralogy, Fluid Inclusions, and Sulfur Isotopes of the Huanzala Deposits, Peru: Early Skarn and Late Polymetallic Replacement Style Mineralizations. *Resour Geol* 69:249–269. <https://doi.org/10.1111/rge.12200>
- Tankard A, Skarmeta J, Uliana M, Welsink H, Ramos A (1995) Structural and Tectonic Controls of Basin Evolution in Southwestern Gondwana During the Phanerozoic. 62:5–52. <https://doi.org/10.1306/bf9aab5a-0eb6-11d7-8643000102c1865d>
- Tapia J, González R, Townley B, Oliveros V, Álvarez F, Aguilar G, Menzies A, Calderón M (2018) Geology and geochemistry of the Atacama Desert. *Antonie van Leeuwenhoek, Int J Gen Mol Microbiol* 111:1273–1291. <https://doi.org/10.1007/s10482-018-1024-x>
- Tassara O (2013) *Ciclo Andino*. Univ Concepción, Concepción:1-23. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11644.54407>
- Taylor BE (1987) Stable isotope geochemistry of ore-forming fluids, in Kyser TK, Ed.: Short course in stable isotope geochemistry of low temperature fluids. *Mineralogical Association of Canada* 13:337-445.
- Tejeda-Martínez A, Méndez PI, Catalina NR, Tejeda-Zacarías E (2018) La Humedad en la Atmósfera: Bases Físicas, Instrumentos y Aplicaciones. *Universidad de Colima, México*:55-131.
- Tinka Resources (2021) Tinka increases indicated zinc resources at Ayawilca by 68 %. <https://tinkaresources.com/news-releases/tinka-increases-indicated-zinc-resources-at-ayawilca-by-68/>
- Urey HC (1946) The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances. *J Chem Soc*:562–581.

- Valencia MM (1999) Estructuras Salinas de la Zona Central de la Cuenca Huallaga". Lima:1-6.
- Van Den Belt F, Van Hulten F (2011) Sedimentary architecture and palaeogeography of lower Slochteren Aeolian cycles from the Rotliegend desert-lake margin (Permian), the Markham area, Southern North Sea. *SEPM Spec Publ* 98:161–176. <https://doi.org/10.2110/pec.11.98.0161>
- Van Driessche A, Stawski T, Kellermeier M (2019) Calcium sulfate precipitation pathways in natural and engineered environments. *Chem Geol* 530:119274. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119274>
- Warren JK (2006) *Evaporites: Sediments, resources, and hydrocarbons*: Berlin, Springer:1-1035.
- Warren JK (2010) Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth-Science Rev* 98:217–268. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.11.004>
- Warren JK (2016) Evaporites. En White W (ed) *Encyclopedia of Geochemistry*. Springer International Publishing AG. https://10.1007/978-3-319-39193-9_100-1
- White W (2005) *Geochemistry*, first edition. Wiley-Blackwell:363-413.
- White W (2018) Stable Isotope Geochemistry. En White W (ed) *Encyclopedia of Geochemistry*. Springer International Publishing AG:1367-1374. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4>
- Williams-Stroud SC, Paul J (1997) Initiation and growth of gypsum piercement structures in the Zechstein basin: *Journal of Structural Geology* 19:897–907.
- Wilson JL (1975) *Carbonate Facies in Geologic History*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York:1-471. <https://10.1017/S0016756800041406>
- Wine G, Arcuri J, Martínez E, Fernández J, Calderón Y, Galdos C, (2002) Marañón basin, the hydrocarbon: potential of NE Peru Huallaga, Santiago and Marañón Basins study. In: *Technical Report—Proyecto de Asistencia para La Reglamentación del Sector Energético del Perú (PARSEP)*, Lima:168.

- Witte J, Strecker MR, Ruez M (2018) Structural Styles and Tectonic Evolution of the Santiago Basin, Peru Implications for Hydrocarbon Traps. En Zamora G, McClay KR, Ramos VA (eds) Petroleum Basins and Hydrocarbon Potential of the Andes of Perú and Bolivia, AAPG Memoir 117:223–246.
- Wolfsberg M, Alexander Van Hook W, Paneth P, Rebelo LPN (2009) Chapter 1: A Short History of Early Work on Isotopes. En Wolfsberg M, Alexander Van Hook W, Paneth P, Rebelo LPN (eds) Isotope Effects in the Chemical, Geological, and Bio Sciences (first edition), Springer Science:1-36.
- Worden R, Smalley P, Fallick A (1997) Sulfur cycle in buried evaporites. *Geology* 25:643–646. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1997\)025<0643:SCIBE>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0643:SCIBE>2.3.CO;2)
- Xie X, Heller PL (2009) Plate tectonics and basin subsidence history. *Bull Geol Soc Am* 121:55–64. <https://doi.org/10.1130/B26398.1>
- Zamora G, Louterbach M, Arriola P (2018) Structural controls along the Peruvian Subandes. Elsevier Inc. En Zamora G, McClay KR, Ramos VA (eds) Implications for Hydrocarbon Traps", Petroleum Basins and Hydrocarbon Potential of the Andes of Peru and Bolivia:333-362.
- Zhang XN, Li GM, Qin KZ, Lehmann B, Li J, Zhao J (2020) Porphyry to epithermal transition at the Rongna Cu-(Au) deposit, Tibet: Insights from H-O isotopes and fluid inclusion analysis. *Ore Geol Rev* 123:103585. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103585>

ANEXOS

Anexo I. Modelo de saturación adiabática, procesos de enfriamiento evaporativo y carta psicrométrica (modificado de Çengel & Boles 2008, Moran & Shapiro 2004).



Balace de masa del aire seco:

$$\dot{m}_{\text{aire seco 1}} = \dot{m}_{\text{aire seco 2}} = \dot{m}_{\text{aire seco}}$$

Balace de masa del vapor de agua:

$$\dot{m}_{\text{vapor agua 1}} + \dot{m}_{\text{agua líquida 3}} = \dot{m}_{\text{vapor agua 2}}$$

$$\dot{m}_{\text{agua líquida 3}} = \dot{m}_{\text{aire seco}} (w_2 - w_1)$$

Ya que la humedad específica (w) es igual al cociente de la masa de vapor de agua entre la masa de aire seco en el aire atmosférico, entonces:

Aquellas moléculas de H_2O con suficiente energía cinética como para atravesar la interfaz agua-aire no saturado experimentan un cambio de estado (líquido a vapor, vapor a líquido). El equilibrio (estado de saturación) es alcanzado una vez que la misma cantidad de moléculas atraviesan dicha interfaz en ambas direcciones, momento en el cual la humedad relativa del aire (ϕ) alcanza 100% y la fracción de vapor de agua en el aire atmosférico ya no puede aumentar sin necesariamente incrementar la temperatura del bulbo seco. Sin embargo, en un proceso de saturación adiabática la temperatura del aire disminuye (enfriamiento evaporativo) debido a que la energía necesaria para llevar a cabo la evaporación del agua líquida proviene del flujo de aire. Si asumimos que la transferencia de calor entre el flujo de aire y el entorno es insignificante, y que el agua líquida tiene la misma temperatura que el aire saturado en la salida, entonces el proceso de saturación puede ser considerado adiabático (T bulbo húmedo constante). Esta simplificación es útil para definir visualmente un cambio de estado paralelo a una isoterma, evidenciando que mientras mayor sea la temperatura y menor sea la humedad relativa, mayor será la diferencia entre la humedad específica en el estado 1 (w_1) y en el estado 2 (w_2). De acuerdo a la ecuación resaltada en rojo podemos concluir que en procesos de saturación adiabática en sistemas estacionarios con elevada temperatura y baja humedad relativa, la cantidad de H_2O que se incorpora al aire atmosférico por unidad de tiempo es mayor.

Anexo II. Cálculos de termometría isotópica en pares minerales pertenecientes a los mantos de reemplazamiento en Ayawilca.

Muestra (Mantos)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)					Pirrotina1-Calcopirita1 (Li & Liu 2006)		Esfalerita1-Pirrotina1 (Li & Liu 2006)		Pirita-Esfalerita1 (Ohmoto & Rye 1979)		Pirita-Esfalerita2 (Ohmoto & Rye 1979)	
	esfalerita 2	pirita	esfalerita 1	pirrotina 1	calcopirita 1	Δ	T °C	Δ	T °C	Δ	T °C	Δ	T °C
2018-AYA-A15040-410.90	-	-	-	2.2	3.1	-0.9	-	-	-	-	-	-	-
2018-AYA-A17063-329.45	-	-	3.4	2.7	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-
2018-AYA-A15040-240.10	4.6	-	-	-	3.7	-	-	-	-	-	-	-	-
2018-AYA-A17056-191.20	4.4	-	-	-	3.9	-	-	-	-	-	-	-	-
2018-AYA-A17063-303.80	4.3	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
2018-AYA-A17063-307.00	4.0	-	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	-
2018-AYA-A15040-217.00	-	3.9	3.0	-	-	-	-	-	0.9	568.0	-	-	-
2018-AYA-A15040-219.80	-	3.8	1.1	-	-	-	-	-	2.7	331.2	-	-	-
2018-AYA-A15040-201.80	3.4	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-0.1	-	-
2018-AYA-A18119-404.00	4.8	6.2	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4	470.6	-

Anexo III. Cálculos de termometría isotópica en pares minerales pertenecientes a las vetas del NE en Ayawilca.

Muestra (NE)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)		Pirrotina-Calcopirita1 (Li & Liu 2006)	
	calcopirita 1	pirrotina	Δ	T °C
2018-AYA-A18110-526.00	2.6	2.7	0.1	1472.0

Anexo IV. Cálculos de termometría isotópica en pares minerales pertenecientes a las vetas del NO en Ayawilca.

Muestra (NO)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)		Esfalerita1-Galena (Ohmoto & Rye 1979)	
	galena	esfalerita 1	Δ	T °C
2018-AYA-A18131-269.10	-0.4	0.7	1.1	812.6
2018-AYA-A18131-269.10	0.1	0.7	0.6	1096.5

ANEXO V:
FOTOGRAFÍAS DE LOS TESTIGOS DE
PERFORACIÓN UTILIZADOS EN EL
ESTUDIO ISOTÓPICO DE LA
ANHIDRITA MASIVA EN AYAWILCA





Muestra de color gris claro compuesta por anhidrita con niveles milimétricos discontinuos de un material negro de granulometría fina.



Muestra de color gris oscuro compuesta por anhidrita masiva con abundantes niveles milimétricos semi-continuos de un material negro de granulometría fina.



Muestra de color blanco grisáceo compuesta por anhidrita masiva con niveles milimétricos discontinuos de un material negro de granulometría fina.



Muestra de color gris oscuro compuesta por anhidrita masiva con abundantes niveles milimétricos discontinuos de un material negro de granulometría fina.



Muestra de color blanco grisáceo compuesta por anhidrita masiva de color blanco con niveles milimétricos discontinuos de un material negro de granulometría fina.



Muestra de color gris claro compuesta por anhidrita masiva con niveles milimétricos discontinuos de un material negro de granulometría fina, y algunos cristales elongados de hábito tabular de anhidrita.



Muestra de color gris compuesta por anhidrita masiva y en cristales elongados de hábito tabular y de niveles milimétricos discontinuos de un material negro de granulometría fina.



Muestra de color blanco compuesta por anhidrita masiva y en cristales elongados de hábito tabular.



Muestra de color blanco compuesta por anhidrita masiva y en cristales elongados de hábito tabular.



Muestra de color blanco compuesta por anhidrita masiva y en cristales elongados de hábito tabular.



Muestra de color blanco compuesta por anhidrita masiva y en cristales elongados de hábito tabular.



Anhidrita masiva y en cristales elongados de hábito tabular. La muestra presenta coloración blanca con algunos parches grises.