



Escola Politècnica Superior
d'Enginyeria de Manresa

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Grau en enginyeria de recursos enrgéticos i miners

Metalogénesis del yacimiento San José, Oruro, Bolivia

Autora: Nor Sidki Rius

Tutoras: Pura Alfonso Abella

Abigail Jiménez Franco

Manresa, Junio 2017

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mis tutoras, Pura y Abigail que me han guiado a lo largo del proyecto dándome pautas para realizar una buena estructuración del proyecto. A Quim Sanz por sus consejos y apoyo de cada día y a Maite por toda la ayuda recibida desde la UB. Así como a Xavier Llovet y Eva Prats por los análisis realizados en la microsonda y el SEM de los CCiT-UB-

A Mandi por todos los momentos compartidos en Bolivia y en la universidad, por ser el mejor compañero y convertirse en un amigo de verdad.

También quiero agradecer especialmente a la familia de Mario y Anna, por ser las personas más hospitalarias que nunca he conocido, gracias por los consejos, las experiencias y recuerdos compartidos a lo largo de los días en Oruro. Al ingeniero Abraham Aguilar Quispe y Paychu por ser nuestros compañeros de trabajo durante días, a Alberto Chura por su fuerza y por ser incansablemente decidido, y en general a toda la cooperativa la Salvadora gracias por acogernos y hacernos sentir como en casa.

A la UTO, el CCD y MPD por la logística y su ayuda a la realización de este trabajo, sobre todo por no dejarnos nunca solos.

Finalmente a aquellos valientes e incansables mineros y mineras que día tras día nos ayudan a la sociedad entera a tener abasto a los recursos minerales que necesitamos y consumimos a diario.

Índice

Agradecimientos	2
Resumen	6
Abstract.....	8
1. Introducción	9
2. Objetivos.....	11
3. Antecedentes en el yacimiento de San José.....	11
4. Situación geográfica	12
5. Contexto geológico.....	12
5.1. Geología regional	12
5.3. Geología del distrito de Oruro.....	13
5.4. Mineralizaciones de los depósitos.....	16
6. Metodología de trabajo.....	19
6.1 Trabajo de campo	19
6.2. Técnicas analíticas	19
6.2.1. Manual de preparación de las probetas.....	21
6.2.2. Descripción de las técnicas analíticas del estudio mineralógico.....	24
a) Identificación de fases minerales por difracción de rayos X (DRX)	24
b) Estudio petrográfico	25
c) Microscopía electrónica de barrido (SEM) con análisis por espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDS)	25
d) Microanálisis mediante microsonda electrónica. (EMPA).....	26
<i>Proceso del análisis de la química mineral</i>	26
e) Composición isotópica del azufre en sulfuros.....	29
7. Resultados.....	30
7.1. Minerales ganga	30
7.2. Menas	32
7.2.1. Sulfuros simples.....	32
7.2.2. Esfalerita	33
7.2.3. Series de sulfosales.....	35
<i>Como podemos determinar que es una sulfosal?</i>	35
<i>Fórmula estructural básica de las sulfosales</i>	35
<i>Compuestos límite</i>	36
<i>Compuestos con exceso de azufre</i>	36
<i>Compuestos con disminución de azufre</i>	36

7.2.4. Estannita	36
Sulfosales de Plomo i Antimonio. Boulangerita y Twinnita	38
Boulangerita ($Pb_5Sb_4S_{11}$).....	38
Jamesonita ($Pb_4FeSb_6S_{14}$)	38
Berthierita ($FeSb_2S_4$).....	38
Twinnita ($Pb(Sb, As)_2S_4$).....	38
Teallita ($PbSnS_2$)	40
Miargerita ($AgSbS_2$).....	41
Sulfosales de Estaño. Serie de la cilindrita ($FePb_3Sn_4Sb_2S_{14}$)	41
Franckeita ($(Pb, Sn)_6FeSn_2Sb_2S_{14}$).....	41
Rhodostannita ($(Cu, Ag)_2FeSn_3S_8$).....	43
Ferrokesterita ($Cu_2(Fe, Zn)SnS_4$)	44
Sulfosales de Plata. Serie de la Gustavita – Lyllianita	44
Andorita ($AgPbSb_3S_6$)	44
Terrywallaceita ($AgPb(Sb, Bi)_3S_6$).....	44
Acantita (AgS)	46
Serie Tetrahedrita-Tennantita	47
Serie isotópica de la Tetrahedrita.....	47
Discusión sobre la fase mineral Freibergita	47
Tetrahedrita ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$).....	47
Freibergita ($(Ag, Cu, Fe)_{12}(Sb, As)_4S_{13}$).....	48
Sulfosales de Cadmio	49
Greenockita (CdS).....	49
Sulfosales con Indio	49
Petrukita-Sakuraiita.....	51
Petrukita ($(Cu, Ag)_2(Fe, Zn)(Sn, In)S_4$)	51
Sakuraiita ($(Cu, Zn, Fe)_3(In, Sn)S_4$)	51
Resumen de las formulas estructurales de las sulfosales analizadas	53
Casiterita (SnO_2)	53
7.3. Minerales accesorios	54
Rutilo (TiO_2) y Zircon ($ZrSiO_4$).....	54
Fosfatos	54
Monacita ($LaPO_4$)	54

Plumbogumita ($PbAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$)	54
Sulfatos	55
Alunita $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	55
7.4. Isotopos de azufre	55
8. Discusión	56
8.1. Secuencia paragenética.....	56
8.2. Origen del azufre	58
8.3. Menas del yacimiento San José	58
9. Conclusiones	59
Referencias.....	60
ANEXO 1: Relación de las muestras tomados en el yacimiento	63
ANEXO 2: Realización de probetas.....	67
ANEXO 3: Descripción macroscópica	69
ANEXO 4: Escáner y petrografía de las probetas y láminas delgadas	71
Fases minerales descritas a partir del análisis petrográfico	72
Probetas.....	72
SJ-7.....	72
SJ-12.....	72
SJ-14.....	73
SJ-16.....	74
SJ-17.....	74
SJ-25.....	75
SJ-26.....	75
SJ-27.....	76
SJ-29.....	76
SJ-30.....	77
SJ-46.....	78
SJ-61.....	79
SJ-72.....	79
SJ-83.....	80
SJ-84.....	81
SJ-85.....	82
SJ-88.....	82
Laminas delgadas	83
SJ-69.....	83

SJ-79.....	83
SJ-RE.....	84
SJ-100.....	85
SJ-BA.....	86
ANEXO 5: SEM-EDS.....	87
ANEXO 6: MICROANÁLISIS CON MICROSONDA EMPA	141
Análisis de estannitas	141
Análisis de esfaleritas	142
Análisis de casiteritas.....	143
Análisis de sulfuros simples.....	143
ANEXO 7: ISOTOPIA DEL AZUFRE.....	145
ANEXO 8: DRX.....	146
ANEXO 9: Menas de San José	147
ANEXO 10: Minerales de Indio de San José.....	149

Resumen

El distrito minero de Oruro se encuentra ubicando en la Faja Estannífera de la Cordillera Central Andina, que aloja diversos depósitos de Sn-Zn-Pb-Ag. El depósito de San José es uno de los más representativos de este distrito desde el punto de vista económico. Más allá de los productos metálicos tradicionales, la Faja Estannífera podría convertirse en un blanco de exploración para elementos como el indio, por el potencial de la paragénesis de minerales con altas concentraciones de este elemento crítico para el desarrollo de tecnología. La mineralogía a detalle del depósito de San José había sido someramente estudiada anteriormente, sin embargo una actualización de la mineralogía de un yacimiento tan emblemático como este era imperioso. La mineralización del depósito de San José se presenta en dos estilos principales: (a) mineralización rica en Sn, representada por vetas de cuarzo con casiterita, y (b) mineralización de Zn-Pb-Ag, en diseminaciones, representadas por esfalerita, galena y estannita. Se ha puesto especial énfasis en las fases de sulfosales encontradas en este depósito debido a la gran variedad en el mismo, así mismo muchas de ellas solo han sido reportadas en este yacimiento. Dentro de ellas el grupo de la estannita sobresale debido a los contenidos de indio presentes en la mina. Se hallaron valores excepcionales de In en fases de sakuraiita, petrukita y roquesita. El depósito de San José muestra evidencia de concentraciones anómalas de indio, las cuales probablemente puedan repetirse en depósitos similares en otras zonas de la Faja estannífera en la Cordillera Central Andina.



Abstract

The Oruro mining district is located in the Central Andean Tin Belt, which allow several deposits of Sn-Zn-Pb-Ag. From the economic point of view, the San Jose deposit is one of the most representative in there. Elsewhere, traditional metallic ores, the Central Andean Tin Belt could become a target of exploration for elements as indium. The potential of this mineral assemblage, with high concentrations of this critical element, is crucial for the development of new technology. A mineralogical study of the San José deposit had been carried out previously, nevertheless an update of the mineralogy of one of the most emblematic deposit as San Jose was imperious. The mineralization of the San José deposit occurs in two main styles: (a) Sn-rich mineralization, represented by quartz veins with cassiterite, and (b) Zn-Pb-Ag mineralization, in disseminations represented by sphalerite, galena and stannite. Special emphasis has been done on the sulfosalt phases found in this deposit. Due to variety in this mineralogical group and because some phases have been only reported in the San José deposit. The stannite group was especially interested due to high In content. Exceptional In values were found in sakuraiite, petrukite and roquesite phases. The San José deposit shows evidence of anomalous concentrations of indium, which can probably be repeated in similar deposits in the Central Andean Tin Belt.

1. Introducción

Bolivia es un país con unos grandes y extensos recursos mineralógicos; en todo el territorio se pueden encontrar recursos geológicos importantes para la economía del país., siendo reconocido como una de las regiones metalíferas más ricas del mundo. Varios yacimientos fueron explotados desde hace más de 3.000 años (Galeano, 1970); cuando civilizaciones como la incaica y otras anteriores extrajeron plata, oro, cobre y estaño (Galeano, 1970). Durante el siglo XX, la minería fue la industria más importante del país, produciendo cantidades significativas de antimonio, bismuto, plomo, plata, estaño, wolframio, zinc y oro. Bolivia está actualmente clasificado como el cuarto mayor productor mundial de antimonio, quinto en estaño, octavo en zinc, y el sexto en wolframio (USGS, 2017). Adicionalmente, se estima que los salares del Altiplano Sur contienen > 50% de los recursos de litio del mundo. Por último, Bolivia tiene grandes recursos de oro, platino, paladio, tántalo, cromo, níquel, cadmio, Indio, bismuto, potasio, boro, hierro, gas natural y petróleo. Estos recursos poco explorados y subdesarrollados en Bolivia constituyen actualmente en uno de los objetivos más favorables para un grupo excepcionalmente amplio de minerales (Arce-Burgoa, 2007, 2009).

El caso concreto del estaño no es una excepción, aunque durante los principios de la colonia española el estaño era considerado un metal sin valor, ya que en aquella época solo se buscaba la plata en los yacimientos y el estaño se menospreciaba. A finales de siglo XIX, cuando se descubrieron unas de las vetas más ricas del mundo en estaño dentro del territorio boliviano, se empezaron a revalorizar los yacimientos y durante el siglo XX. Las exportaciones de este mineral a nivel global se incrementaron, en 1966-1968 el estaño representó el 54% del valor de las exportaciones en el global de Bolivia. Aunque este mineral podría representar una fuente de riqueza muy importante para el país, no ha sido así. En 1952 Bolivia nacionalizó el estaño, pero a causa de la gran explotación que se hizo de las minas en épocas anteriores, para aquel entonces ya se habían vuelto considerablemente pobres a parte los beneficios del estaño continuaron siendo exportados a diferentes países extranjeros y la sociedad boliviana en gran mayoría se ha visto muy poco repercutida de la riqueza de su subsuelo, pero sí de la repercusión de su explotación de forma poco tecnificada y sin controles de riesgos (Galeano, 1970).

El yacimiento de este estudio, San José, desde los tiempos de la colonización Española fue explotado, cuando Bolivia obtuvo su independencia se continuo trabajando en el yacimiento, durante el siglo XX estuvo a cargo de la corporación minera de Bolivia (COMIBOL) que estaba dirigida por el gobierno boliviano, dentro del ministerio de minería y metalurgia, actualmente está dividida en distintas concesiones que pertenecen a distintas cooperativas que continúan con la explotación del yacimiento.

Actualmente en la minería boliviana el Estaño representa una de las menas principales. Estas minas productoras de Estaño se encuentran mayormente en la faja estannífera situada en la cordillera este de los Andes bolivianos. La faja estannífera de la cordillera central andina tiene 8000 km de largo de Norte a Sur y de 30 km a 130 km de ancho. En

el distrito de Oruro se ubican yacimientos de Estaño en los cuales podemos encontrar minas tan emblemáticas como San José, Japo, Santa Fé, Morococala, Huanuni, Poopó, entre otras (Figura 1).

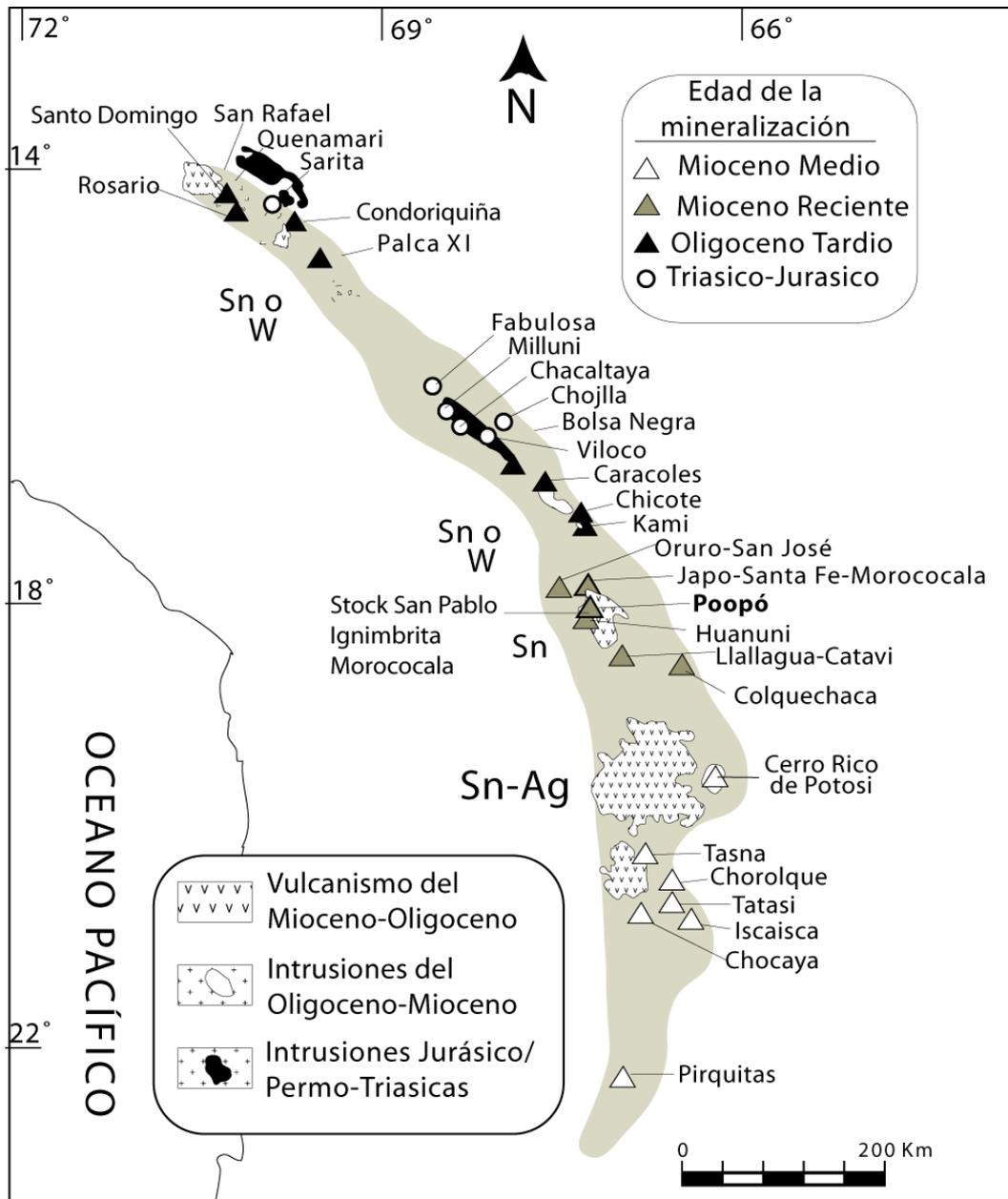


Figura 1 Situación del área de estudio. Modificado de Mlynarczyk and William-Jones (2005)

El presente estudio, parte de un proyecto de cooperación interuniversitario entre la UPC y la UTO (Universidad técnica de Oruro). Teniendo en cuenta que la UTO mantiene una relación estrecha con la cooperativa la Salvadora, que explota el yacimiento de San José, se eligió para trabajar conjuntamente universidades y cooperativa y pretender esclarecer la génesis de este yacimiento a partir del análisis mineralógico de las menas metálicas y las asociaciones que forman los minerales que los contienen, así como el estudio de los fluidos promotores de la mineralización económica.

2. Objetivos

Este trabajo aborda como objetivo principal conocer la mineralogía y origen del yacimiento de San José para contribuir al conocimiento de la zona y optimizar su explotación.

Mediante este trabajo se da soporte técnico a las actividades prospectivas y de explotación de la cooperativa minera La Salvadora, la cual actualmente se encuentra explotando la mayor parte del yacimiento de San José. De esta manera, se pretende contribuir a la implementación de una minería más sostenible, mediante el estudio geológico a detalle del yacimiento.

Para el desarrollo de este trabajo los objetivos específicos son:

- Esclarecer la génesis del yacimiento a partir del estudio mineralógico de las menas metálicas y las asociaciones que forman los minerales que los contienen, así como el estudio el origen de los fluidos promotores de la mineralización económica.
- A partir del estudio mineralógico de las menas metálicas conocer los elementos susceptibles de extracción.
- Conocer las cantidades relevantes de los minerales que se presentan para su aprovechamiento.
- Obtener propuestas que permitan determinar las zonas de bonanza, para que eventualmente se pueda realizar una explotación planificada.

3. Antecedentes en el yacimiento de San José

La geología y las menas encontradas en el depósito de San José han sido reportadas en algunos trabajos (Campbell, 1942; Chace, 1940; Turneure, 1960; Ahlfeld and Schneider-Scherbina, 1964; Sillitoe *et al.*, 1975; Sugaki, 1982).

El encajante en el yacimiento de San José es de tipo tanto sedimentario (principalmente pizarras de la Fm. Uncia y Llallagua). Así como, cuerpos intrusivos de composición cuarzo-monzonítico de carácter porfídico, así como brechas. Esta secuencia se encuentra cubierta por coladas de lava de composición dacítica del Plioceno, correspondientes a la formación Morococala (Sugaki *et. al*, 1981).

Keutsch and Brodtkorb (2008) describió la mineralogía de la mina San José, a partir de microscopía electrónica, dicho trabajo ha sido verificado y ampliamente complementado con el presente estudio. Una tabla comparativa de ambos estudios puede ser consultada en el anexo 9.

4. Situación geográfica

San José se ubica en la cordillera central andina, en el sector boliviano. Geográficamente se ubica en el oeste de la ciudad de Oruro y a 225 km de la ciudad de la Paz (Figura 2). La superficie del yacimiento es de 6x2 km y está dividido en cuatro secciones, San José, La Colorada, Itos y el Socavón. Geográficamente, el yacimiento de San José, está situado en la zona del Altiplano Andino. Se encuentra a una altitud de 3700m respecto el nivel del mar.



Figura 2 Situación del área de estudio.

5. Contexto geológico

5.1. Geología regional

El marco geológico-tectónico de Bolivia puede ser dividido en seis provincias fisiográficas. De este a oeste comprenden: el Escudo Precámbrico, las Llanuras Chaco-Benianas, la zona Subandina, la Cordillera Oriental, el Altiplano y la Cordillera Occidental. Las últimas cuatro provincias comprenden el Orógeno Andino Mesozoico-Cenozoico de Bolivia (Arce-Burgoa, 2009), que alberga una gran cantidad de yacimientos minerales, muchos de los cuales han sido explotados durante siglos. Los terrenos del Escudo Precámbrico, expuestos al este de los Andes, representan una región con un gran potencial minero, aunque poco explorada.

El Altiplano es una serie de cuencas intermontanas continentales las cuales tienen una longitud combinada aproximada de 850 km, un ancho promedio de 130 km, y cubren un área aproximada de 110.000 km². Forman una altiplanicie con elevaciones entre 3.600 y 4.100 m. Geomorfológicamente, esta provincia consiste de una extensa planicie interrumpida por cadenas montañosas aisladas. Un acortamiento de la corteza, una rápida subsidencia y simultáneamente una sedimentación de 15 kilómetros, se produjo durante la orogenia andina (Richter et al., en USGS). El relleno de cuenca fue dominada por la erosión de la Cordillera Occidental durante el Eoceno Superior-Oligoceno, aunque un acortamiento durante el Neógeno en la Cordillera Oriental y Subandino derivó en una

posterior dominio de sedimentos más jóvenes provenientes del este (Horton et al., 2002). La Cordillera Occidental consiste en una cadena montañosa volcánica de 750 km de longitud y 40 km de ancho medio, con una superficie de unos 30.000 km². En Perú y Chile está dominada por flujos y rocas piroclásticas del Jurásico Superior-Cretácico Inferior y secuencias marinas de areniscas y limolitas.

Sobre las rocas marinas se depositó una cantidad menor de sedimentos continentales del Cretácico Superior y simultáneamente a lo largo de las costas adyacentes de Perú y Chile se emplazaron grandes plutones granitoides, muchos de los cuales están asociados con grandes yacimientos de cobre porfídico. En Bolivia, esta provincia está dominada por estrato-volcanes andesíticos a dacíticos, formado a partir de aprox. 28 Ma, que definen el estrecho y principal arco magmático moderno de los Andes Centrales.

5.2. Distribución de los yacimientos metalíferos

Bolivia forma parte de tres importantes provincias metalogénicas de América del Sur: el Escudo Precámbrico, la Llanura Chaco-Beniana, y los Andes Centrales. Los terrenos precámbricos han sido muy poco explorados, aunque contienen grandes recursos potenciales no descubiertos de minerales; por su parte las Llanuras Chaco-Benianas han sido y son centros de extracción de oro aluvial; y los Andes Centrales hospedan la mayoría de los principales depósitos vetiformes metalíferos conocidos en Bolivia

5.3. Geología del distrito de Oruro

La geología del distrito de Oruro se ha descrito de acuerdo a Sugaki et. Al. (1981) (Figura 3). En el oeste de la cordillera oriental se encuentra el distrito de Oruro, consiste en una serie de estratos plegados formados durante el Paleozoico, combinados con formaciones volcánicas del Terciario y sedimentos del Cuaternario. El sistema Paleozoico está dividido en 4 formaciones distintas (Cancañiri, Llallagua, Uncia y Catavi, ordenadas de forma ascendente y todas ellas pertenecen al Siluriano). Mayoritariamente estas formaciones están compuestas por areniscas, cuarcitas, pizarras y sus alteraciones y tienen un espesor total de 4000m. A parte de las formaciones Paleozoicas la formación Morococala tiene una relevante importancia pertenece al sistema volcánico terciario, surge extensamente en el NE del distrito (Sugaki et. al, 1981; Vargas, 1970; Ahlfeld, 1972).

Formación Cancañiri: Es la formación más pequeña se encuentra a lo largo del anticlinal de NNE hasta el SSE, en la zona central del distrito. Principalmente está formada por areniscas y pizarras, que contiene fragmentos de esquisto y cuarcita de unos pocos centímetros de tamaño, a veces se encuentran en las areniscas trozos de pizarra incrustada. El espesor de la formación no excede los 400m.

Formación Llallagua: La formación Llallagua juntamente con la formación Uncia se encuentran en la zona Oeste y Sur del distrito, a menudo forman pronunciadas pendientes y acantilados en las montañas. Están formadas por Filitas, alteraciones de areniscas, pizarras y/o cuarcitas, etc.

La parte principal está formada por las alteraciones de las areniscas, las pizarras y las cuarcitas. Las filitas se encuentran en menor cantidad, y su potencia es aproximadamente de 100m y se superponen a la Filita. Las pizarras toman protagonismo en la parte alta de la formación.

Las cuarcitas y las areniscas son de tonalidades grises o amarillentas, mientras que las pizarras son completamente grises. La potencia en total es de 1,100m.

Esta formación toma relevancia y se convierte en la parte principal de la mayoría de vetas de mineral del distrito.

Formación Uncia: Esta formación se superpone a la formación Llallagua, consiste básicamente en pizarras mezcladas con areniscas. Las pizarras son de tonalidad gris-negra con buena exfoliación. Esta formación es propensa a la erosión y a tomar las formas topográficas del relieve en comparación a la formación Llallagua. Su espesor total es aproximadamente de 1,800 m.

Formación Catavi: Esta es la formación que se encuentra en la parte superior del sistema Siluriano y cubre a la formación Uncia. Está constituida por areniscas de granulometría media intercaladas con pizarras. Las areniscas cambian de color entre gris y marrón dependiendo del grado de desgaste. La formación tiene un espesor de 700m.

Formación Morococala (sistema terciario): Esta formación está compuesta por lava dacítica y depósitos piroclásticos de edad Plioceno. Se superponen a las formaciones Paleozoicas y generalmente forman la parte superior de las Montañas.

La dacita es una roca ígnea volcánica, está formada por cuarzo, plagioclasas, biotita y pequeñas cantidades de cristales de hornablenda de un tamaño aproximado de 0,5 mm. Su masa es mayormente vidriosa y a veces puede mostrar una textura perlítica.

La potencia de esta formación es de 150m.

Sedimentos del Cuaternario: Estos materiales principalmente están formados por depósitos glaciales y aluviales, o por materiales sedimentarios de origen químico como halita, calcita y yeso presentes por ejemplo en la zona de los lagos Uru Uru y Poopó (Retting *et al.*, 1980).

Rocas ígneas: las rocas ígneas que encontramos en el distrito de Oruro las podemos dividir en tres clases.

Monzogranito: Formado en stocks intrusivos en la formación Llallagua se encuentran en las zonas de Chualla Grande (Avicaya). Básicamente compuesto por Cuarzo, Plagioclasas, Ortoclasa y fenocristales de biotita de 0.5 a 2 mm de tamaño, la matriz está compuesta por microgranulos de cuarzo, plagioclasas y pequeños cristales de biotita de como máximo 0.1 mm de tamaño. Las alteraciones que ha sufrido este stock son de tipo hidrotermal como la seritización, turmalización o la silicificación, producidas por el fluido hidrotermal que formo las menas metálicas.

Cuarzo porfídico: Aparece en zona de stock y dique, en las minas de Catavi, San José, Taipi Chanca, Pan de Azucal, Pepito y San Pablo. En la zona de Catavi está formada como

un stock intrusivo en la formación Cañacari y está compuesto por cuarzo, plagioclasas y fenocristales de biotita, de 1 mm a 2 mm de tamaño. Su edad K-Ar es de 9,4 Ma (Thormann *et al.* 1966). La formación representa el cuerpo principal en las vetas que sufren alteraciones hidrotermales. Las plagioclasas y la biotita se pueden encontrar alteradas en sericita o clorita. También se han observado zonas de termalización en el stock.

Dacita: Se encuentran dos diques intrusivos en la formación Llallagua cerca de Huanuni. Existe un antiguo dique de 10 m de ancho y de 2km de profundidad, está constituido por plagioclasas, cuarzo y fenocristales de biotita, con una textura vítrea. Estos diques de roca son muy similares a la lava dacítica de la formación Morococala, se cree que fueron formados a partir de una intrusión de esta.

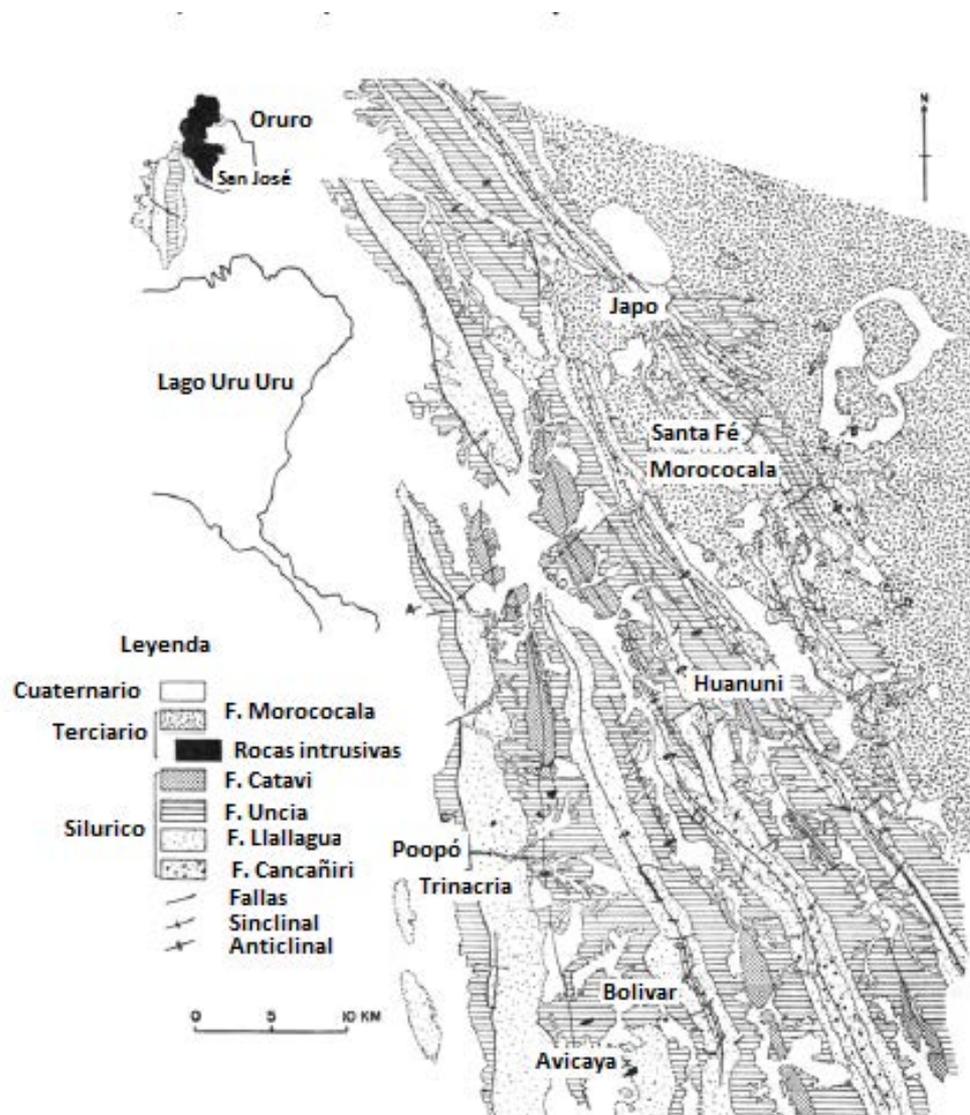


Figura 3 Mapa geológico del distrito de Oruro. (Sugaki *et. al*, 1981).

5.4. Mineralizaciones de los depósitos

En la cordillera andina, se encuentran distintos tipos de depósitos minerales. En el caso de Bolivia, existe una gran cantidad de depósitos metálicos (Au, Ag, Cu, Sb, Zn, Pb, Bi,...). En la figura 4 se muestra una representación esquemática de la zona, cabe destacar que la mayoría de yacimientos son principalmente menas de estaño y tungsteno. En este caso los depósitos de estaño-tungsteno se encuentran muy cerca de las intrusiones de los cuerpos ígneos, las rocas intrusivas ígneas están íntimamente relacionadas con los depósitos de menas metálicas.

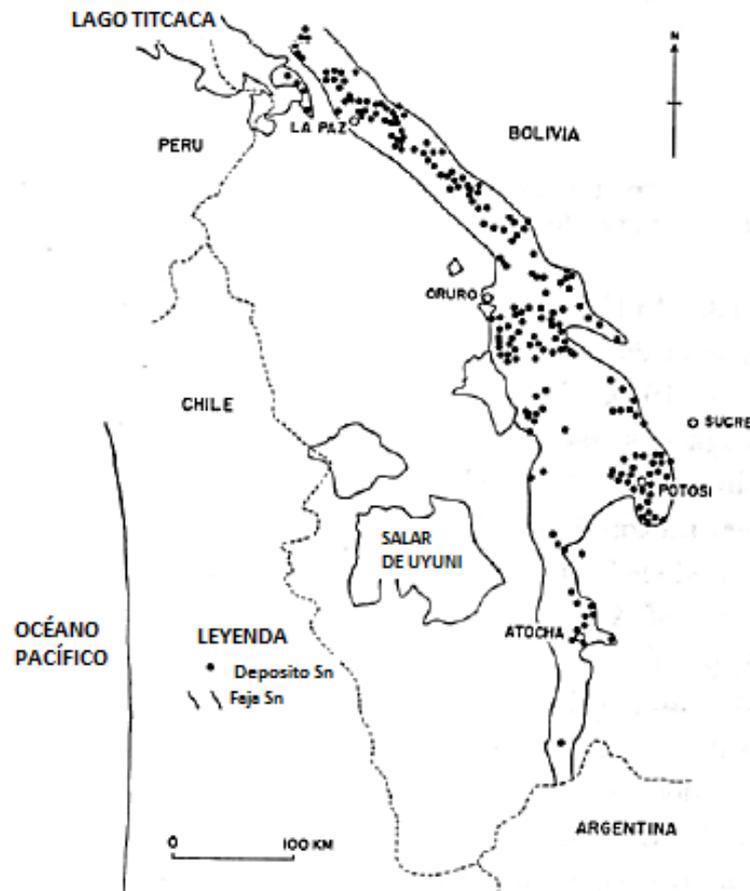


Figura 4 Situación de los principales depósitos de Sn, faja estannífera. (Sugaki et. al, 1981).

La zona donde se encuentra la faja estannífera de la Cordillera Central Andina está dividida por una zonación como se describe a continuación (Figura 5): a) en la zona central se encuentra la parte más rica en estaño, a mayor distancia de la zona central es evidente que la mineralización cambia y pasa a una zona rica en antimonio hasta llegar a una zona más rica en plomo y zinc. Teniendo en cuenta que las intrusiones ígneas de rocas ácidas se encuentran en la zona central de la faja estannífera de la Cordillera Central Andina, una primera aproximación permite suponer que esta zonación estuvo producida por una mineralización hidrotermal, debido a la actividad magmática que finalmente dio lugar a la suite de rocas ácidas en esta provincia metalogénica.

Es de resaltar que el área central del altiplano existe una zona rica en cobre. Estos depósitos de Cobre son denominados de tipo estrato-ligado, formados a partir de procesos sedimentarios, o bien producidos por procesos de enriquecimiento supergénico.

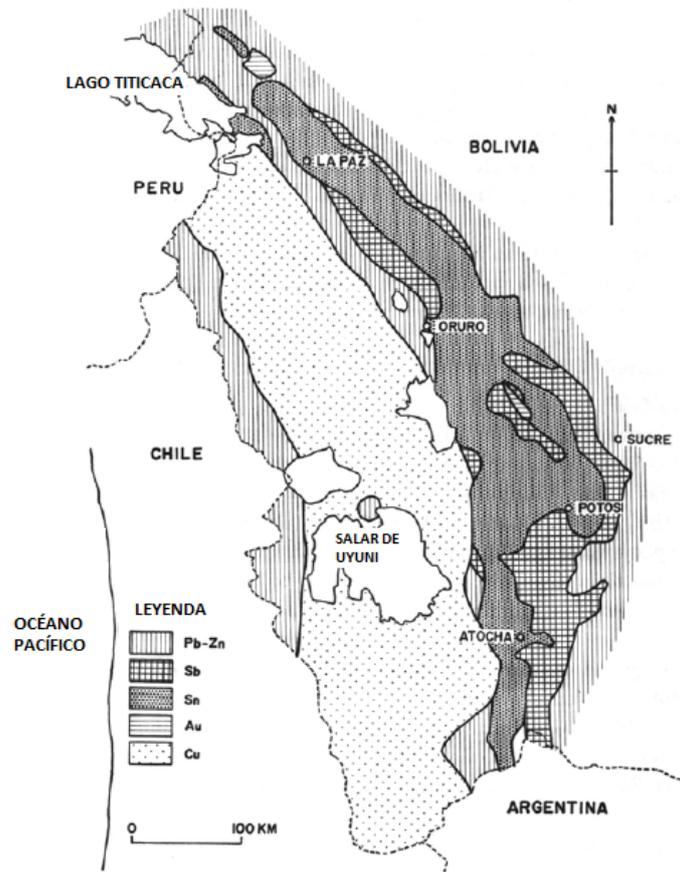


Figura 5. Distribución de las distintas fajas mineralógicas de Bolivia (Sugaki et. al, 1981),

Respecto al magmatismo regional en la faja estannífera de la Cordillera Central Andina, a partir del trabajo de (Mlynarczyk and William-Jones, 2005) podemos diferenciar dos estadios: i) la primera empieza en Jurásico hasta finales del Triásico y ii) la segunda corresponde a los depósitos producto de la actividad durante el Mioceno. Las mineralizaciones de estaño estuvieron relacionadas con ambos periodos magmáticos.

Los cuerpos intrusivos de edad Jurásica fueron emplazados durante la orogenia Variscina, son presentes mayormente en la parte norte de la cordillera este. Corresponden con plutones ácidos de composición granodiorítico y monzonítico y comúnmente forman batolitos y lacólitos. Los depósitos de estaño y tungsteno están estrechamente ligados con estos procesos, donde teóricamente son presente altas temperatura y presiones.

Por otro lado los cuerpos intrusivos de edad Mioceno-Pleistoceno, fueron emplazados durante la orogenia Andina, se trata de pórfidos de composición ácida. Se encuentran emplazadas en forma de stock, cuellos volcánicos, diques y filones.

En estos depósitos hay una gran variedad de minerales, desde casiterita, wolframita, estannita, estibina, pirita, pirrotita, esfalerita, galena, arsenoprita, jamesonita, frankeita y cilindrita, por mencionar algunos.

Los depósitos de estaño asociados a las actividades ígneas son cuerpos vetiformes y mantos que siguen los planos de estratificación o bien zonas de falla y fractura. Las menas metálicas que se pueden encontrar son diversas, tales como casiterita y wolframita, estannita, esfalerita, wurtzita, galena, pirrotita, pirita, marcasita, arsenopirita, estibnita, jamesonita, zinkeita, frankerita y cilindrita, etc. En el caso de los silicatos y las alteraciones, la variedad es aún más extensa, los más comunes y abundantes suelen ser cuarzo, turmalinas, apatito, fluorita, vivianita, phospholyllita, siderita, calcita, barita, caolín, sericita, clorita, alunita y jarosita. Entre estas mineralizaciones podemos encontrar procesos de altas y bajas temperatura. Los procesos asociados a las mineralizaciones de casiterita, wolframita, pirrotita y turmalina ocurren en procesos de temperaturas altas, en cambio las mineralizaciones de marcasita, wurtzita, estibina, barita y alunita son comúnmente más bien asociados a temperaturas más bajas.

5.5. Geología de San José

La mineralización metálica en la mina de San José se encuentra intrínsecamente ligada a la actividad magmática. Diversos autores han relacionado los cuerpos intrusivos (en forma de stocks o diques) localizados en la mina, como precursores de la mineralización. El stock y las brechas de San José presentan diversos tipos de alteración hidrotermal, de acuerdo a los trabajos previos, la principal alteración es la sericitización \pm cuarzo y/o pirita, conjuntamente con alunita o caolín. Las menas del yacimiento que se encuentran descritas afirman que se encuentran vetas rellenas en cuarzo y pizarras del Siluriano. La orientación mayoritaria de las vetas es NW o NE. Mayormente se describe que la mineralización consiste en pirita, jamesonita y frankeita juntamente con cuarzo. (Sugaki et. al, 1981).

6. Metodología de trabajo

Para el desarrollo del presente trabajo, se llevó a cabo un muestreo sistemático a fin de obtener muestras representativas del conjunto del yacimiento de San José. Para ello, se realizó una campaña de campo de dos meses durante julio y agosto del 2016. Posteriormente, las muestras se transportaron por avión y transporte terrestre hasta las instalaciones de la *Escola Politècnica Superior d'Enginyeria de Manresa (EPSEM)* de la *Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)*. Una vez organizadas, se describieron, fotografiaron y seleccionaron cada una de las muestras colectadas para realizar las diferentes analíticas a las mismas. El anexo 1 muestra la relación de muestras colectadas en campo y las analíticas realizadas a las mismas

6.1 Trabajo de campo

Durante el trabajo de campo se tuvo acceso a diferentes niveles de la concesión minera de la cooperativa La Salvadora. Esta está dividida en cuatro secciones; San José, La Colorada, Itos y el Socavón. Además de colectarse muestras de las menas metálicas también fueron muestreadas las rocas encajantes y las alteraciones asociadas, tanto en interior mina como en la parte superficial.

En interior mina se realizó el muestreo de la siguiente forma:

1. Primero mediante un reconocimiento general de las estructuras,
2. Posteriormente, se midió mediante brújula y cinta la dirección de las estructuras y por último,
3. Se colectaron las muestras en las zonas de bonanza de cada nivel, en los respaldos de las vetas, en la boca mina y en el tope de los socavones.

La parte superficial se basó en la colecta de alteración blanca (para conocer el porcentaje de caolín en la misma), así como la medición de diaclasas. Dicho muestreo, se realizó mediante un reconocimiento general de las estructuras, posteriormente se recolectaron las muestras de las zonas de bonanza, recorriendo distintos pozos de extracción, se midieron las coordenadas de cada punto con un GPS para ubicarlas y finalmente se volvió a recorrer la zona estudiando cada familia de diaclasas, midiendo con brújula y cinta la dirección de las estructuras, situando cada muestra en los correspondientes mapas de cada nivel (proporcionados por la cooperativa la Salvadora) se registró el sitio de muestreo con la intención de mantener el control de la situación geográfica exacta de cada muestra. Se realizó una copia de respaldo para la cooperativa de modo que dicho registro sea una herramienta para la prospección y localización eficiente de las zonas de bonanza.

6.2. Técnicas analíticas

El desarrollo del presente estudio se ha llevado a cabo mediante diversas técnicas analíticas con el fin de establecer las etapas de mineralización y su cronología relativa (secuencia paragenética), y, determinar los controles estructurales de la mineralización y su potencial extractivo.

La metodología fue desarrollada de acuerdo al siguiente esquema:

- a) Muestreo (y descripción macroscópica).
- b) Identificación de fases minerales por difracción de rayos X (DRX).
- c) Análisis de la composición isotópica del azufre en sulfuros.
- d) Estudio petrográfico.
- e) Microscopia electrónica de barrido (SEM), con análisis por espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDS).
- f) Microanálisis mediante microsonda electrónica (EMPA).

A continuación se hace una descripción detallada de cada una de las técnicas mencionadas. La descripción de cada muestra en cada proceso se encuentra disponible en el Anexo 1 del presente trabajo.

Cada muestra colectada fue lavada y descrita con lupa de 10x para conocer la mineralogía general de las mismas. Así mismo, fue fotografiada y clasificada para su posterior análisis. De las 89 muestras obtenidas, 5 fueron seleccionadas para el estudio petrográfico en lámina delgada y 30 más para la realización de probetas con el fin de estudiar a mayor detalle la mineralización metálica.

Cabe señalar que dentro de este estudio, por primera vez en el EPSEM fue posible preparar las probetas para dicho análisis. Para ello, a la par de la realización de este trabajo se ha puesto en marcha por primera vez un taller de caracterización mineralógica, donde la preparación de dichas probetas es esencial para el posterior estudio de la mineralogía a detalle.

Así mismo, el hecho de poder realizar dentro del propia escuela este tipo de materiales, ha permitido realizar un gran número de preparaciones, lo cual permite que cada estudiante sea capaz de preparar sus propias muestras, manteniendo el control en todo momento de las mismas y además disminuyendo los costos que representa elaborar dichas probetas en un laboratorio comercial o en otra universidad. La metodología utilizada para la preparación también se desarrolló como parte del presente trabajo, y a se describe a continuación, de tal manera que el mismo quede como un precedente de manual de preparación de probetas.

6.2.1. Manual de preparación de las probetas

Para la preparación de las probetas necesitamos materiales y equipos específicos.

Para la protección del técnico de laboratorio que esté realizando las probetas se necesitan los siguientes equipos de protección individual (EPI's):

- Bata.
- Guantes.
- Mascarilla.
- Gafas.

El material de laboratorio necesario va a ser:

- Vaso de precipitados.
- Agitador de vidrio.
- Moldes para probetas.
- Pinzas.
- Espátula.

Las sustancias necesarias que vamos a utilizar durante todo el procedimiento de realización de probetas serán las siguientes:

- Resina epóxica.
- Catalizador
- Agua destilada.
- Espray de teflón.
- Lubricante azul (DP-Lubricant Blue Struers).
- Abrasivos (carborundum).

También utilizaremos los siguientes equipos:

- Sierra.
- Congelador.
- Horno.
- Ultrasonido.
- Pulidora.

A continuación se describen los pasos a seguir en la preparación de las probetas.

Para empezar con la realización de las probetas es necesario limpiar las muestras con agua del grifo, con el objetivo de observar la parte más interesante donde realizar el posterior análisis.

Una vez sabemos dónde queremos hacer la probeta es necesario cortarlas para que quepan dentro del molde, así deben tener un diámetro menos de 2,5 cm. Para muestras de tamaño menor a 10 cm³ se recomienda utilizar una sierra pequeña y para muestras superiores a 10 cm³ es preferible utilizar una sierra grande.

A continuación debemos preparar los moldes para cada probeta.

Empezamos para extraer la base de los moldes, una vez los tenemos separados, se deben rociar con una capa de teflón. A continuación, con la ayuda de pinzas, se debe colocar en el centro la muestra cortada con la cara a pulir hacia abajo, seguidamente vamos a colocar en posición horizontal la etiqueta identificadora.

Una vez tenemos colocadas todas las muestras en los moldes, se procederá a preparar la resina epoxica.

Para la preparación de la resina epoxica debemos realizar una mezcla volumétrica a razón de 2 partes de resina epoxica por 1 de catalizador (el catalizador sirve para que la resina epoxica endurezca más rápidamente). Una mezcla de 60 ml es necesaria para la realización de aproximadamente 10 probetas. Esta mezcla la vamos a realizar en un vaso de precipitados graduado. Se debe remover la mezcla hasta que quede homogénea y transparente. Mientras se efectúe la mezcla es normal sentir un olor picante y que la mezcla se calienta.

Una vez tenemos la mezcla de la resina hecha ya podemos proceder con el encapsulamiento. Deberemos rellenar todos los moldes hasta que las muestras queden completamente cubiertas con la resina. A continuación, una vez cubiertas de resina será ponerlas al ultrasonido durante 10 min, con la finalidad de que se acabe de homogenizar bien la resina.

Una vez realizado todo el proceso, las probetas se dejarán secar durante 24 horas en condiciones ambientales. Pasado este periodo se deberán colocar en el congelador aproximadamente 2 horas a fin de garantizar un secado adecuado.

Una vez tenemos las probetas secas, tenemos que proceder a retirar el molde de cada una, si notamos que aún no están del todo endurecidas, se deben colocar en el horno a 60°C durante un periodo de 72 horas para garantizar el secado óptimo de la resina, para saber si están bien secas debemos notar que la resina se comporta como un material frágil.

A continuación, siguiendo el proceso debemos hacer que todas las probetas tengan el mismo grueso, así las vamos a cortar con la sierra por la base. Es importante que todas las probetas sean del mismo tamaño, ya que en algunos análisis sino dificultaría los procesos de las analíticas.

Una vez tenemos cortada por la base, procederemos en pulir la cara superior de la muestra ya que todas las probetas suelen tener una capa de resina de 1 mm de grueso, para poder quitarla. En esta fase tenemos 2 opciones una será utilizando la pulidora automática, con la ayuda del papel de lija de 250 mm de grueso, este proceso va a durar aproximadamente 1 hora, empezaremos con 30 min i incrementaremos de 15 min en 15 min si no tenemos un resultado óptimo. La segunda opción que tenemos es hacer directamente un pulido manual con el carborundo e 600 μm , hasta quitar la capa de resina durante el tiempo que sea necesario.

En las primeras probetas que realizamos en el laboratorio este proceso se realizaba cortando esta parte de la cara con la sierra, era un proceso complicado ya que consistía en hacer un corte muy fino de la capa sobrante. Esta capa necesaria a eliminar es de aproximadamente 1 mm de grueso, y teniendo en cuenta que las caras de las probetas deben ser plano paralelas, el proceso resultaba costos y no siempre satisfactorio.

Una vez ya tenemos las probetas del mismo tamaño y con la cara lista para empezar el pulido, se necesitaran preparar los diferentes carborundos.

En el laboratorio tenemos una mesa con 5 cristales completamente limpios, estos con la ayuda de una pequeña espátula se les añade encima un poco del abrasivo, este se mezcla con un poco de agua destilada hasta formar una mezcla espesa. Es muy importante que los cristales deben permanecer siempre limpios de agentes externos, para que el resultado sea el deseado.

A continuación describiremos las distintas fases del pulido manual con carborundo.

La primera fase del pulido se hace con la ayuda del carborundo de tamaño más grueso con un tamaño de grano de 320 μm y el proceso dura 5 min.

Durante todos los procesos de pulimiento es necesario hacer formas de círculos u ochos para proceder a un buen resultado del pulimiento, si hiciéramos el pulimiento con un patrón vertical u horizontal nos podrían quedar zonas sin un buen pulimiento.

A continuación de esta primera fase es necesario lavar bien la muestra con la ayuda de agua, un cepillo y pasta de dientes para quitar todas las posibles partículas de carborundo que queden en la muestra.

Continuamos con la siguiente fase de pulido. Esta segunda fase se utiliza un carborundo de 600 μm durante 5 min. Al igual que en la primera fase, aquí es necesario lavar bien la muestra con la ayuda de agua, un cepillo y pasta de dientes para quitar todas las posibles partículas de carborundo que queden en la muestra.

El tercer pulimiento se realizará con un carborundo de 800 μm durante también 5 min. Como en los procedimientos anteriores, será necesario lavar bien la muestra con la ayuda de agua, un cepillo y pasta de dientes para quitar todas las posibles partículas de carborundo que queden en la muestra.

Continuaremos con el carborundo de 1000 μm , esta cuarta fase durará 10 min. Continúa siendo necesario lavar bien la muestra con la ayuda de agua, un cepillo y pasta de dientes para quitar todas las posibles partículas de carborundo que queden en la muestra.

Finalmente la última fase manual se realizará con un carborundo de 1200 μm durante 10 min. Como en todas las fases anteriores será completamente necesario lavar bien la muestra con la ayuda de agua, un cepillo y pasta de dientes para quitar todas las posibles partículas de carborundo.

Por último, será necesario redondear los cantos de la probeta y pasarlas todas por el ultrasonido (10 min), antes de empezar con el pulido final.

Finalmente vamos a detallar el proceso del pulido final.

Para empezar con esta fase, tendremos que preparar la pulidora, empezaremos con poner el disco de la pulidora necesario, empezaremos con el de 3 μm , continuaremos verificando que tengamos suficiente lubricante azul y comprobando que el goteo de este sea constante a razón de 1 gota cada 10 segundos. A continuación vamos a colocar todas las probetas en los agujeros de la pulidora, solo caben 6 probetas así tendremos que

hacer diferentes tandas para tenerlas todas pulidas. Finalmente vamos a poner una gota de pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ y dejaremos puliendo durante 45 min.

Pasados estos primeros 45 min limpiaremos todas las probetas con pasta de dientes y agua con la ayuda de un cepillo de dientes. A continuación cambiaremos el disco de la pulidora, ahora utilizando el de $1\mu\text{m}$ y volviendo a colocar todas las probetas y la pasta de diamante correspondiente (en este caso será de $1\mu\text{m}$), las dejaremos pulir durante 45 min más.

Finalmente vamos a volver a lavar todas las probetas con la pasta de dientes y las vamos a pasar por el ultrasonido para garantizar la limpieza de la superficie pulida.

6.2.2. Descripción de las técnicas analíticas del estudio mineralógico

Con frecuencia, el estudio que se realiza para la valoración de un depósito mineral implica tan sólo el estudio genérico de las leyes de los elementos que se espera que puedan ser interesantes en el tipo de depósito, ya que se tiende a pensar que un estudio detallado de la mineralogía no solo tiene connotaciones académicas. Se debe recalcar que a partir de un buen estudio mineralógico detallado de las asociaciones minerales se puede ayudar a incrementar el valor añadido de la explotación, conseguir una valoración económica del depósito en cuestión e incluso por sí sólo puede ayudar a descartar o confirmar el interés del yacimiento (*IMelgarejo et al. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera, 2010*).

A continuación detallamos todas las técnicas analíticas utilizadas en el estudio mineralógico a detalle de la zona.

a) Identificación de fases minerales por difracción de rayos X (DRX)

La difracción de polvo es un método de análisis estructural, que permite identificar los minerales por su estructura cristalina. No se trata pues de un método analítico químico, pero, permite indirectamente estimar la composición de la muestra analizada con una buena aproximación del contenido en elementos mayoritarios.

Prácticamente todos los minerales son cristalinos, es decir, disponen sus componentes químicos (átomos, iones, moléculas) de forma regular, llenando el espacio. Eventualmente todos los cristales pueden desarrollar formas exteriores poliédricas, aunque gran parte de la masa mineral no manifiesta esta propiedad necesariamente. La distribución regular en el espacio de los componentes del mineral se describe mediante las redes cristalinas, que ponen de manifiesto la repetición periódica de la celda del mineral. La celda es pues una unidad, en forma de paralelepípedo, que repetida idénticamente llena todo el espacio del cristal. La descripción de la celda proporciona toda la información sobre la estructura cristalina del mineral. (*Melgarejo et al., 2010*).

Los análisis de difracción de rayos X (DRX), en polvo, se realizaron con el objeto de complementar la determinación de las asociaciones minerales, al permitir la identificación y cuantificación de fases minoritarias. Este método regularmente detecta minerales con abundancias mayores al 3 % en peso. La cantidad de muestra separada para análisis oscila entre 0.5 y 1 g. Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtenerse un polvo impalpable. Los análisis de DRX se efectuaron mediante un

difractómetro ubicado en los Centros Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiT-UB).

b) Estudio petrográfico

El estudio petrográfico se realizó con el propósito de identificar los minerales esenciales y accesorios, así como sus abundancias relativas y sus texturas, tanto de las rocas encajantes y principalmente de las mineralizaciones. Para el estudio petrográfico, en cada lámina se realizaron observaciones detalladas con luz reflejada y en las probetas con transmitida. Además de la identificación de minerales, se establecieron y describieron las texturas, cuya interpretación fue la base para deducir la secuencia paragenética, incluyendo los eventos de mineralización y su cronología relativa, así como la granulometría y la disposición en la roca de las fases minerales.

c) Microscopia electrónica de barrido (SEM) con análisis por espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDS)

El microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope, SEM) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra.

Las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra originan la emisión de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra (para el análisis químico cualitativo y, en algunos casos, semicuantitativo). En el SEM, diferentes detectores amplifican la señal emitida por la superficie de la muestra cuando es barrida por un delgado haz de electrones. La intensidad de la señal amplificada es visualizada en una pantalla de televisión convencional.

Las imágenes que se pueden obtener en el SEM pueden alcanzar utilizando los aumentos a 10,000 o hasta 50,000 veces el tamaño del objeto. Para el presente estudio, las imágenes microscópicas se han producido a partir de los electrones retro dispersados (BSE) que emite la muestra, cuya intensidad depende de un coeficiente que es función del número atómico de los elementos que componen la muestra. Es por esta propiedad que estas imágenes se pueden denominar imágenes composicionales o SEM-BSE. Adicionalmente, como consecuencia de la interacción de los electrones con la materia, ésta emite rayos X a modo de un espectro continuo junto con varios picos característicos, los cuales dependen de los elementos presentes en la muestra. Gracias a este fenómeno, es posible obtener análisis químicos cualitativos, puntuales o de área, mediante el uso de la espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS). Para ello, se han utilizado dos modelos distintos de microscopio el Hitachi *TM-1000 tabletop* (modelo de escritorio), ubicado en el laboratorio de geología del EPSEM. Con el cual se obtuvieron la mayoría de las imágenes SEM-BSE y de los análisis EDS y el microscopio de emisión de campo JEOL J-7100 (FE-SEM), equipado con un detector de electrones retrodispersados (EDS) utilizando un patrón de Co para la evaluación semicuantitativa de sus óxidos en el análisis puntual realizado en los CCiTUB. A partir del analizador de

energías dispersivas acoplado al SEM y con la ayuda de un patrón de Cobalto se ha podido realizar un análisis semicuantitativo de la probeta SJ-29, para medir el % en peso de Indio de las fases minerales que lo contienen.

d) Microanálisis mediante microsonda electrónica. (EMPA)

La microsonda electrónica es el método más utilizado actualmente para el análisis químico puntual rutinario de minerales. La idea original del microanálisis utilizando los rayos X secundarios, generados por un haz de electrones focalizados sobre una muestra sólida pulida, fue de Raimond Castaing (Castaing y Guinier, 1950; McGee y Keil, 2001).

La microsonda electrónica es el método más utilizado actualmente para el análisis químico puntual rutinario de minerales. La idea original del microanálisis utilizando los rayos X secundarios, generados por un haz de electrones focalizados sobre una muestra sólida pulida, fue de Raimond Castaing (Castaing y Guinier, 1950; McGee y Keil, 2001).

La preparación de la muestra que se quiere analizar es similar al microscopio electrónico, la muestra que se va a analizar (probeta o lámina delgada, que debe estar muy bien pulida y extremadamente limpia y seca) es previamente convertida en eléctricamente conductora, mediante un recubrimiento fino de algún material conductor. El material conductor es mayoritariamente grafito, pero también puede ser aluminio u oro. El funcionamiento de la EMPA se basa a partir de tener localizado el punto donde queremos realizar el análisis, enfocamos el haz de electrones en el punto de interés y comienza el análisis propiamente dicho. A partir de este momento cada uno de los elementos que constituyen la sustancia que se encuentra en la superficie (hasta unas pocas μm de profundidad) responden emitiendo una familia de rayos X característicos. Esto implica que, mientras dura el impacto electrónico, la muestra emite continuamente diversas radiaciones X en todas las direcciones, cada una de las cuales tiene una energía (y por tanto una longitud de onda) característica de un elemento.

Proceso del análisis de la química mineral

El cálculo de la química mineral a partir del microanálisis mediante microsonda electrónica. (EMPA), nos ha permitido observar con más precisión distintas fases minerales. A continuación se describirán todo el procedimiento necesario para poder distinguirlos.

Como hemos descrito anteriormente la microsonda puede detectar cada uno de los elementos que constituyen la sustancia que se encuentra en la superficie de la probeta que se quiera estudiar. Para poder obtener la fórmula estructural de cada una de las fases minerales que se analizan hemos seguido los siguientes pasos.

En primer lugar se deben calcular los moles de Cationes y Azufres:

El primer paso consiste en dividir el porcentaje en peso medido (wt%) por el peso molecular de cada sulfuro/ sulfosal ("Proporción Molecular"). A continuación multiplicar el valor obtenido anteriormente por el número de cationes que contiene el sulfuro o sulfosal para obtener los moles de cationes ("Proporción Catiónica"). Finalmente multiplicar el valor obtenido anteriormente (en el primer paso) por el número de Azufres

que contiene el sulfuro o sulfosal para obtener los moles de Azufre (“Número de Azufres” o “Proporción Aniónica”).

Todos los datos se procesan a partir con la ayuda de una hoja de cálculo,

En la Tabla 1 se ilustran los pesos moleculares de algunos sulfuros simples y sus respectivos números de cationes y Azufres.

Tabla 1. Muestra el peso molecular, el número de azufres y el número de cationes de algunos sulfuros simples.

Sulfuro	Peso molecular	Moles de Azufres	Cationes
FeS ₂	119.965	2	1
PbS	239.26	1	1
ZnS	97.4	1	1

En la Tabla 2 se muestra el procedimiento para obtener los resultados molares en el caso de analizar un cristal de piritita.

Tabla 2. Muestra en la columna de la izquierda los datos del microanálisis mediante microsonda EMPA y en la columna de la derecha los resultados molares de cada elemento analizado inicialmente.

Datos del microanálisis mediante EMPA (peso %)			Resultados molares		
S	52.31		S	1.6311	
Fe	46.25		Fe	0.8281	
Cu	0		Cu	0.0000	
Zn	0.04		Zn	0.0006	
As	0.15		As	0.0020	
Se	0		Se	0.0000	
Ag	0.04		Ag	0.0004	
Cd	0.01		Cd	0.0001	
In	0		In	0.0000	
Sn	0		Sn	0.0000	
Sb	0		Sb	0.0000	
Au	0.01		Au	0.0001	
Pb	0.2		Pb	0.0010	
Bi	0.03		Bi	0.0001	
Sum	99.05				

En segundo lugar necesitamos normalizar los Cationes y Azufres:

Los resultados de los cálculos molares deben ahora ser recalculados en base a un número de Azufres dados por fórmula estructural teórica del mineral. Para ello se necesita un factor de conversión que transforme el total de azufres al número apropiado

para un mineral dado. Por ejemplo, el cálculo para un análisis de la pirita se hace en base a 1 azufre; así, el factor de conversión es 1 dividido por los moles totales de azufre.

$$X(\text{factor de conversión}) = \frac{S}{1} = \frac{1.6311}{1} = 1.2261$$

Seguidamente todos los valores de cationes y los azufres se multiplican por el factor de conversión apropiado para dar cantidades molares normalizadas. En último lugar usando las cantidades de cationes normalizadas, podemos finalmente llenar los sitios estructurales de cationes en los minerales.

En la Tabla 3 se muestran los resultados finales, que podemos utilizar para saber la composición estructural del cristal que se ha analizado, en este caso pirita.

Tabla 3. Muestra los resultados de los cálculos finales con los que podemos saber la fórmula estructural de la pirita.

Elemento	Peso %
S	2.00
Fe	1.02
Cu	0.00
Zn	0.00
As	0.00
Se	0.00

Finalmente obtenemos la fórmula estructural de la Pirita calculada que sería $\text{Fe}_{1.02}\text{S}_2$.

Para poder analizar y procesar los datos de la microsonda, EMPA, se han utilizado algunas páginas web de mineralogía, como:

- <http://athena.unige.ch/athena/mineral/search.html>

Esta página web nos ofrece 4 tipos distintos de búsqueda.

- A partir del nombre del mineral.
- A partir de la fórmula química del mineral, con la opción de incluir y excluir los elementos que se desee.
- A partir del grupo mineralógico.
- Finalmente a partir de la localidad tipo.

- <http://www.webmineral.com/>

Esta página web es de gran ayuda, ya que es una gran base de datos. A partir de un índice alfabético se puede buscar cualquier mineral para consultar cualquier característica o información.

Una de las informaciones más útiles para este estudio ha sido poder consultar una proporción en % de los elementos que forman una fase mineral en concreto.

- <https://www.mindat.org/>

Esta página web también nos ha sido de gran ayuda, ya que tiene la opción de poder buscar fases minerales a partir de una tabla periódica interactiva que te permite incluir y excluir los elementos que sean necesarios.

A parte es una gran base de datos y ofrece informaciones, características e imágenes muy útiles para el estudio de minerales y rocas.

Con el objetivo de estudiar y entender mejor los resultados y las diferentes series minerales que se han encontrado con los cálculos de las formulas estructurales de los distintos microanálisis de la microsonda, EMPA nos hemos basado y respaldado en el artículo *Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA* Commission on Ore Mineralogy* (Moëlo et al., 2008) .

Esta revisión hecha por el Subcomité de Sulfosales integrado dentro de la comisión encargada en el estudio de menas minerales surge ya que en las últimas cuatro décadas ha habido una gran evolución en el conocimiento en el campo de la sistemática mineral, más del 60% de las especies minerales conocidas han sido descritas desde la fundación de la IMA-CNMMN** En concreto en el campo de los minerales de grupos complejos, especialmente los grupos complejos de sulfosales y los minerales con elementos del grupo del platino el porcentaje se incrementa.

IMA: La Asociación Mineralógica Internacional, nace con el objetivo de regular la actividad dentro del campo de la mineralogía. Está dividida en distintas comisiones y comités, un ejemplo es el Subcomité de las sulfosales.

IMA-CNMMN: comisión de la IMA encargada en estudiar las nuevas fases minerales, su nomenclatura y clasificación.

e) Composición isotópica del azufre en sulfuros

El principio que permite hacer uso de esta técnica es el del fraccionamiento de masas, fenómeno por el cual los distintos isótopos estables de un elemento se pueden separar unos de otros por una serie de procesos físico-químicos, térmicos o biogeoquímicos. Midiendo las relaciones de abundancia de estos isótopos en las fases coexistentes podemos reconstruir la historia geoquímica del sistema. En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio de los isótopos de azufre en distintos sulfuros presentes en las menas (pirita, calcopirita, esfalerita y galena (Figura 6)), con el fin de obtener información acerca de la fuente del azufre y, por tanto, de los procesos mineralizantes en el depósito. Los análisis isotópicos de azufre se han efectuado en los CCiT-UB. Para ello, se han obtenido un total de 17 minerales puros de diferentes sulfuros presentes en la mineralización metálica. La separación se ha realizado con la ayuda de tamices y pinzas, y la pureza de las muestras se ha verificado bajo el microscopio binocular. Los análisis se realizaron mediante un espectrómetro Delta C Finnigan MAT de flujo con un analizador elemental acoplado, TC-EA, de acuerdo al método de Giesemann et al, (1974). En este espectrómetro, las muestras a analizar deben tener un contenido de azufre elemental de entre 20 y 100 microgramos. Para ello, se preparan muestras con un peso desde 0.15-0.20 mg, en el caso de pirita, y hasta 0.40-0.60 mg, en el caso de la galena, las cuales se colocaron en cápsulas de estaño que se aplastan formando una pequeña esfera que se introduce en el espectrómetro.

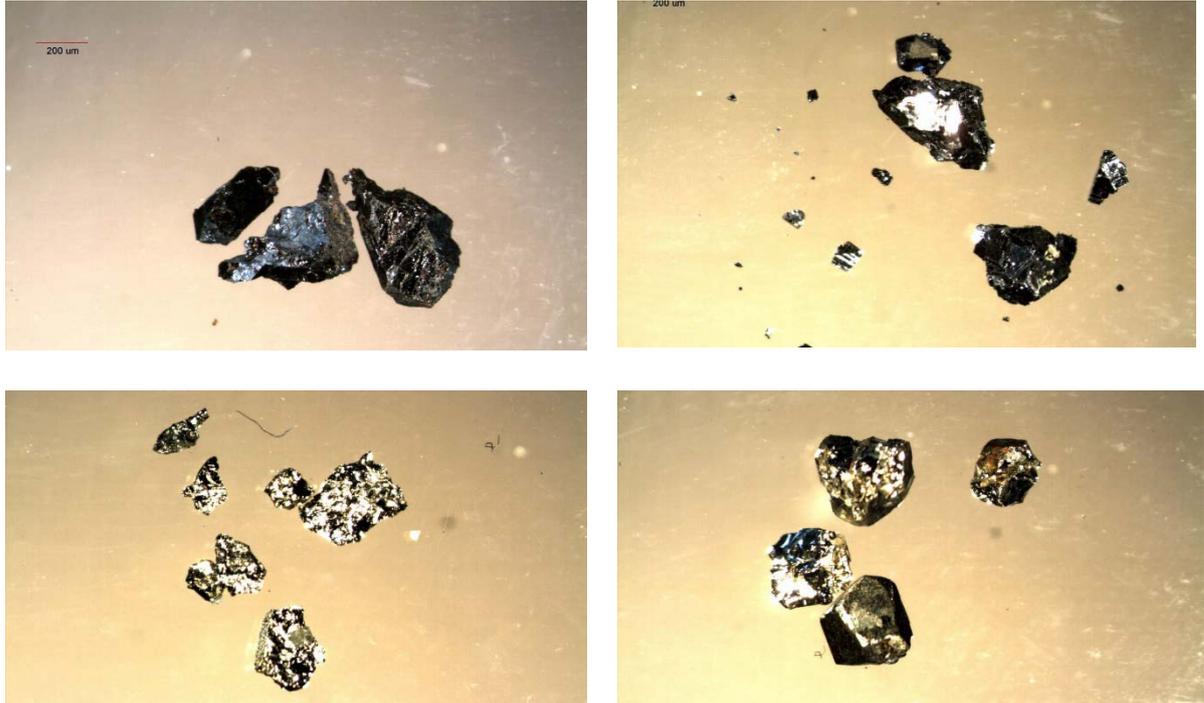


Figura 6. Imágenes de la separación de sulfuros (Galena, Esfalerita, Calcopirita i Pirita).

Existen 4 tipos de isotopos estables, (entre paréntesis están representadas las abundancias en la naturaleza); el ^{32}S (95.02%), ^{33}S (0.75%), ^{34}S (4.2%) and ^{36}S (0.017%). La ratio típicamente utilizada para estudiar los sistemas mineralógicos es: $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, midiendo el ^{34}S en ‰ (Ohmoto y Rye, 1979).

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}(\text{muestra})}{^{34}\text{S}/^{32}\text{S}(\text{estandar})} - 1 \right) \times 1000$$

7. Resultados

7.1. Minerales ganga

El estudio petrográfico, realizado a partir de microscopía óptica y complementada con DRX, así como por SEM-EDS y microscopía electrónica EMPA, de algunas muestras seleccionadas, ha permitido establecer la secuencia paragenética del depósito mineral, y determinar la composición del encajante a partir del análisis de las fases minerales que lo forman. El encajante es de tipo porfídica muy alterada. A partir de las muestras analizadas se trata de una roca sedimentaria, con tamaño de grano de arena fina, soportada por una matriz criptocristalina, arcillosa y sensiblemente alterada, lo que ha dado como resultado la formación de micas. El cuarzo es el mineral mayoritario. Los granos varían de tamaño, van desde un milímetro hasta 100 µm, el grado de redondeamiento es heterogéneo y va de subredondeado a subanguloso. Algunos cristales han sobrecrecido aprovechando aparentemente la sílice de la matriz, con bordes muy irregulares y otros cristales presentan morfologías engolfadas, típicas de cuarzos de origen volcánico. La mayoría de los cristales presentan extinción paralela, sin

embargo, en algunos cristales se observa extensión ondulante. Algunos cristales tienen inclusiones de cristales tabulares, zircones y pequeñas diseminaciones de monacita. Las micas se presentan en fenocristales sensiblemente alterados con tamaños aproximados de hasta 1 cm de longitud. Las alteraciones aparecen mayormente en forma de alunitas o arcillas como el caolín, con cristales de aproximadamente 30 μm . Por otra parte, la mineralización metálica se encuentra principalmente en forma de sulfuros y sulfosales y en menor cantidad casiterita. Generalmente las matrices de las probetas analizadas son de galena, esfalerita y pirita, en muchos ejemplos se encuentran cristales situados en la exfoliación o en pequeñas cavidades de estannita y casiterita de un tamaño aproximado de 100 μm . Las sulfosales se encuentran en zonas de porosidad y en pequeñas fracturas de aproximadamente 50 μm , a continuación con el estudio mineralógico a detalle de la zona se estudian de forma más detallada y precisa.

El estudio mineralógico de la zona a detalle se ha hecho utilizando la microscopía electrónica de barrido, SEM-EDS y microscopía electrónica EMPA (ambas explicadas en los apartados e y f respectivamente, de las técnicas analíticas). A continuación, se hace un resumen de todas las fases minerales encontradas con estas técnicas analíticas, de forma que se pueda estudiar la serie paragenética del yacimiento.

En la Figura 7 se pueden ver dos ejemplos de fotografías hechas con la microscopía electrónica y un ejemplo de espectro EDS característico de una analítica realizada a unos cristales de sulfosal en este caso de la fase mineral jamesonita.

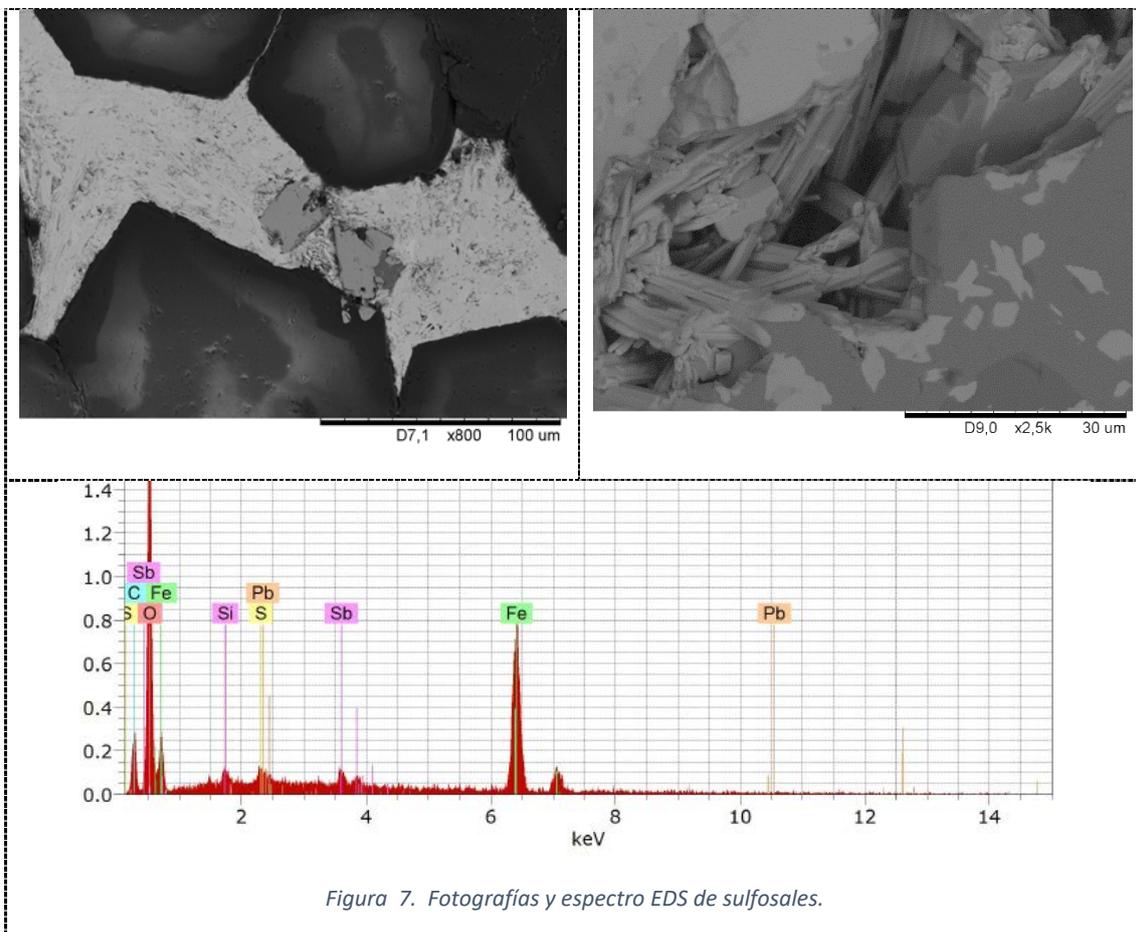


Figura 7. Fotografías y espectro EDS de sulfosales.

7.2.Menas

7.2.1. Sulfuros simples

Los cristales estudiados de los distintos sulfuros simples tienen un tamaño muy variable, ya que según si se comporta como matriz principal de pocos centímetros hasta las diseminaciones de granos más pequeños de aproximadamente 30 μm .

Algunos de las analíticas realizadas mediante la microsonda son de sulfuros simples se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Análisis representativos a partir de los microanálisis con microsonda EMPA y del cálculo de las formulas estructurales. Apfu=átomos por fórmula unidad. Cpy: Calcopirita; Gn: Galena; Py: Pirita, Aspy: Arsenopirita.

	Cpy	Gn	Py	Aspy
	17-02	46-04	46-08	46-28
% peso				
S	27.62	12.90	50.30	20.00
Fe	10.64	0.07	45.46	34.14
Cu	28.75	0.04	0.20	0.15
Zn	2.87	0.03	0.00	0.00
As	0.00	0.03	2.20	41.21
Se	0.03	0.02	0.01	0.00
Ag	0.00	0.50	0.00	0.00
Cd	0.33	0.00	0.00	0.03
In	0.08	0.00	0.01	0.00
Sn	27.54	0.00	0.03	0.00
Sb	0.00	4.84	0.01	0.07
Pb	0.14	0.02	0.02	0.00
Total	98.31	99.44	98.60	95.70
apfu				
S	1.999	0.999	2.000	1.000
Fe	0.442	0.003	0.990	0.980
Cu	1.050	0.002	0.002	0.004
Zn	0.102	0.001	0.000	0.000
As	0.000	0.001	0.000	0.882
Se	0.001	0.001	0.000	0.000
Ag	0.000	0.011	0.001	0.000
Cd	0.007	0.000	0.000	0.000
In	0.002	0.000	0.000	0.000
Sn	0.539	0.000	0.000	0.000
Sb	0.000	0.099	0.005	0.001
Pb	0.004	0.971	0.008	0.001

A continuación se comparan las formulas estructurales teóricas de cada uno de ellos y las formulas estructurales calculadas a partir del análisis, en la Tabla 5.

Tabla 5. Resumen de la formulas estructural del análisis de los sulfuros simples.

Calcopirita	
Formula estructural teórica	Formula estructural calculada
$(\text{Cu,Fe})\text{S}_2$	$\text{Cu}_{1.050}\text{Fe}_{0.442}\text{S}_{1.999}$
Galena	
Formula estructural teórica	Formula estructural calculada
PbS	$\text{Pb}_{0.971}\text{S}_{0.999}$
Pirita	
Formula estructural teórica	Formula estructural calculada
FeS_2	$\text{Fe}_{0.990}\text{S}_2$
Arsenopirita	
Formula estructural teórica	Formula estructural calculada
$(\text{As,Fe})\text{S}$	$\text{As}_{0.980}\text{Fe}_{0.882}\text{S}$

Finalmente en la figura 8 se muestran dos imágenes representativas de cristales de sulfuros simples hechas a partir de la microscopia electrónica.

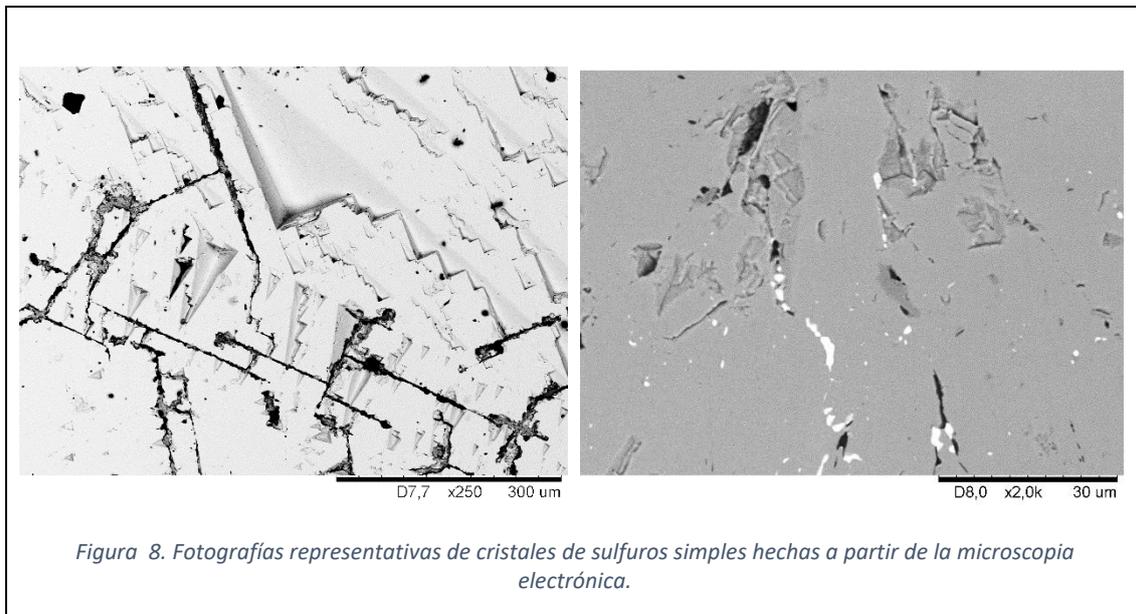


Figura 8. Fotografías representativas de cristales de sulfuros simples hechas a partir de la microscopia electrónica.

7.2.2. Esfalerita

En el caso de las Esfaleritas, el número de cristales que se analizaron fue de 12 . En la Tabla 6 se presenta un resumen. Subrayado en gris se pueden ver los contenidos de este elemento en los cristales de Esfalerita analizados, podemos remarcar los análisis hechos en la muestra 29.

La esfalerita es un mineral muy rico en elementos de interés, siendo esta la principal mena de indio y germanio. En el Caso del Indio también se pueden encontrar comúnmente en el enrejado mineral de esta fase ya que tiene fuertes afinidades geoquímicas con el estaño, el modo de ocurrencia de In ha sido previamente discutido por diferentes autores en varios estudios, Legendre (1994) explicó la sustitución de Sn

por otros elementos dentro de varios minerales. En el caso de la esfalerita [(Zn, Fe) S], es un reemplazo acoplado de Zn por Cu + In. (Benzaazoua et al., 2003).

Finalmente en la Tabla 7 se pueden ver los datos del análisis y el posterior cálculo de las formulas estructurales, teniendo en cuenta la formula estructural teórica ((Zn, Fe) S), a continuación de estos datos.

Tabla 6. Resumen de los análisis a partir de los microanálisis con microsonda EMPA y del cálculo de las formulas estructurales.

	17-25	17-29	17-30	29-31	29-46	29-47	29-48	29-49	30-01	30-02	30-03	30-04
% peso												
S	28.01	30.34	30.60	28.97	19.07	18.51	28.18	29.50	30.81	30.87	30.32	30.74
Ti	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
Fe	3.37	3.60	3.80	0.53	0.36	0.58	0.79	0.84	0.96	1.03	0.77	0.89
Cu	1.17	1.25	2.01	7.06	4.21	5.61	8.90	8.33	0.89	0.22	0.41	0.34
Zn	59.55	60.17	59.10	47.22	31.00	25.90	41.36	45.35	63.15	64.54	64.90	64.30
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Se	0.00	0.06	0.06	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.02	0.02	0.00	0.17	0.47	0.16	0.15	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd	1.18	1.23	0.85	1.41	0.93	1.02	1.33	1.32	1.47	1.52	1.69	1.94
In	0.49	0.00	0.00	3.10	3.15	2.02	1.83	1.64	0.70	0.31	0.76	0.46
Sn	0.79	1.18	1.90	5.54	27.89	27.05	7.75	6.73	0.42	0.00	0.00	0.08
Sb	0.00	0.04	0.06	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.02	0.01	0.00	0.02	0.12	0.13	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
Pb	0.35	0.37	0.31	1.06	3.96	8.70	6.72	3.73	0.47	0.48	0.28	0.33
Bi	0.00	1.31	0.51	0.39	0.00	0.70	0.71	0.00	0.77	1.63	0.17	1.12
Total	94.97	99.60	99.21	95.50	91.73	90.46	97.77	97.57	99.64	100.62	99.30	100.21
apfu												
S	1.000	0,999	0,999	1.000	1.000	0,999	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Fe	0.069	0,068	0.071	0.011	0.011	0.018	0.016	0.016	0.018	0.019	0.015	0.017
Cu	0.021	0,021	0.033	0.123	0.111	0.153	0.159	0.142	0.015	0.004	0.007	0.006
Zn	1.042	0,972	0.946	0.799	0.797	0.686	0.720	0.754	1.005	1.025	1.049	1.026
As	0.000	0,000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Se	0.000	0,001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ag	0.000	0,000	0.000	0.002	0.007	0.003	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Cd	0.012	0,012	0.008	0.014	0.014	0.016	0.013	0.013	0.014	0.014	0.016	0.018
In	0.005	0,000	0.000	0.030	0.046	0.030	0.018	0.016	0.006	0.003	0.007	0.004
Sn	0.008	0,010	0.017	0.052	0.395	0.395	0.074	0.062	0.004	0.000	0.000	0.001
Sb	0.000	0,000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0,000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.001	0,000	0.000	0.001	0.005	0.006	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.002	0,002	0.002	0.006	0.032	0.073	0.037	0.020	0.002	0.002	0.001	0.002
Bi	0.000	0,007	0.003	0.002	0.000	0.006	0.004	0.000	0.004	0.008	0.001	0.006

Tabla 7. Resumen de las formulas estructurales de los cristales analizados.

17-25	17-29	17-30	29-31	29-46	29-47
Zn _{1.042} Fe _{0.069} S	Zn _{0.972} Fe _{0.068} S _{0.999}	Zn _{0.799} Fe _{0.071} S _{0.999}	Zn _{0.799} Fe _{0.011} S	Zn _{0.797} Fe _{0.011} S	Zn _{0.686} Fe _{0.018} S _{0.999}
29-48	29-49	30-01	30-02	30-03	30-04
Zn _{0.720} Fe _{0.016} S	Zn _{0.754} Fe _{0.016} S	Zn _{1.005} Fe _{0.018} S	Zn _{1.025} Fe _{0.019} S	Zn _{1.049} Fe _{0.015} S	Zn _{1.026} Fe _{0.017} S

7.2.3. Series de sulfosales

A partir de la revisión de las sulfosales (Moëlo et al., 2008) por el subcomité de Sulfosales de la IMA se presenta la definición de sulfosal y algunas de las cuestiones que actualmente se están investigando en relación a este grupo.

Como podemos determinar que es una sulfosal?

La definición química de sulfosal fue creada en el siglo XIX, este término se estableció como analogía de las sales complejas de oxígeno, como los sulfatos, los fosfatos, arseniatos, antimoniatos. La composición química básica se la combinación de un catión simple con un anión complejo (MeO_m).

La formulación del grupo de las sulfosales se confirmó a partir del estudio de la estructura cristalina i de los cálculos de los enlaces y sus valencias.

En las sulfosales el S se considera que juega un papel muy similar al del O de los aniones complejos, aunque la configuración de las sulfosales sea más compleja.

La razón principal para definir el término de sulfosal es para trabajar de manera práctica las mineralizaciones de los yacimientos, ya que en los procesos hidrotermales se diferencia bien en este grupo mineralógico con unas condiciones específicas de formación.

Fórmula estructural básica de las sulfosales

El grupo de las sulfosales es muy extenso, así su estructura química es variada. Podemos encontrar des de los más simples, con una estructura básica de sulfuro, en este grupo los ejemplos que podrían encajar bien son las sulfosales de AS, Sb, Bi o Te (teniendo en cuenta que la sulfosal de Te⁴⁺ es excepcional "golfielite"). Por otro lado podemos encontrar estructuras más complicadas, si nos fijamos con las sulfosales de calcogenos la formula estructural, correspondería a la de un sulfuro complejo donde uno o más cationes de AS, SB, Bi o Te deberán estar asociados con uno o más cationes metálicos. Cabe puntualizar que el anión de S²⁻ se podría ver remplazado por uno de Se o Te.

La fórmula química general es:



Des de un punto de vista estructural, los átomos de los metales y de los metaloides no están unidos entre sí, solo se unen a los aniones. Así por ejemplo compuestos como la arsenopirita (FeAsS) o la Gudmundita (FeSbS) no son sulfosales ya que el As o Sb están unidos directamente al Fe i actúan como aniones relativos al metal.

Al límite de la definición de sulfosal se encuentran diversos grupos muy similares a la definición pero con algunas diferencias que los hacen incompatibles para ser definidos como tales, algunos estos grupos están definidos a continuación:

Compuestos límite

Existen varias especies minerales que combinan las propiedades estructurales de los sulfuros juntamente con los de otros compuestos químicos de esta forma se pueden considerar como compuestos que se encuentran en el límite de ser considerados sulfosales.

Compuestos con exceso de azufre

Un exceso de azufre corresponde con enlaces de S-S dentro de la estructura cristalina. Esto ocurre conjuntamente con los Me-S enlaces. Así estos compuestos nos recomiendan clasificar-los como Persulfuros o polisulfuros o policalcogenos, un ejemplo sería la livingstonite, HgSb_4S_6 (S2) (Srikrishnan and Nowacki, 1975).

Compuestos con disminución de azufre

Si el compuesto tiene una deficiencia de azufre respecto de las valencias normales, los cationes en la estructura cristalina están formados por enlaces me-me o metaloide-metaloide junto a enlaces metal-calcogeno. Así estos compuestos se clasifican como subsulfuros ((Moëlo et al., 2008). A parte de estos compuestos que no se pueden clasificar como sulfosales hay otros ejemplos de compuestos que están en transición entre sulfosales y otros grupos minerales.

Podemos afirmar que el grupo de las sulfosales es heterogéneo y conlleva dificultades que en la clasificación y nomenclatura de las fases minerales incluidas en este grupo. También se ha mencionado que algunos grupos de sulfosales encajan perfectamente en grupos específicos de sulfuros. En conclusión el continuo estudio y análisis de la estructura de este grupo mineral es necesario.

7.2.4. Estannita

Los cristales de estannita estudiados a partir de SEM-EDS tienen un tamaño variable, ya que según si se comporta como matriz de pocos milímetros hasta las diseminaciones de granos más pequeños de aproximadamente $100\ \mu\text{m}$ (Figura 9). El grupo de las estannitas forman parte de la serie mineral de sulfosales de Estaño, es una serie mineral que puede ser muy ricas en indio. El modo de ocurrencia de In en esta fase mineral, consiste en la sustitución de $\text{Cu} + \text{Sn}$ por $(\text{Fe}, \text{Zn}) + \text{In}$. (Benzaazoua et al., 2003).

En el caso de los cristales de estannita analizados se puede remarcar que presentan hasta un 3% de In (Anexo 6), en la Tabla 8 el valor mayor es de 1,5%. Finalmente en la Tabla 8 se pueden ver los datos del análisis y el posterior cálculo de las formulas estructurales, teniendo en cuenta la formula estructural teórica $(\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4)$.

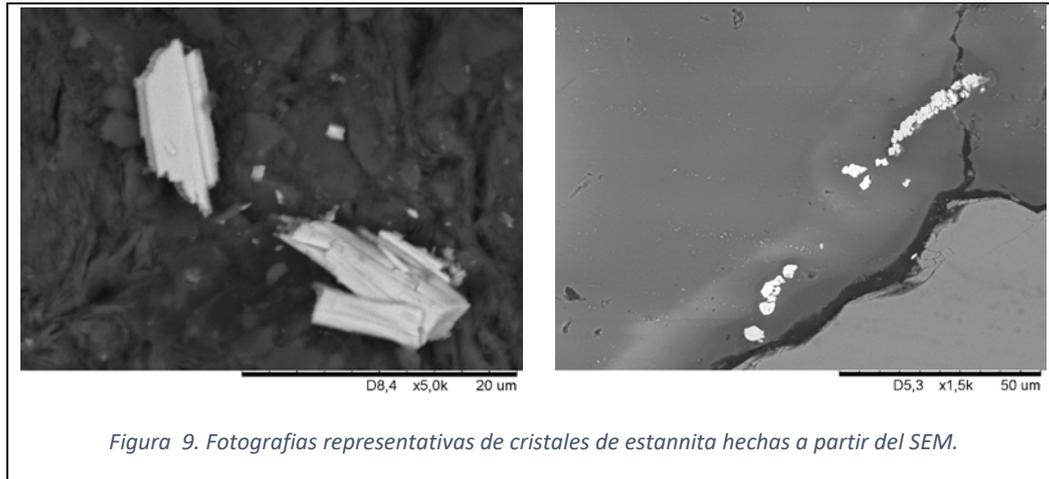


Figura 9. Fotografias representativas de cristales de estannita hechas a partir del SEM.

Tabla 8. Resumen de los análisis a partir de los microanálisis con microsonda EMPA y del cálculo de las formulas estructurales.

% peso	17-05	17-18	17-19	17-21
S	28.45	28.27	28.68	29.26
Ti	0.00	0.01	0.00	0.02
Fe	12.46	7.80	7.56	11.43
Cu	29.27	29.25	28.82	24.82
Zn	0.71	5.56	5.83	7.99
As	0.00	0.00	0.00	0.02
Se	0.11	0.06	0.01	0.04
Ag	0.31	0.00	0.74	0.00
Cd	0.00	0.28	0.04	0.40
In	0.12	0.01	0.00	1.59
Sn	26.60	27.16	25.71	22.19
Sb	0.22	0.00	0.82	0.00
Ca	0.12	0.13	0.09	0.08
Pb	0.20	0.30	0.37	0.37
Bi	0.37	0.04	0.00	0.00
Total	98.92	98.88	98.68	98.20
apfu				
S	3.993	3.996	3.999	3.998
Fe	1.004	0.633	0.605	0.897
Cu	2.073	2.086	2.028	1.711
Zn	0.049	0.385	0.399	0.535
As	0.000	0.000	0.000	0.001
Se	0.007	0.004	0.001	0.002
Ag	0.013	0.000	0.031	0.000
Cd	0.000	0.011	0.002	0.015
In	0.005	0.000	0.000	0.061
Sn	1.009	1.037	0.969	0.819
Sb	0.008	0.000	0.030	0.000
Ti	0.000	0.001	0.000	0.002
Ca	0.013	0.015	0.011	0.009
Pb	0.004	0.007	0.008	0.008
Bi	0.008	0.001	0.000	0.000

Sulfosales de Plomo i Antimonio. Boulangerita y Twinnita

El número de cristales analizados de sulfosales de Plomo y Antimonio es de 18, a partir de estos análisis podemos determinar dos fases minerales distintas: la boulangerita con una fórmula estructural teórica ($Pb_5Sb_4S_{11}$) y la Twinnita con una fórmula estructural teórica ($Pb(Sb, As)_2S_4$).

De esta serie de sulfosales a partir del SEM-EDS se han podido estudiar cristales de boulangerita, se ha observado que tienen un tamaño de 100 μm .

Boulangerita ($Pb_5Sb_4S_{11}$)

La boulangerita, es una de las sulfosales más comunes en las muestras analizadas en SEM-EDS i en microsonda, EMPA.

Esta sulfosal fue nombrada por primera vez en 1837 por Moritz Christian Julius Thawlow en honor del Louis Boulanger un ingeniero de minas que con anterioridad había estudiado la serie de sulfuros de plomo y antimonio.

En las 4 últimas columnas de la Tabla 9 se puede ver las analíticas de la microsonda, EMPA y el cálculo de las fórmulas estructurales correspondientes, teniendo en cuenta la fórmula estructural teórica ($Pb_5Sb_4S_{11}$).

Jamesonita ($Pb_4FeSb_6S_{14}$)

La Jamesonita, es una fase mineral que se ha detectado a partir de la técnica analítica SEM-EDS, se han estudiado cristales de 40 μm de tamaño.

La jamesonita forma una serie mineral propia dentro de la familia de la boulangerita, y en esta serie mineral hay algunas discusiones por ejemplo sobre la fase mineral sakharovaita ya que no se sabe en total seguridad si forma una fase mineral propia o es una variedad de jamesonita. Podemos considerar de gran interés continuar el estudio de esta serie mineral para contribuir a obtener más datos sobre ella.

Berthierita ($FeSb_2S_4$)

La Bertherita es una fase mineral encontrada a partir del SEM-EDS, esta sulfosal corresponde a la serie mineral de mismo nombre, englobada dentro de la familia de la boulangerita, su fórmula estructural corresponde a $FeSb_2S_4$, el tamaño de cristales no supera las 30 μm , se ha estudiado gracias a los cristales encontrados en la probeta 17. Existe un especial interés relacionado con la serie de la Jamesonita ya que el estudio de Bindi & Menchetti (2005) la ha confirmado como una especie definida, pudiendo demostrar que todo y la afinidad cristaloquímica los átomos de Sb y Bi, se posicionan en sitios distintos en la estructura cristalina demostrando que no es una variedad Bi-rica de berthierita. Este aspecto se considera de especial interés para la discusión de la validez de sakharovaita como fase mineral citada en el apartado de la Jamesonita.

Twinnita ($Pb(Sb, As)_2S_4$)

Esta sulfosal fue nombrada por primera vez en 1967 por John L. Jambor en honor de Robert Mitchell Thompson, profesor de mineralogía de la University of British Columbia, Vancouver, Canadá. Esta sulfosal es una fase mineral muy poco común y de especial

interés ya que actualmente existe una discusión entre la twinnita y la guetarddite (PbSbAsS_4).

La twinnita forma parte de la serie mineral de la sartorita. La estructura principal de esta serie mineral fue descrita por Bihan (1962) y completada más adelante por Makovicky (1985) y por Berlepsch *et al.* (2001). Esta fórmula estructural es PbAs_2S_4 aún es cuestionable, ya que nunca se ha detectado con el microanálisis de la sonda EMPA, ya que siempre se detecta Tl aproximadamente un 6,4, % en peso, por lo tanto la fórmula estructural que se acaba calculando es $\text{Tl}_{1.5}\text{Pb}_8\text{As}_{17.5}\text{S}_{35}$. (Moëlo *et al.*, 2008).

Finalmente también se describe la fase mineral Guetarddite (PbSbAsS_4) ya que es considerada el dimorfo monoclinico de la twinnita. Originalmente se definió que la twinnita tenía una ratio Sb: As sensiblemente mayor a la guetarddite, pero en estudios posteriores se vio que el ratio podía variar considerablemente, así reexaminar y continuar estudiando estas fases minerales es necesario para poder entender mejor la relación estructural de estas fases minerales. (Moëlo *et al.*, 2008).

Podemos considerar de gran interés continuar el estudio de esta serie mineral para contribuir a obtener más datos hasta lograr definir la estructura de estas fases minerales incluidas en la serie de la sartorita.

En la Figura 10 se muestra una fotografía representativa de cristales de boulangerita. En las 4 primeras columnas de la Tabla 9 se puede ver las analíticas de la sonda EMPA y el cálculo de las fórmulas estructurales correspondientes, teniendo en cuenta la fórmula estructural teórica ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$).

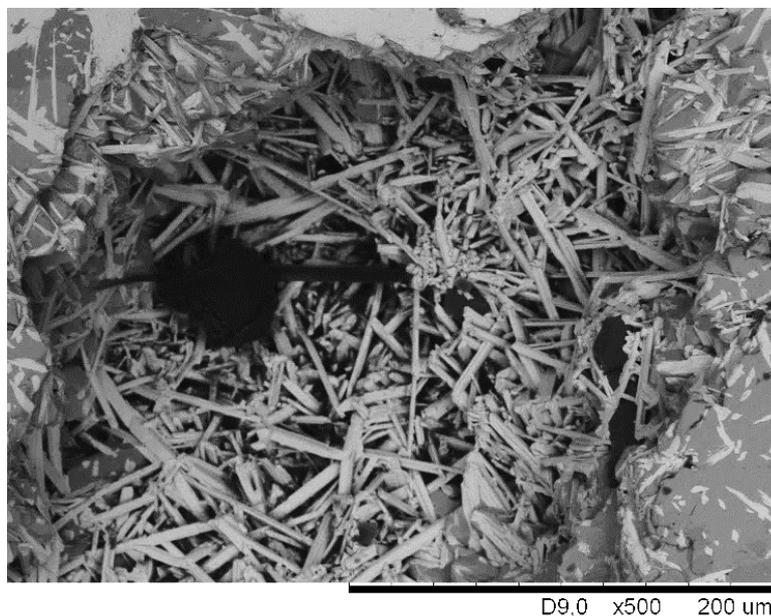


Figura 1. Imagen de SEM representativas de cristales de boulangerita del yacimiento de San José.

Tabla 9. Resumen de los análisis a partir de los microanálisis con microsonda EMPA y del cálculo de las formulas estructurales. Twi: Twinnita; Bou: Boulangerita

% peso	Twi	Twi	Twi	Twi	Bou	Bou	Bou	Bou
	17-04	17-11	17-16	17-17	29-34	29-37	29-38	46-21
S	19.93	20.99	19.67	20.05	17.41	17.14	17.07	16.68
Fe	1.89	0.07	0.04	0.03	0.00	0.00	0.03	0.13
Cu	0.80	0.46	0.78	0.49	0.02	0.04	0.03	0.07
Zn	0.02	0.02	0.04	0.03	0.04	0.03	0.00	0.05
As	0.12	0.16	0.04	0.07	0.07	0.01	0.03	0.10
Se	0.23	0.11	0.14	0.16	0.00	0.00	0.02	0.01
Ag	0.35	0.43	0.57	1.23	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.28	0.31	0.29	0.22	0.12	0.10	0.20	0.18
Sb	43.83	41.58	43.45	41.04	25.29	25.50	25.31	24.94
Pb	32.16	32.56	33.43	33.16	57.71	57.06	57.71	56.61
Bi	0.00	3.52	0.68	2.82	0.62	0.00	0.90	1.03
Total	99.61	100.19	99.11	99.31	101.30	99.89	101.29	99.79
apfu								
S	3.980	3.991	3.988	3.987	11.000	10.999	10.995	10.985
Fe	0.217	0.008	0.005	0.003	0.001	0.001	0.010	0.010
Cu	0.080	0.044	0.080	0.050	0.007	0.014	0.010	0.007
Zn	0.002	0.001	0.004	0.003	0.014	0.011	0.000	0.000
As	0.010	0.013	0.003	0.006	0.020	0.002	0.007	0.040
Se	0.020	0.009	0.012	0.013	0.000	0.001	0.005	0.015
Ag	0.021	0.024	0.034	0.073	0.000	0.000	0.000	0.001
Sn	0.015	0.016	0.016	0.012	0.021	0.018	0.035	0.021
Sb	2.306	2.082	2.321	2.150	4.209	4.310	4.294	4.180
Pb	0.994	0.958	1.049	1.021	5.644	5.667	5.753	5.744
Bi	0.000	0.103	0.021	0.086	0.060	0.000	0.089	0.000

Teallita (PbSnS₂)

La teallita es una fase mineral encontrada a partir del SEM-EDS, esta sulfosal corresponde a la serie mineral de Herzenbergita-Teallita y está clasificada como una sulfosal de plomo, su fórmula estructural corresponde a PbSnS₂, el tamaño de cristales no supera las 25 µm, se ha estudiado gracias a los cristales encontrados en diferentes probetas (26, 29, 30, 83). Su localidad tipo es la mina Santa, las minas el Salvador situadas en el distrito de Monserrat-Antequera, Pazña, provincia de Poopó, en el departamento de Oruro, Bolivia. Uno de los pocos yacimientos que también se ha detectado es San José, haber encontrado diferentes cristales de esta sulfosal y haberlos podido analizar con SEM-EDS se considerar de especial interés ya que nos aporta más datos sobre esta fase mineral.

Miargerita (AgSbS_2)

La mirargerita es una fase mineral encontrada a partir del SEM-EDS, esta sulfosal corresponde a la serie mineral de mismo nombre, y la consideramos como sulfosal de antimonio, ya que el contenido de este elemento es sensiblemente superior al contenido en plata, su fórmula estructural corresponde a AgSbS_2 , el tamaño de cristales no supera las 30 μm , se ha estudiado gracias a los cristales encontrados en la probeta 17. Se considera una sulfosal muy poco común, así haberla detectado es de especial de interés para el continuo estudio que conlleva la familia de las sulfosales.

Sulfosales de Estaño. Serie de la cilindrita ($\text{FePb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$)

Se han realizado 4 análisis con microsonda EMPA de cristales de sulfosales de Estaño. Las formulas estructurales nos han determinado que podemos distinguir entre cilindrita ($\text{FePb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14}$) y franckeita ($(\text{Pb, Sn})_6\text{FeSn}_2\text{Sb}_2\text{S}_{14}$).

Estas dos fases minerales son muy poco comunes, consideradas unas de las sulfosales más raras que podemos encontrar. Poder analizar y estudiar su fórmula estructural significa tener un poco más de información sobre sus respectivas naturalezas. Por el momento sabemos que estas dos sulfosales, cilindrita y franckeita, están muy relacionadas entre sí, ya que se engloban en la serie de sulfosales de antimonio/estaño, la Franckeita está clasificada como homóloga con la cilindrita. Sus estructuras cristalinas se constituyen a partir de dos tipos de capas (Makovicky, 1976; Evain et al., 2006), una pseudo-tetragonal Tipo "Q" conteniendo el de Sb^{3+} o Bi^{3+} y la otro pseudo-hexagonal tipo "H", que contiene principalmente Sn^{4+} . (Moëlo et al., 2008). De esta serie de sulfosales a partir del SEM-EDS se han podido estudiar cristales de cilindrita, se ha observado que tienen un tamaño de 50 a 100 μm .

El nombre de Cilindrita proviene del griego *kyllindros* en alusión a su hábito en forma de cilindro. Su localidad tipo se encuentra en Poopó, Oruro, Bolivia. Poopó es un yacimiento que se encuentra a 86.7km de San José, en la Figura 11 se puede ver una imagen de una cilindrita encontrada en el pueblo de Poopó, otra imagen hecha a partir de microscopia electrónica y un espectro EDS característico del análisis de los cristales.

Franckeita ($(\text{Pb, Sn})_6\text{FeSn}_2\text{Sb}_2\text{S}_{14}$)

La franckeita fue nombrada en honor de los ingenieros de minas Carl Francke y Ernest Francke.

Su localidad tipo es en San José, Oruro, Bolivia, el yacimiento de estudio del presente estudio, también se puede localizar en otros yacimientos dentro del territorio boliviano como el yacimiento de Poopó, Oruro o en las Aminas, Potosí. En la Figura 12 podemos ver una imagen de una Franckeita encontrada en San José (4.5x4.5x2.2cm).

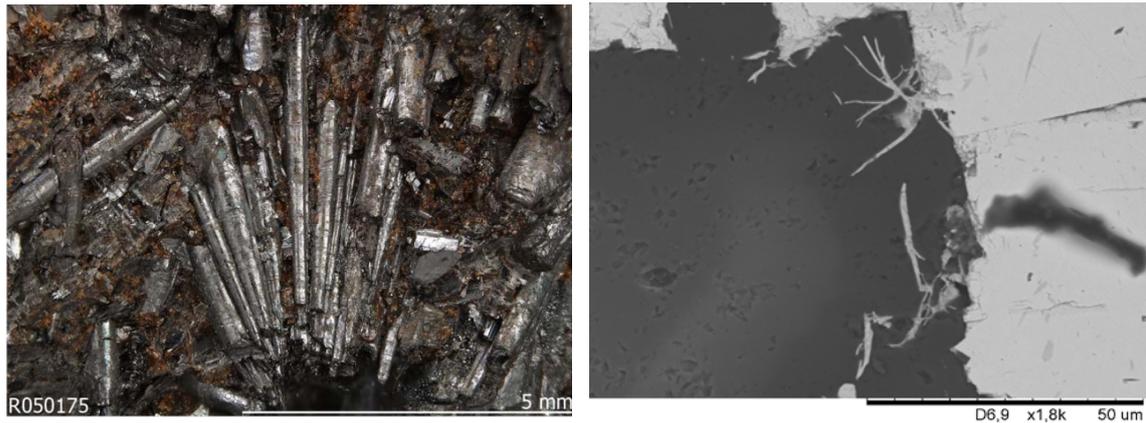


Figura 11. Izquierda, fotografía de cilindrita procedente de Poopó, Oruro, Tomada de Mindat (2017). Derecha, imagen al SEM la cilindrita de San José.

En la Tabla 10 se pueden ver los resultados de las formulas estructurales calculadas tanto de la Cilindrita como de la Franckeita, teniendo en cuenta sus respectivas formulas estructurales teóricas ($(\text{FePb}_3\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{S}_{14})$ y $(\text{Pb, Sn})_6\text{FeSn}_2\text{Sb}_2\text{S}_{14}$).

Finalmente cabe remarcar la importancia de localizar fases minerales iguales entre dos yacimientos (como el de San José y el de Poopó), es de grande interés. Teniendo en cuenta que estas dos sulfosales son muy poco comunes, podemos obtener más información sobre la relación que existe entre ellos.



Figura 12.2 Franckeita encontrada en el yacimiento San José. Sus medidas son de 4.5x4.5x2.2 cm. Tomada de Mindat (2017).

Tabla 1. Resumen de los análisis a partir de los microanálisis con microsonda EMPA y del cálculo de las formulas estructurales.

% peso	Cilindrita	Franckeita	Franckeita	Franckeita
	29-1	46-11	46-12	46-13
S	17.72	18.40	18.59	17.89
Fe	2.01	2.11	2.03	2.07
Cu	0.05	0.12	0.11	0.23
Zn	0.01	0.04	0.01	0.01
As	0.33	0.00	0.02	0.00
Se	0.02	0.00	0.00	0.02
Ag	0.45	0.59	0.63	0.51
Cd	0.18	0.00	0.00	0.00
In	0.66	0.03	0.05	0.07
Sn	10.38	10.75	10.60	11.16
Sb	9.80	10.47	10.47	10.47
Pb	56.96	57.26	56.77	55.97
Bi	0.00	0.70	0.00	0.20
Total	98.57	100.47	99.28	98.60
apfu				
S	15.991	14.000	14.000	13.992
Fe	1.042	0.922	0.878	0.930
Cu	0.025	0.045	0.040	0.091
Zn	0.003	0.014	0.002	0.005
As	0.127	0.000	0.007	0.000
Se	0.009	0.000	0.000	0.008
Ag	0.120	0.134	0.141	0.117
Cd	0.047	0.000	0.000	0.000
In	0.166	0.006	0.012	0.015
Sn	2.531	2.210	2.157	2.358
Sb	2.330	2.098	2.077	2.157
Pb	7.956	6.743	6.617	6.776
Bi	0.000	0.082	0.000	0.024

Rhodostannita (Cu,Ag)₂FeSn₃S₈)

La rhodostannita es una fase mineral encontrada a partir del SEM-EDS, esta sulfosal corresponde a la serie mineral Kësterita-Stannita y se considera una sulfosal de estaño, su fórmula estructural corresponde a (Cu,Ag)₂FeSn₃S₈, es de especial interés ya que es una sulfosal muy rara de encontrar, su localidad tipo se encuentra en Vila Apacheta, Bolivia, existen muy pocos yacimientos a nivel mundial donde se ha podido encontrar, uno de estos es San José, así haber encontrado en este estudio se puede considerar muy interesante ya que nos aporta más datos de interés sobre esta fase mineral. El tamaño de cristales no supera las 25 µm, se ha estudiado gracias a los cristales encontrados en la probeta 61.

Ferrokesterita ($\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$)

La ferrokesterita es una fase mineral encontrada a partir del SEM-EDS, esta sulfosal corresponde a la serie mineral Kësterita-Stannita y se considera una sulfosal de estaño, su fórmula estructural corresponde a $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$ el tamaño de cristales no supera las 50 μm , se ha estudiado a partir de los cristales encontrados en la probeta 84. Se considera de especial interés su estudio para lograr tener datos i poder continuar con el estudio hasta lograr una definición correcta de la fase mineral.

Sulfosales de Plata. Serie de la Gustavita – Lyllianita

Se han podido realizar 2 análisis con microsonda EMPA de cristales de la serie mineral Gustavita – Lyllianita, en concreto de las fases minerales andorita y terrywallaceita. Sus respectivas formulas estructurales son $(\text{AgPbSb}_3\text{S}_6)$ y $(\text{AgPb}(\text{Sb}, \text{Bi})_3\text{S}_6)$.

Andorita ($\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$)

Según el artículo que propuso la IMA con motivo de una revisión de los grupos minerales de las sulfosales y los sulfuros (Moëlo et al., 2008), las andoritas están diferenciadas por dos especies distintas Andoritas IV y VI. Estos dos minerales tienen una simetría distinta, con estructuras químicas muy cercana pero con algunas diferencias, sin solución sólida y con frecuencia con un crecimiento epitáctico cercano (Moëlo et al., 1984, 1989). Así corresponden a dos especies homeotípicas, con superestructuras distintas (4c y 6c, respectivamente) y no a dos formas politípicas de la misma especie. En el estudio de Sawada et al. (1987) se resolvió la verdadera estructura cristalina (6c) de la andorita VI o $(\text{AgPbSb}_3\text{S}_6)$. También llamada Senandorita, Moëlo et al. (1984).

En la Tabla 11 podemos ver los datos realizados con el microanálisis mediante EMPA y el cálculo posterior de la fórmula estructural de una andorita de tipo VI $(\text{AgPbSb}_3\text{S}_6)$. A parte de estas dos fases minerales puntualiza con la Nakaseita clasificándola como una variedad de andorita VI.

Nakaseite: una variedad de andorita VI

La Nakaseita, definida por Ito & Muraoka (1960) como una fase mineral rica en Cu derivado de la andorita con una superestructura de $(c \times 24)$, fue considerado por Fleischer (1960) como una variedad politípica de la andorita (andorita IV). Posterior gracias a un estudio detallado de minerales de la serie andorita-fizélyita (Moëlo et al., 1989) confirmó que la nakaseita es una andorita con aproximadamente un 1% de Cu en su estructura. Una aproximación de la fórmula estructural sería $(\text{Ag}_{0.93}\text{Cu}_{0.13})_{\Sigma=1.06}\text{Pb}_{0.88}\text{Sb}_{3.06}\text{S}_6$. (Moëlo et al., 2008).

En la Figura 13 se adjunta una fotografía de la microscopia electrónica donde se puede observar una sulfosal con su espectro que probablemente pueda ser considerada nakaseita, el tamaño de los cristales es de 50 μm aproximadamente.

Terrywallaceita ($\text{AgPb}(\text{Sb}, \text{Bi})_3\text{S}_6$)

La Terrywallaceite no se menciona en el artículo que propuso la IMA con motivo de una revisión de las sulfosales (Moëlo et al., 2008), pero la Gustavite $(\text{AgPbBi}_3\text{S}_6)$ una fase mineral isoestructural a la terrywallaceita sí que se incluye. Esta sirve para poder analizar

el grupo de las schirmeritas ya que está considerado como una sulfosal limbo (Moëlo et al., 2008), ya que aún no se conoce una buena definición de su fórmula estructural.

En el caso de la schirmerita de tipo 2, la reexaminación a partir del depósito tipo (Karup-Møller, 1977) demostró que se trata de un crecimiento desordenado en diferentes proporciones de una mezcla entre las composiciones de la gustavita ($\text{AgPbBi}_3\text{S}_6$) y la heyrovskýite (rica en Ag, Bi), a causa de esta mezcla de proporciones entre dos fases minerales no se pudo validar como tal. (Moëlo et al., 2008).

A partir de todos estos ejemplos podemos considerar la importancia de poder continuar estudiando fórmulas estructurales de estas fases minerales tan poco comunes.

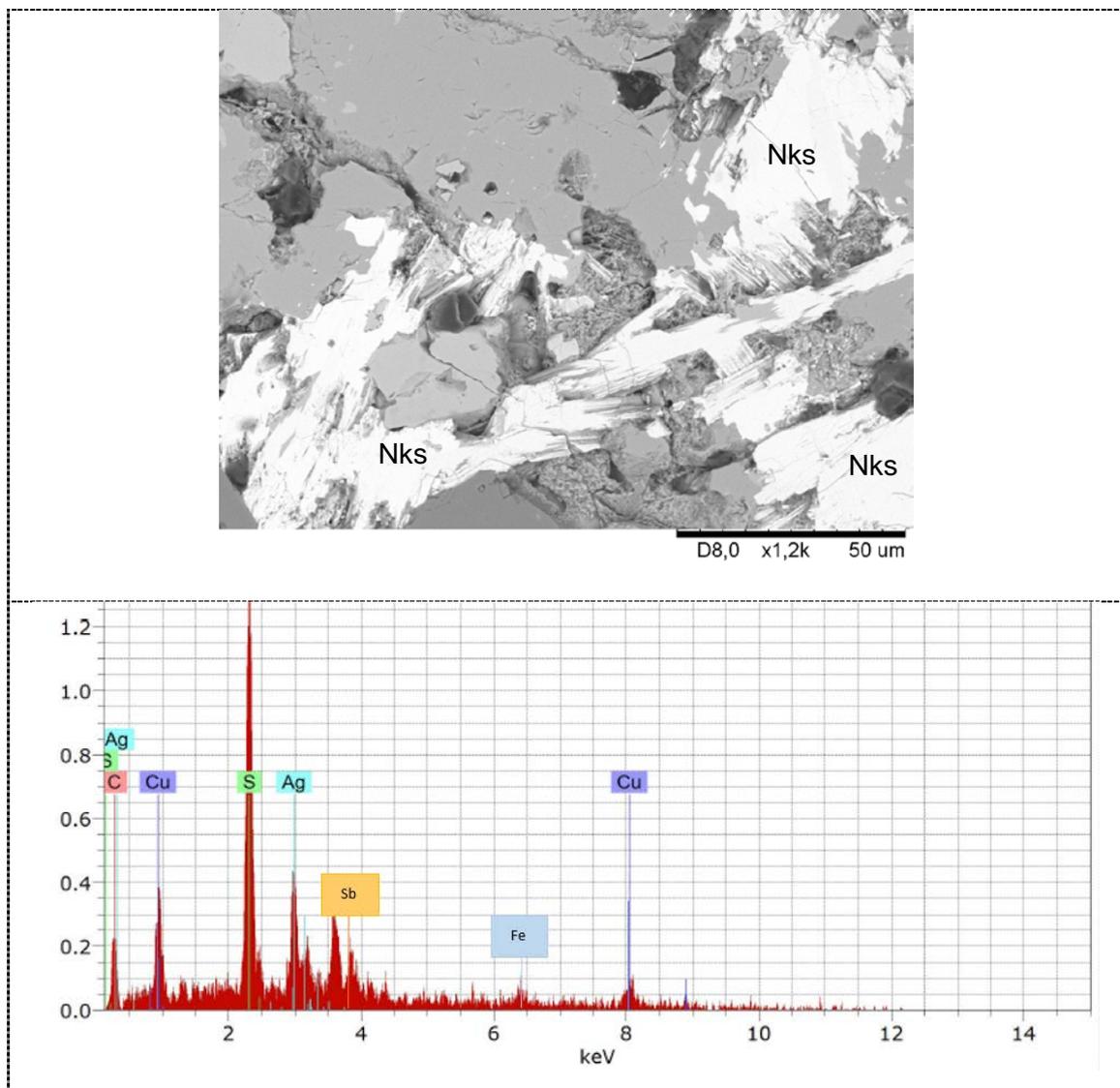


Figura 13. Fotografía y espectro del análisis de los cristales de Nakaseita.

En la Tabla 11 se puede observar el resumen de las formulas estructurales calculadas de la andorita y la terrywallaceita.

Tabla 11. Resumen de los análisis a partir de los microanálisis con microsonda EMPA y del cálculo de las formulas estructurales.

	Terrywallacita	Andorita
	17-09	17-10
	% peso	
S	21.22	19.36
Ti	0.00	0.01
Fe	4.94	1.89
Cu	0.79	0.48
Zn	0.03	0.05
As	0.06	0.14
Se	0.55	0.12
Ag	11.06	3.81
Cd	0.13	0.00
In	0.00	0.00
Sn	0.29	0.17
Sb	31.76	39.56
Ca	0.00	0.00
Pb	16.25	31.37
Bi	13.68	3.16
Total	100.75	100.12
apfu		
S	5.934	5.984
Fe	0.793	0.335
Cu	0.111	0.075
Zn	0.003	0.007
As	0.007	0.019
Se	0.066	0.016
Ag	0.920	0.350
Cd	0.010	0.000
In	0.000	0.000
Sn	0.022	0.014
Sb	2.340	3.221
Ti	0.000	0.001
Ca	0.000	0.000
Pb	0.703	1.501
Bi	0.587	0.150

Acantita (AgS)

La acantita es una fase mineral encontrada a partir del SEM-EDS, esta sulfosal corresponde a la serie mineral del mismo nombre y se clasifica como sulfosal de plata ya que su fórmula estructural corresponde a Ag_2S , el tamaño de cristales no supera las 30 μm , se ha estudiado gracias a los cristales encontrados en la probeta 16.

Serie Tetrahedrita-Tennantita

Se han realizado 4 análisis con microsonda EMPA de cristales de la serie mineral Tetrahedrite-Tennantite, en concreto de las fases minerales tetrahedrita y freibergite. Sus respectivas formulas estructurales son $(\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13})$ y $((\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Fe})_{12}(\text{Sb}, \text{As})_{4\text{S}13})$.

Serie isotópica de la Tetrahedrita

Entre todas las sulfosales, esta es la serie isotópica más compleja, Debido a la gran multiplicidad de sustituciones. Des de principios del siglo XX que se han realizado numerosos estudios sobre la estructura cristalina de esta serie.

La fórmula general simplificada es $\text{A}_6(\text{B}, \text{C})_6\text{X}_4\text{Y}_{12}\text{Z}$, donde A es Cu o Ag en coordinación triangular, B es Cu o Ag en coordinación tetraédrica, C es generalmente un metal divalente (típicamente Fe o Zn, pero también Hg, Mn, Cd ...) en la misma coordinación tetraédrica, X es Sb, As, Bi o Te en coordinación piramidal trigonal, Y es S o Se en coordinación tetraédrica, y finalmente Z es S o Se en una especial coordinación octaédrica (Moëlo et al., 2008).

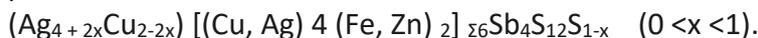
Hay siete fases minerales bien definidas, pero varios resultados de distintas analíticas como el microanálisis EMPA, estudios experimentales, espectroscopia de Mössbauer, radiografía, indican que la química cristalina de esta serie es muy compleja. Como consecuencia, los límites entre fases minerales siguen siendo cuestionables, por ejemplo en los casos de la Freibergite, la goldfielita o la tetrahedrita. Esto significa que la continúa investigación y análisis a partir de cristales de fases minerales correspondientes a esta serie es de gran importancia. (Moëlo et al., 2008)

Discusión sobre la fase mineral Freibergita

Todavía se discute el estado de la freibergita como fase mineral válida.

La sustitución Ag-Cu conlleva a una serie de cuestiones aún sin resolver, llegando a considerar si fuera necesario distintas fases minerales de Freibergita.

Por el momento, la fórmula estructural de esta tendencia de freibergita podría presentarse como:



En definitiva la cuestión aún necesita más contribución de datos y estudio de la posible fase mineral. (Moëlo et al., 2008)

Tetrahedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$)

Renombrado en 1845 por Wilhelm Karl von Haidinger debido a la forma tetraédrica común de sus cristales.

Originalmente llamado argentum debido al contenido en plata de algunos ejemplos (en la analítica presentada en la Tabla 12, se puede apreciar el contenido en Ag del cristal analizado con EMPA), se debe tener en cuenta que también se puede dar el caso de que el contenido en plata no sea especialmente dominante.

Freibergita (Ag, Cu, Fe)₁₂(Sb, As)₄S₁₃)

El nombre de Freibergite es en honor al distrito de Sajonia, Freiberg, ya que es la localidad tipo. Es necesario remarcar que el estado exacto y la definición de la freibergita como hemos remarcado en párrafos anteriores todavía está en discusión la validez de esta fase, Moëlo et al. (2008). En la Tabla 12 se presentan los análisis y cálculo de fórmulas estructurales de los ejemplos que hemos analizado. Las 3 primeras columnas corresponden a las analíticas de los cristales correspondientes a la fase mineral Freibergita y la última columna al análisis correspondiente a la fase mineral Tetrahedrita.

Tabla 2. Análisis a partir de los microanálisis con microsonda EMPA y del cálculo de las formulas estructurales.

% peso	Freibergita	Freibergita	Freibergita	Tetrahedrita
	17-12	17-13	17-15	17-23
S	22.72	23.05	22.49	22.34
Ti	0.00	0.00	0.00	0.01
Fe	4.70	4.74	3.59	4.88
Cu	27.87	27.84	28.06	27.81
Zn	1.84	1.69	3.28	2.00
As	0.21	0.18	0.05	0.34
Se	0.00	0.00	0.04	0.06
Ag	14.28	14.71	13.72	13.90
Cd	0.02	0.09	0.01	0.00
In	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.02	0.08	0.11	0.08
Sb	28.11	27.55	28.84	27.80
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.27	0.21	0.22	0.29
Total	100.04	100.15	100.42	99.51
apfu				
S	12.500	12.500	12.491	12.986
Fe	1.485	1.476	1.145	1.629
Cu	7.738	7.619	7.865	8.158
Zn	0.496	0.449	0.893	0.570
As	0.049	0.042	0.013	0.084
Se	0.000	0.000	0.009	0.014
Ag	2.336	2.372	2.265	2.402
Cd	0.004	0.014	0.002	0.001
In	0.000	0.000	0.000	0.000
Sn	0.002	0.012	0.017	0.012
Sb	4.074	3.935	4.219	4.257
Ti	0.000	0.001	0.000	0.004
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.023	0.017	0.019	0.026

Sulfosales de Cadmio

Greenockita (CdS)

La greenockita es una fase mineral encontrada a partir del SEM-EDS, esta sulfosal corresponde a la serie mineral de la Würtzita, su fórmula estructural corresponde a CdS. Se encuentra de forma abundante en la probeta 27, el tamaño de cristales no supera las 50 μm .

Sulfosales con Indio

El suministro sostenible de Indio es fundamental para la industria electrónica mundial, la medicina, en la generación de energía entre otras industrias.(Cook et al., 2011). Des del año 2010 es considerado por UE como metal estratégico.

En la industria electrónica se utiliza el óxido de In i Sn (ITO) como recubrimiento de los electrodos no visibles en las pantallas de cristal líquido (LCD), de plasma y en las pantallas táctiles, ya que es un conductor ópticamente transparente. El Ge mezclado con In se utiliza para fabricar transistores y compuestos eléctricos como rectificadores y fotoconductores. Los compuestos de Indio se utilizan en la fabricación de LED y de diodos de laser (LD).

En medicina es utilizado la aleación formada por In (24%) y Ga (76%) utilizado como amalgama dental. Los rayos gamma emitidos por el In-111 se utilizan en la detección y valoración de tumores neuroendocrinos en combinación con el PET, con F-18. El F-18 es un radiofármaco usado en la obtención de imágenes médicas por emisión de positrones.

Para la generación de energía el Indio se utiliza en las barras de control de las centrales nucleares para la absorción de neutrones. El seleniuro de Ga, In y Cu (CIGS) es un semiconductor utilizado en la fabricación de la capa fina conductora de las células solares delgadas y flexibles.

La producción mundial anual de este metal no es de más de 570 t aproximadamente. Generalmente su producción es en forma de subproducto de la minería de metales básicos, mayoritariamente se encuentra en forma de solución sólida dentro de la esfalerita.

El Indio se considera un material relativamente escaso pero la abundancia de este es mayor que la de la plata y la tecnología para el reciclado de este se está expandiendo rápidamente.

Las fuerzas del mercado también han llevado a una reciente intensificación de la evaluación de los recursos existentes en varias partes del mundo, y una actividad creciente de las exploraciones y prospecciones a nivel global. Este aumento del interés en el Indio ha subrayado la necesidad de una mejor comprensión de la distribución mineralógica del indio en diferentes tipos de fases minerales (Cook et al., 2011).

A diferencia de otros elementos de transición, hay pocos minerales de Indio conocidos, hoy en día podemos contar con 14 fases minerales presentes en la naturaleza, que en el caso de las sulfosales se ve reducido a 8, en la Tabla 13 se clasifican.

Tabla 3 Clasificación de la mineralogía del Indio.

Fase mineral	Fórmula estructural	Clasificación / Serie mineral
Indio nativo	In	Elemento nativo
Indita	FeIn ₂ S ₄	Linnaeita
Cadmoindita	CdIn ₂ S ₄	Linnaeita
Roquesita	CuInS ₂	Calcopirita
Laforêtita	AgInS ₂	Calcopirita
Sakuraiita	(Cu,Zn,Fe,In,Sn) ₄ S ₄	Estannita
Petrukita	(Cu,Fe,Zn) ₂ (Sn,In) ₂ S ₄	Enargita-Estannita
Abramovite	Pb ₂ SnInBiS ₇	Cylindrite
Ishiharaite	(Cu,Ga,Fe,In,Zn)S	Esfalerita
Yanomamita	(InAsO ₄)·2(H ₂ O)].	<u>Scorodite-Yanomamite</u>
Damiaoita	PtIn ₂	Mineral de platino
Yixunita	Pt ₃ In	Mineral de platino
Dzhalindita	In(OH) ₃	
Znamenskyita	Pb ₄ In ₂ Bi ₄ S ₁₃	

La Dzhalindita y la Znamenskyita son dos fases minerales aprobadas por la IMA, no se encuentran clasificadas dentro de ninguna serie mineral. Sus localidades tipo se encuentran al este de Rusia, en concreto en el depósito de estaño, Dzhalinda como indica el nombre de la Dzhalindita, en el caso de la Znamenskyita en las islas Kuril.

La roquesita es la fase mineral predominante de Indio en las asociaciones de sulfuro, seguido de la sakuraiita (Benzaazoua et al., 2003; Cook et al., 2011).

En este estudio hemos detectado a partir del microanálisis con microsonda EMPA de 4 cristales, una posible fase mineral con un alto contenido en Indio. A partir del cálculo de la fórmula estructural de estos análisis, teniendo en cuenta las fórmulas estructurales teóricas de la petrukita i la sakuraiita (dos fases minerales con altos contenidos en Indio) se ha comprobado que los cristales analizados corresponden a una fase mineral entre estas dos, sus respectivas fórmulas estructurales son ((Cu,Ag)₂(Fe,Zn) (Sn,In) S₄) y ((Cu,Zn,Fe)₃(In,Sn) S₄). A continuación se presentan los resultados, probablemente la fase mineral que se ha analizado es Roquesita (CuInS₂) (Figura 14), en el Anexo 10 se encuentran las tablas con los % en peso de cada elemento que la compone.

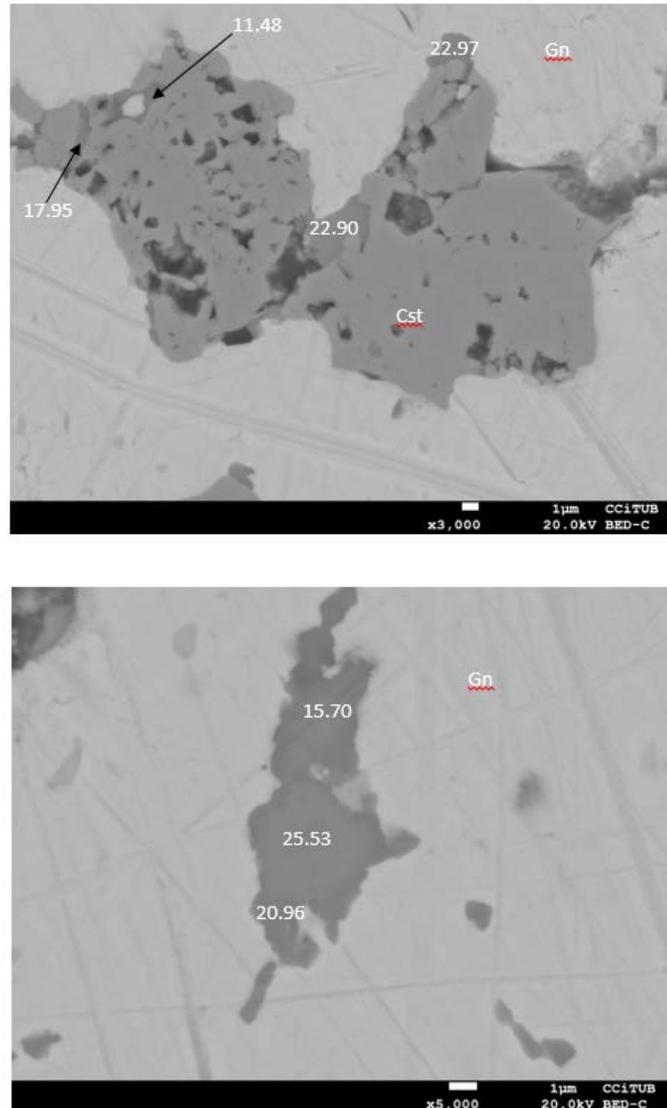


Figura 14. Imágenes donde se indica el % en peso del indio de distintas fases minerales del yacimiento de San José.

Petrukita-Sakuraiita

Petrukita $((\text{Cu}, \text{Ag})_2(\text{Fe}, \text{Zn})(\text{Sn}, \text{In})\text{S}_4)$

El nombre de petrukita fue elegido en honor al mineralogista William Petruk, que indicó la posibilidad de la existencia de esta fase mineral en el estudio del yacimiento de Mount Pleasant, Canadá. Esta fase mineral se considera del sistema ortorrómbico que pertenece a la serie mineral Enargita-Estannita. La Petrukita se encuentra en muy pocos depósitos por esta razón es de especial interés poder-la detectar. (Kato, 1965; Cook et al., 2011).

Sakuraiita $((\text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe})_3(\text{In}, \text{Sn})\text{S}_4)$

El nombre de sakuraiita fue elegido por Akira Kato en 1965 en honor al Dr. Kin-Ichi Sakurai. Está clasificada en la misma serie de sulfosales de la Enargita-Estannita, pero existen una serie de dudas sobre la química cristalina de esta fase. En un principio se clasificó dentro del sistema tetragonal, pero en estudios más recientes se clasificó dentro del sistema cúbico, a parte del sistema cristalino también se discute su fórmula

estructural Shimizu et al. (1986) considere el mineral como [(Cu, Zn, Fe) 3 (In, Sn) S4] con CuZnFe o ZnCuFe e InSn, Kissin y Owens (1986) sostienen que la Fórmula es (Cu, Zn, Fe, In, Sn) S (Cook et al., 2011).

En la Tabla 14 se presentan los análisis y cálculo de fórmulas estructurales de los ejemplos analizados a partir de las fórmulas estructurales de la Petrukita y la Sakuraiita.

Tabla 4. Resumen de los análisis a partir de los microanálisis con microsonda EMPA y del cálculo de las fórmulas estructurales.

% peso	Petrukita / Sakuraiita	
	29-2	29-5
S	13.23	7.58
Ti	0.02	0.00
Fe	0.15	0.10
Cu	12.81	6.97
Zn	1.32	0.64
Se	0.03	0.02
Ag	0.50	0.42
Cd	0.32	0.27
In	24.42	16.93
Sn	19.06	2.68
Sb	0.00	0.00
Ca	0.08	0.02
Total	71.93	35.63
apfu		
S	3.996	3.996
Fe	0.025	0.030
Cu	1.953	1.854
Zn	0.195	0.165
As	0.000	0.000
Se	0.004	0.004
Ag	0.045	0.065
Cd	0.028	0.041
In	2.060	2.493
Sn	1.556	0.382
Sb	0.000	0.000
Ti	0.004	0.000
Ca	0.019	0.009

En conclusión se necesita contribuir en la investigación de estos compuestos, ya que se considera de gran interés continuar el estudio de esta serie mineral para contribuir a obtener más datos sobre las respectivas fórmulas estructurales como investigar depósitos y distribución mineralógica del Indio, ya que el Indio es un elemento estratégico que garantiza el desarrollo tecnológico.

Resumen de las formulas estructurales de las sulfosales analizadas

Finalmente se presenta en la Tabla 15 la recopilación de todas las formulas estructurales de las diferentes sulfosales detectadas por la microsonda.

Tabla 5. Resumen de las formulas estructurales de los cristales de sulfosales analizados.

Serie mineral	Fase mineral	Formula
Kësterita-Estannita	Estannita	$Cu_{2.073}Fe_{1.004}Sn_{1.009}S_{3.993}$
Kësterita-Estannita	Estannita	$Cu_{2.086}Fe_{0.633}Sn_{1.037}S_{3.996}$
Kësterita-Estannita	Estannita	$Cu_{2.028}Fe_{0.633}Sn_{0.969}S_{3.999}$
Kësterita-Estannita	Estannita	$Cu_{1.711}Fe_{0.897}Sn_{0.819}S_{3.998}$
Sartorita	Twinnita	$Pb_{5.644}Sb_{4.209}S_{11}$
Sartorita	Twinnita	$Pb_{5.667}Sb_{4.310}S_{10.999}$
Sartorita	Twinnita	$Pb_{5.753}Sb_{4.294}S_{10.995}$
Sartorita	Twinnita	$Pb_{5.744}Sb_{4.180}S_{10.985}$
Boulangerita	Boulangerita	$Pb_{0.994}Sb_{2.306}As_{0.010}S_{3.980}$
Boulangerita	Boulangerita	$Pb_{0.958}Sb_{2.082}As_{0.013}S_{3.991}$
Boulangerita	Boulangerita	$Pb_{1.049}Sb_{2.321}As_{0.003}S_{3.988}$
Boulangerita	Boulangerita	$Pb_{1.021}Sb_{2.150}As_{0.006}S_{3.987}$
cilindrita	Cilindrita	$FePb_{7.956}Sn_{2.531}Sb_{2.330}S_{15.991}$
cilindrita	Franckeita	$Pb_{6.743}Sn_{2.210}Fe_{0.922}Sb_{2.098}S_{14}$
cilindrita	Franckeita	$Pb_{6.767}Sn_{2.157}Fe_{0.878}Sb_{2.077}S_{14}$
cilindrita	Franckeita	$Pb_{6.776}Sn_{2.358}Fe_{0.930}Sb_{2.157}S_{13.992}$
Gustavita-Lyllianita	Terrywallaceita	$Ag_{0.920}Pb_{0.703}Sb_{2.340}Bi_{0.587}S_{5.934}$
Gustavita-Lyllianita	Andorita	$Cu_{1.711}Fe_{0.897}Sn_{0.819}S_{3.998}$
Tetrahedrita-Tennantita	Freibergita	$Ag_{2.336}Cu_{7.738}Fe_{1.485}Sb_{4.074}As_{0.049}S_{12.500}$
Tetrahedrita-Tennantita	Freibergita	$Ag_{2.372}Cu_{7.619}Fe_{1.476}Sb_{3.935}As_{0.042}S_{12.500}$
Tetrahedrita-Tennantita	Freibergita	$Ag_{2.265}Cu_{7.865}Fe_{1.145}Sb_{4.219}As_{0.013}S_{12.491}$
Tetrahedrita-Tennantita	Tetrahedrita	$Cu_{8.158}Sb_{4.257}S_{12.986}$
Kësterita-Estannita	Petrukita / Sakuraiita	$Cu_{1.953}Zn_{0.195}Fe_{0.025}In_{2.060}Sn_{1.556}S_{3.996}$
Kësterita-Estannita	Petrukita / Sakuraiita	$Cu_{1.854}Zn_{0.165}Fe_{0.030}In_{2.493}Sn_{0.382}S_{3.996}$

Finalmente también se han estudiado las formulas estructurales de la Casiterita (SnO_2). Ya que es una mena importante de estaño, y puede ir asociada a elementos con interés de tipo estratégico, como por ejemplo el Indio el Tántalo o el Niobio.

Casiterita (SnO_2)

Los cristales de casiterita estudiados a partir del SEM-EDS tienen un tamaño entre 100 μm y pocos milímetros en los ejemplos más grandes, en el caso de las diseminaciones de cristales de casiterita el tamaño suele ser más pequeño aproximadamente unos 10 μm . El número de cristales de casiterita que se midieron fue 25, en la Tabla 16 se presenta un resumen de estas mediciones.

En el caso del Niobio y el Tántalo no se analizaron ya que a partir de estudios anteriores se confirmó que el % en peso de estos elementos es muy bajo y casi inexistente.

En algunas de las mediciones se ha podido observar que el Indio representa el 1% en peso de la composición de la Casiterita (Anexo 6).

Tabla 16. Resumen de la composición de la casiterita del yacimiento de San José partir de los microanálisis con microsonda EMPA y del cálculo de las formulas estructurales.

% peso	17-20	17-27	17-28	46-26	46-27
SnO ₂	96.71	95.41	96.38	95.26	94.55
FeO	0.21	0.37	0.58	1.62	0.92
CuO	0.03	0.00	0.00	0.07	0.13
ZnO	0.04	0.02	0.02	0.05	0.00
In ₂ O ₃	0.12	0.02	0.04	0.04	0.01
PbO	0.00	0.06	0.00	0.12	0.00
CaO	0.43	0.44	0.47	0.44	0.43
Total	97.54	96.33	97.49	97.61	96.04

7.3. Minerales accesorios

Rutilo (TiO₂) y Zircon (ZrSiO₄)

Los cristales de rutilo estudiados tienen un tamaño entre 50 y 100 μm y los cristales estudiados de zircon se encuentran formando diseminaciones de aproximadamente 20 μm.

Fosfatos

Monacita (LaPO₄)

La monacita es un fosfato de tierras raras, en los cristales estudiados y analizados a partir de SEM-EDS hemos encontrado sobretodo monacitas con La, y un ejemplo en la probeta SJ-16 de monacita con Y, los cristales estudiados de monacita se encuentran mayoritariamente formando diseminaciones de aproximadamente 20 μm, pero también se han encontrado algunos ejemplos de tamaño mayor como en la probeta SJ-16 de aproximadamente unos 200 μm.

Plumbogumita (PbAl₃(PO₄)(PO₃OH)(OH)₆)

La plumbogumita puede formar dos series minerales uno con la Philipsbornite y otro con la Hinsdalite, respectivamente forma; PbAl₃(AsO₄)₂(OH)₅ · H₂O / PbAl₃(PO₄)(PO₃OH)(OH)₆ y PbAl₃(PO₄)(SO₄)(OH)₆ / PbAl₃(PO₄)(PO₃OH)(OH)₆, este último forma parte del supergrupo de las alunitas. Los cristales estudiados de plumbogumita se encuentran mayoritariamente formando diseminaciones de aproximadamente 30 μm, en algunos casos llega a formar cristales de hasta 50 μm.

En la Figura 15, se puede observar una zona de alteración, con presente diseminación de plumbogumita.

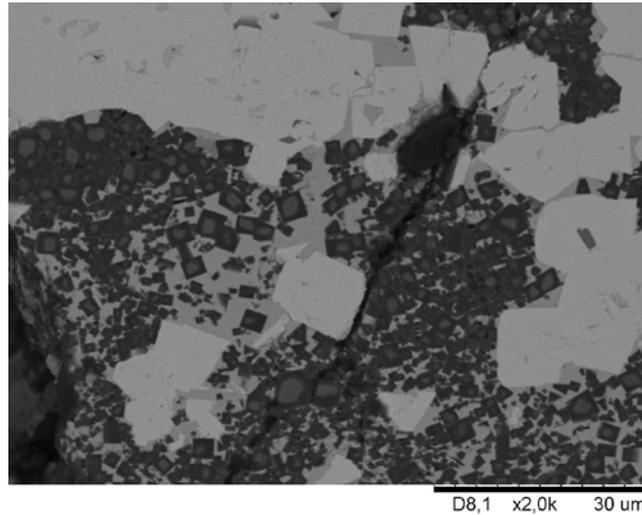


Figura 15. Zona de alteración, con presente diseminación de plumbogumita.

Sulfatos

Alunita $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$

Los cristales estudiados de alunita se encuentran mayoritariamente formando diseminaciones de hasta $30\ \mu m$, pero también se han encontrado algunos ejemplos de tamaño mayor como en la probeta SJ-25 de 6mm.

7.4. Isotopos de azufre

El análisis isotópico muestra valores de $\delta^{34}S$ en los sulfuros entre -5.6 y -1.5 ‰ (Figura 16).

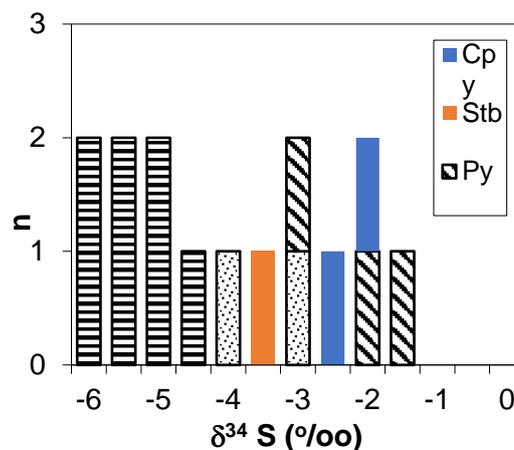


Figura 16. Histograma de los datos isotópicos analizados.

8. Discusión

8.1. Secuencia paragenética

A partir de los estudios realizados, se ha deducido la secuencia paragenética general del yacimiento de San José, con base en la identificación de texturas que proporcionan criterios cronológicos (relativos), o de sucesión temporal, como:

- Reemplazamiento y alteración.
- Sobrecrecimiento de distintos minerales.
- Texturas relictas.
- Relaciones de corte (vetas).
- Crecimiento de cristales en cavidades y espacios abiertos (vetas, porosidad, espacios intersticiales).
- Desarrollo de cristales idiomórficos.
- Zonación de los cristales.
- Bordes de grano de equilibrio (texturas granulares-poligonales).
- Intercrecimiento entre minerales.

La secuencia paragenética deducida de las asociaciones minerales de San José sugiere un evento hidrotermal con diferentes pulsos sobreimpuestos. Este evento probablemente está ligado a una evolución de un sistema magmático donde la precipitación de estaño se dio en forma de casiterita. Posteriormente un evento hidrotermal tardío formó el sistema de vetas de San José. Dichas vetas están conformadas por galena, esfalerita y pirita, además de una cantidad importante de sulfosales de plata, de plomo, antimonio y estaño. La mineralización más abundante observada en todas las muestras analizadas es de sulfosales de plomo y antimonio y minerales del grupo de la estannita.

Todas las fases encontradas durante este estudio, se encuentran descritas en la tabla de la secuencia paragenética (Figura 17).

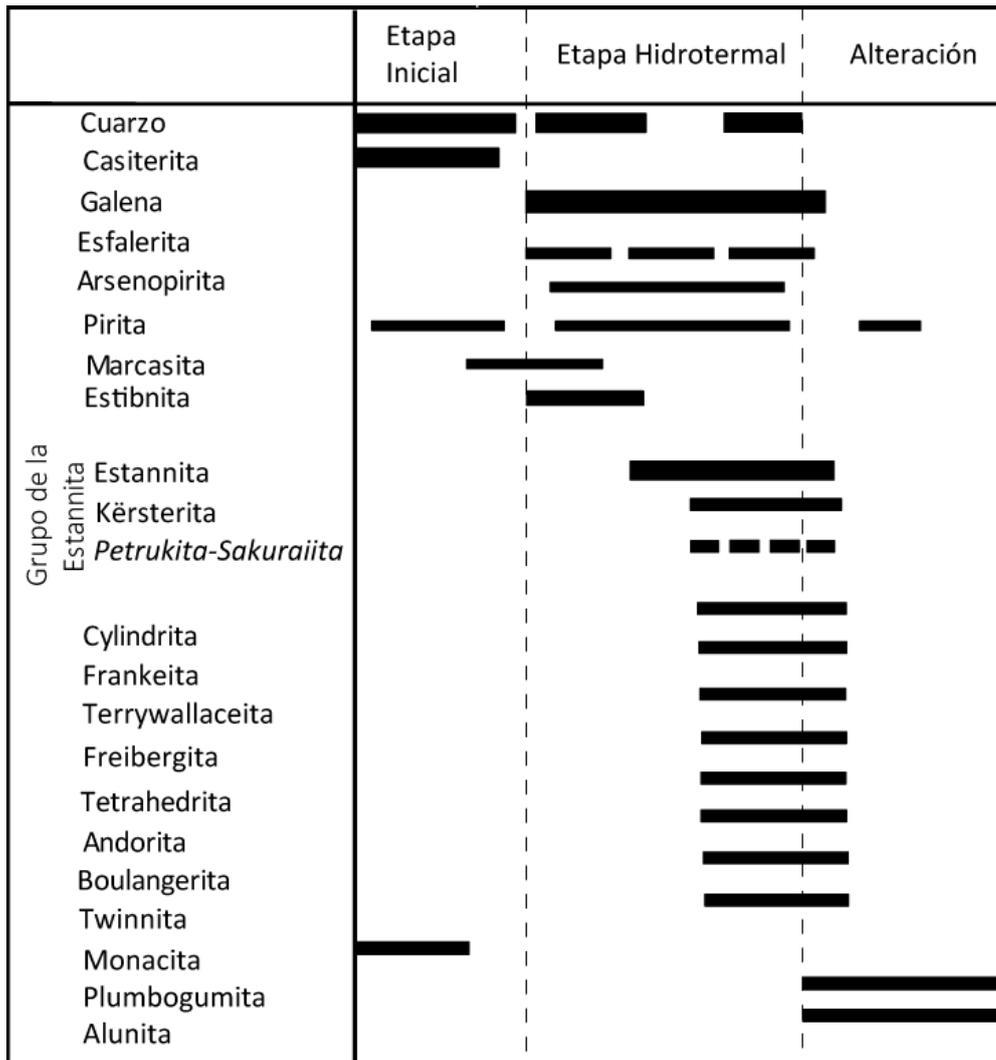


Figura 17. Secuencia paragenética.

8.2. Origen del azufre

Los valores presentados en la Figura 16 nos ayudan a saber de qué origen es el azufre del fluido hidrotermal que formó la mineralización del yacimiento. La composición isotópica del azufre es distinta para los distintos tipos de yacimientos (Figura 18). En el presente estudio los valores negativos de los isótopos de azufre, entre el -5.6 y -1.1‰, estos valores revelan valores con una componente magmática importante donde además ha habido interacción con otros fluidos residentes en la corteza, lo cual es común en ambiente hidrotermal.

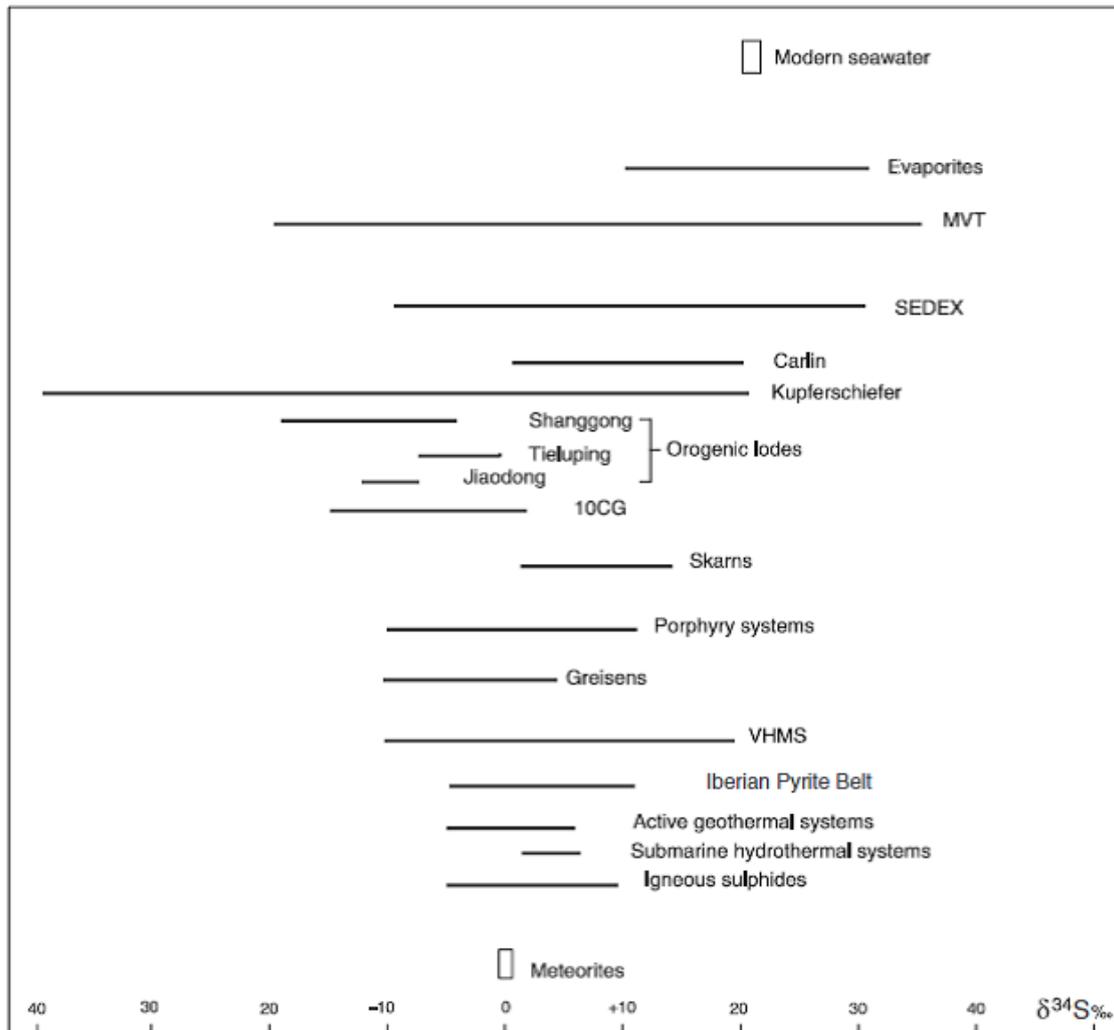


Figura 3 Representación de la composición isotópica en sulfuros de diferentes tipos de depósitos (Pirajno, 2009).

8.3. Menas del yacimiento San José

Finalmente a partir del trabajo de campo y todas las técnicas analíticas realizadas, como el respaldo de la literatura consultada, podemos definir las diferentes fases minerales como menas minerales del yacimiento.

En el caso de los minerales de alteración se tienen en cuenta ya que contienen elementos de especial interés que dependiendo de las cantidades en las que se encontrasen podrían llegar a considerarse su explotación y procesamiento.

9. Conclusiones

Teniendo en cuenta que Bolivia, es un país mineralógicamente muy rico y por supuesto el yacimiento de San José no es ninguna excepción, sino como se ha comprobado en este trabajo un referente mundial a nivel mineralógico, crea un gran contraste en comparación con las técnicas utilizadas tanto a nivel de extracción totalmente empírico, y de nivel artesanal, como en el caso del procesamiento mineral casi inexistente. Por consecuencia su rendimiento para extraer las menas minerales tiene una rentabilidad económica muy baja, con el objetivo de solucionar esta realidad es necesario un soporte técnico directo y claro hasta llegar a conseguir un incremento de la sostenibilidad en todo el conjunto de fases mineras, tanto la extracción del mineral como en su posterior procesamiento.

Actualmente en la cooperativa la Salvadora se extrae estaño, plata, plomo y zinc. Con los resultados del estudio mineralógico a detalle que nos indican una gran cantidad de series mineralógicas, en el caso de este estudio de las series minerales que integran los grupos de sulfuros y sulfosales, ha servido para confirmar una gran mineralización muy rica en diferentes elementos de interés económico a nivel mundial, tanto en el caso del alto contenido en plata y estaño de muchas de las sulfosales encontradas como también en el caso del aluminio del grupo de las alunitas englobadas en las zonas de alteración o el contenido en tierras raras de los cristales de monacita encontrados. Remarcando de manera muy clara, la evidencia más importante de revalorización económica del yacimiento, ya que en distintas fases minerales encontradas se han cuantificado valores importantes de Indio, como en el caso de las esfaleritas o estannitas, valores de hasta un 3% en peso, pero el hallazgo sin duda más remarcable es el encuentro con una sulfosal con valores muy elevados de Indio hasta el 24 % en peso. Esta sulfosal como se ha descrito anteriormente en los resultados se encuentra entre medio de dos sulfosales la Petrukita y la Sakuraiita, esta última es una de las sulfosales de Indio con un tanto por ciento más elevado. Finalmente ya que nunca antes se habían definido en la zona del yacimiento fases minerales con un elevado tanto por ciento en peso de este elemento se puede concluir que este trabajo puede llegar a servir para potenciar y revalorizar tanto las reservas minerales como la producción actual de la mina.

Finalmente queremos insistir en la gran riqueza mineral de Bolivia, teniendo en cuenta que a lo largo de la historia Bolivia nunca se ha visto compensada por la explotación a nivel global de sus propios recursos minerales, así queremos remarcar la gran necesidad de estudiar y potenciar la tecnificación, la responsabilidad y la sostenibilidad que se necesita en todas las explotaciones mineras y remarcar el valor de la cooperación interuniversitaria, que en este caso ha servido para poder realizar este trabajo y contribuir tanto a nivel científico como económico para la posible y necesaria revalorización del yacimiento de San José.

Por último queremos dejar clara la voluntad de realizar futuros proyectos con el objetivo de continuar contribuyendo en la mejora continua de esta explotación con el objetivo de crear una actividad minera sostenible y rigurosamente responsable.

Referencias

- Arce-Burgoa O., Goldfarb R. J., 2009. Metalogenia de Bolivia. Society of Economic Geologists, 79, EE.UU.
- Ahfeld, F.; Schneider-Scherbina, A. 1964. Los yacimientos minerales y de hidrocarburos de Bolivia. Ministerio de minas y petróleo. Departamento Nacional de Geología. Campbell, D. F. 1942. The Oruro silver-tin district, Bolivia. *Economic Geology*, 37(2), 87-115. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.37.2.87>
- Ahfeld, F., 1972, *Geologia de Bolivia*. Los Amigos del Libro, Bolivia, La Paz.
- Benzaazoua, M., Marion, P., Pinto, A., Migeon, H., Wagner, F.E., 2003. Tin and indium mineralogy within selected samples from the Neves Corvo ore deposit (Portugal): A multidisciplinary study. *Miner. Eng.* 16, 1291–1302. doi:10.1016/j.mineng.2003.07.008
- Berlepsch, P., Armbruster, T., Makovicky, E., Hejny, C., Topa, D., Graeser, S. (2001a): The crystal structure of (001) twinned xilingolite, Pb₃Bi₂S₆, from Mittal-Hohtenn, Valais, Switzerland. *Canadian Mineralogist*, 39, 1653-1663
- Campbell, D. F. 1942. The Oruro silver-tin district, Bolivia. *Economic Geology*, 37(2), 87-115. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.37.2.87>
- Chace, F. M. 1948. Tin-silver veins of Oruro, Bolivia, Part I. *Economic Geology*, 43(5), 333-383.
- Cook, N.J., Sundblad, K., Valkama, M., Nygård, R., Ciobanu, C.L., Danyushevsky, L., 2011. Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals. *Chem. Geol.* 284, 62–73. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.02.006
- Evain, M., Petricek, V., Moëlo, Y., Maurel, C. 2006. First (3+2)-dimensional superspace approach of the structure of lévyclauidite-(Sb), a member of the cylindrite-type minerals. *Acta Cryst.*, B62, 775-789
- Fleischer, M. 1960. New mineral names. *American Mineralogist*, 45, 1314- 1315
- Galeano, E., 1970. Las Venas Abiertas de América Latina, Biografía De Eduardo Galeano. doi:10.2307/40181899
- Horton, B. K., Hampton, B. A., LaReau, B. N., & Baldellon, E. (2002). Tertiary provenance history of the northern and central Altiplano (central Andes, Bolivia): A detrital record of plateau-margin tectonics. *Journal of Sedimentary Research*, 72(5), 711-726. doi: 10.1306/020702720711
- Kato, A. 1965. Sakuraiite, a new mineral. *Chigaku Kenkyu (Earth Science Studies): Sakurai (1-5)* (in Japanese).
- Kissin, S.A.; Owens, D.A. 1986. The crystallography of sakuraiite. *The Canadian Mineralogist* 24 (4-4): 679-683.
- Karup-Møller, S. 1977. Mineralogy of some Ag–(Cu)–Pb–Bi sulphide associations. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 26, 41-68
- Keutsch, F., Brodtkorb, M.K. d, 2008a. Metalliferous paragenesis of the San José mine, Oruro, Bolivia. *J. South Am. Earth Sci.* 25, 485–491. doi:10.1016/j.jsames.2007.12.003

- Keutsch, F., Brodtkorb, M.K. de, 2008b. Metalliferous paragenesis of the San José mine, Oruro, Bolivia. *J. South Am. Earth Sci.* 25, 485–491. doi:10.1016/j.jsames.2007.12.003
- Makovicky, E. 1981. The building principles and classification of sulphosalts based on the SnS archetype. *Fortschr. Mineralogy*, 63, 45-89.
- Makovicky, E. 1976. Crystallography of cylindrite. Part I. Crystal lattices of cylindrite and incaite. *N. Jb. Miner. Abh.*, 126, 304-326
- Mlynarczyk, M., William-Jones, A., 2005. The role of collisional tectonics in the metallogeny of the Central Andean tin belt. *Earth Planet. Sci. Lett.* 240, 656–667. doi:10.1016/j.epsl.2005.09.047
- Moëlo, Y., Makovicky, E., Karup-Møller, S. 1984. New data on the minerals of the andorite series. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1984 (4), 175-182.
- Moëlo, Y., Makovicky, E., Karup-Møller, S. 1989. Sulfures complexes plombo-argentifères : minéralogie et cristalochimie de la série andorite–fizélyite, $(\text{Pb}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cd}, \text{Sn})_{3-2x} (\text{Ag}, \text{Cu})_x (\text{Sb}, \text{Bi}, \text{As})_{2+x} (\text{S}, \text{Se})_6$. *Documents du BRGM*, 167, BRGMéd., Orléans, 107 p
- Moëlo, Y., Makovicky, E., Mozgova, N.N., Jambor, J.L., Cook, N., Pring, A., Paar, W., Nickel, E.H., Graeser, S., Karup-Møller, S., Balic-Žunic, T., Mumme, W.G., Vurro, F., Topa, D., Bindi, L., Bente, K., Shimizu, M., 2008. Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt subcommittee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *Eur. J. Mineral.* 20, 7–46. doi:10.1127/0935-1221/2008/0020-1778.
- Ohmoto H., Rye, R.O. 1979. Isotopes of sulfur and carbon, en: Barnes, H.L. (ed.) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed. Willey, New York, pp 509–567.
- Pirajno, F. 2009. Hydrothermal processes and mineral systems. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. <http://doi.org/10.1007/978-1-4020-8613-7>
- Sawada, H., Kawada, I., Hellner, E., Tokonami, M. 1987. The crystal structure of senandorite (andorite VI): $\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$. *Z. Kristallogr.*, 180, 141-150.
- Shimizu, M.; Kato, A.; Shiozawa, T. 1986. Sakuraiite: chemical composition and extent of $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{In-CuSn}$ substitution. *The Canadian Mineralogist* 24 (2-4): 405-409.
- Sillitoe, R. H., Halls, C., & Grant, J. N. (1975). Porphyry tin deposits in Bolivia. *Economic Geology*, 70(5), 913–927. <http://doi.org/10.2113/gsecongeo.70.5.913>
- Srikrishnan, T. & Nowacki, W. (1974): A redetermination of the crystal structure of cosalite, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$. *Z. Kristallographie.*, 140, 114- 136
- Sugaki A., Ueno H., Shimada N., Kitakaze A., Hayashi K., Shima H., Sanjines O., Saavedra A., (1981), Geological Study on Polymetallic Hydrothermal Deposits in the Oruro District, Bolivia. *Sci Rept Tohoku Univ* 3:1-52
- Turneure, F.S. 1960. A comparative study of major ore deposits of major ore deposits of Central Bolivia Part II, 55, 574–606.
- Vargas, E. 1970. Estudio geológico del área Llagua (Hoja Geológica no. 6238). Servicio Geológico de Bolivia, Boletín, 12, 52.

Páginas web consultadas

.Athena. Bases de datos mineralógicos on-line. Disponible en:

<http://athena.unige.ch/athena/mineral/mineral.html>

EDUCA. Información de Bolivia y Oruro. Disponible en:

<http://www.educa.com.bo>

.INE. Datos estadísticos sobre Bolivia. [En línea]. Disponible en:

<http://www.ine.gob.bo>

.Mindat. Bases de datos mineralógicos on-line. Página web sobre mineralogía. Disponible en:

<https://www.mindat.org/>

.USGS. Base de datos geológicos.

<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>

.Webmineral. Bases de datos mineralógicos on-line. Disponible en:

<http://www.webmineral.com/>

ANEXO 1: Relación de las muestras tomados en el yacimiento

Muestra	Descripción	Tipo de Análisis				
		Probeta	DRX	EDS- WDS	Isotopos	EMPA
Superficie						
SJ-1	Complejo/Sulfuros machacado(1 fina 1gruesa)					
SJ-2	Complejo/Sulfuros concentrado					
SJ-3	Estaño Machacado					
SJ-4A	Concentrado de Pb-Ag					
SJ-4B	Estéril de Pb-Ag					
SJ-4C	Concentrado de Estaño					
SJ-4D	Estéril de Estaño					
SJ-18	CAOLIN					
SJ-19	CAOLIN					
SJ-20	CAOLIN					
SJ-21	CAOLIN					
SJ-22	CAOLIN					
SJ-23	CAOLIN					
SJ-24	CAOLIN					
SJ-24A	Barita 1				x	
SJ-24B	Barita 2				x	
SJ-62	CAOLIN					
SJ-63	CAOLIN					
Nivel 0						
SJ-5	Arcilla (partida por la mitad)					
SJ-6	Veta de Sulfuros 1/2 cm					
SJ-7	Veta de Sulfuros con roca encajante	x		x		x
SJ-8	Alteración amarilla (azufre)	x		x		
SJ-9	Veta de Ag según los mineros 3% de Ag					
SJ-10	Veta con Ag a 10 cm de distancia de la SJ-9	x		x		
SJ-11	Veta a medida que avanza pierde Pb y aumenta el Zn+ 2 trozos de roca encajante		x		x	
SJ-25	nivel 0 Santa Clara	x		x		
SJ-26	Nivel 0 Pb Ag Zn	x		x		
SJ-27	Pb Ag Zn	x		x		
SJ-28	Alteración					

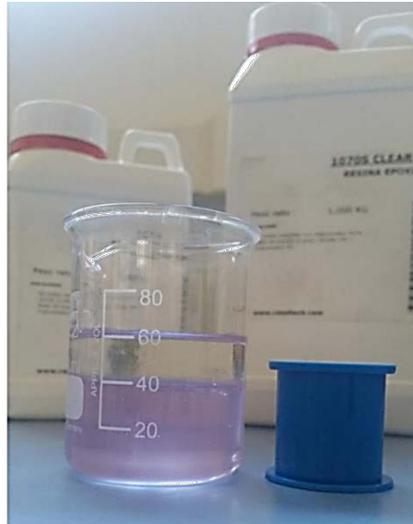
SJ-29	Veta de Sulfuros	x		x		x
SJ-36	Ag alta ley					
SJ-37	Complejo/Sulfuros				x	
SJ-44	Oro con estaño					
SJ-45	Estaño	x		x		
SJ-52	Sulfuros de Plata y Estaño	x		x		
SJ-53	Ag y Pb					
SJ-54	Ag Pb Antimonio y Py aurífera	x		x		
SJ-55	Complejo/Sulfuros antimonio					
SJ-56	Complejo/Sulfuros antimonio					
SJ-57	Complejo/Sulfuros antimonio y estaño					
Nivel -10						
SJ-30	Roca encajante y Pb Ag	x		x	x	x
SJ-31	Complejo/Sulfuros				x	
SJ-32	Estaño					
SJ-33	Alteración					
SJ-34	Complejo/Sulfuros					
SJ-35	Complejo/Sulfuros					
SJ-38	Estaño					
SJ-39	Complejo/Sulfuros					
SJ-40	Complejo/Sulfuros	x		x		
SJ-41	ROCA ENCAJANTE					
SJ-42	Complejo/Sulfuros					
SJ-43	Complejo/Sulfuros con antimonio					
SJ-58	Plata de alta ley				x	
SJ-59	Complejo/Sulfuros					
SJ-60	Complejo/Sulfuros	x		x		
SJ-61	Complejo/Sulfuros	x		x		
Nivel -35						
SJ-12	Ag sacada del saco (Sector Santo cristo)	x		x		
SJ-13	Trozo de Py grande					
SJ-14	Polvo de Pb	x		x	x	
SJ-15	A partir de la zona hay abundante Py y no hay Ag					
SJ-16	Zona de Ag i Sn	x		x	x	
SJ-17	Silicificación "Jaspe" y sulfuros	x		x	x	x
SJ-46	Complejo/Sulfuros y Py "aurífera"	x		x		x
SJ-47	Encajante Supuesta pizarra					
SJ-48	Complejo/Sulfuros				x	
SJ-49	Complejo/Sulfuros				x	

SJ-50	Complejo/Sulfuros				x	
SJ-51	Llampo de Estaño					
Nivel 20						
SJ-88	Complejo/Sulfuros	x		x		
SJ-89	Complejo/Sulfuros					
Nivel 60						
SJ-82	Complejo/Sulfuros				x	
SJ-83	Complejo/Sulfuros	x		x		
SJ-84	Complejo/Sulfuros	x		x		x
SJ-85	Complejo/Sulfuros	x		x		
SJ-86	Estaño y Complejo/Sulfuros	x		x		
SJ-87	Encajante arcilla para vender					
Nivel 100						
SJ-64	Veta nivel 100 madre Ana , material de alteración que forma una veta con Sn					
SJ-65	Veta que debería salir al socavón anterior	x		x		
SJ-66	Veta de Complejo/Sulfuros					
SJ-67	Veta a la entrada de la boca mina, estaño blanco con trozo de la roca encajante , con Ag					
SJ-68	Alteración de la entrada de la boca mina, amarilla y blanca					
SJ-69	Dacita encajante					
SJ-70	Veta de Víctor Mendoza , que se estrecha hasta desaparecer					
SJ-71	Veta que cruza la anterior					
SJ-72	Encajante de mineralización	x		x		
SJ-73	Alteración negra alrededor de la veta para saber el metal que hay					
SJ-74	Zona con Py y alteración amarilla blanca y azul (foto)				x	
SJ-75	Muestra de veta con alteración coloreada					
SJ-76	Veta al lado de la mineralización de Ag y bolsa de Ag					
SJ-77	Encajante del desmonte con mineralización					
SJ-78	Estaño blanco	x		x		
SJ-79	Dacita encajante					
SJ-80	Estaño blanco	x		x		
SJ-81	Material blanco (Ag Blanca)					



ANEXO 2: Realización de probetas Preparación de la resina epoxica

En la imagen se muestra el vaso de precipitados con las dos partes de resina epóxica y la parte de catalizador.



Encapsulamiento

Cortadas las muestras, se colocan en el molde azul para probetas. Cuidadosamente, añadiremos la resina hasta que la muestra quede cubierta.



Prepulido

Una vez secas y cortadas las probetas, se realiza el prepulido. Debemos pasar las probetas por los distintos carborundos el tiempo que se indica (tiempo indicado en la memoria).



Pulido

Acabado el prepulido, se colocan las probetas en la pulidora. Este último pulido se realiza con dos discos distintos y con mayor tiempo. Si las probetas no quedan con un pulido correcto, se recomienda volverlas a pasar una segunda vez por la pulidora.



ANEXO 3: Descripción macroscópica

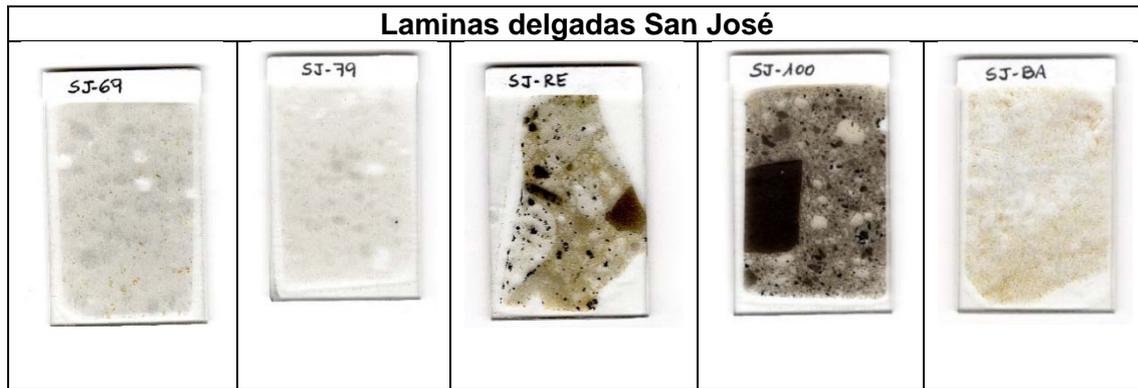
	Descripción
	<p>Muestra Sj-5, matriz grano muy fino con presencia abundante de material arcilloso.</p>
	<p>Muestra SJ-9 (Corresponde a la LP-RE), Textura de tipo brecha, con presencia de cristales de Feldespatos sericitizados y de mineralización de sulfuros (pirita).</p>
	<p>Muestra SJ-69 (Corresponde a la LP-69), Textura porfídica, matriz criptocristalina con disseminación de cristales alterados por sericitización y cloritización. alteración argílica intermedia</p>
	<p>Muestra SJ-79 (Corresponde a la LP-79), Textura porfídica, matriz criptocristalina con disseminación de cristales alterados por sericitización.</p>

	
	<p>Muestra SJ-BA (Corresponde a la LP-BA), Matriz formada por cristales de barita de tamaño aproximado de 3 mm.</p>
	<p>Muestra SJ-100 (Corresponde a la LP-100), Textura de tipo brecha, matriz criptocristalina tipo andesítica, con presencia de fenocristales de hasta 3 cm.</p>

ANEXO 4: Escáner y petrografía de las probetas y láminas delgadas

A continuació, En la imatge se poden veure tots els escaneos de cada una de les probetes i de les làmines delgadas.

Probetas San José			
SJ-07	SJ-12	SJ-14	SJ-16
SJ-17	SJ-25	SJ-26	SJ-27
SJ-29	SJ-30	SJ-46	SJ-61
SJ-72	SJ-83	SJ-84	SJ-85
SJ-88			



Fases minerales descritas a partir del análisis petrográfico

La primera técnica analítica que se realiza una vez hechas las probetas y láminas delgadas, es la petrografía. A partir de esta se han podido diferenciar algunas fases minerales.

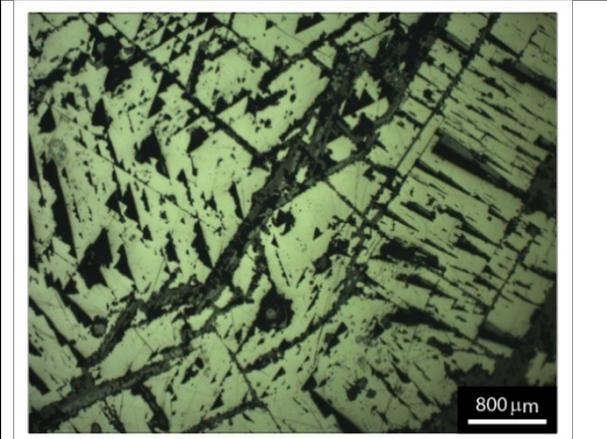
Probetas

SJ-7

La probeta SJ-7, está compuesta por una matriz de Galena que contiene pequeñas fracturas rellenas por fases minerales del tipo sulfuro o sulfosal.

En la imagen se puede observar una imagen de una zona de cambio de dirección de la matriz de galena, esto nos indica que se formó en diferentes fases, entre los cambios de dirección de la galena se pueden observar pequeñas fracturas rellenas posteriormente por un fluido hidrotermal que cristalizó en sulfuro o en sulfosal.

Augmentos = 10x.

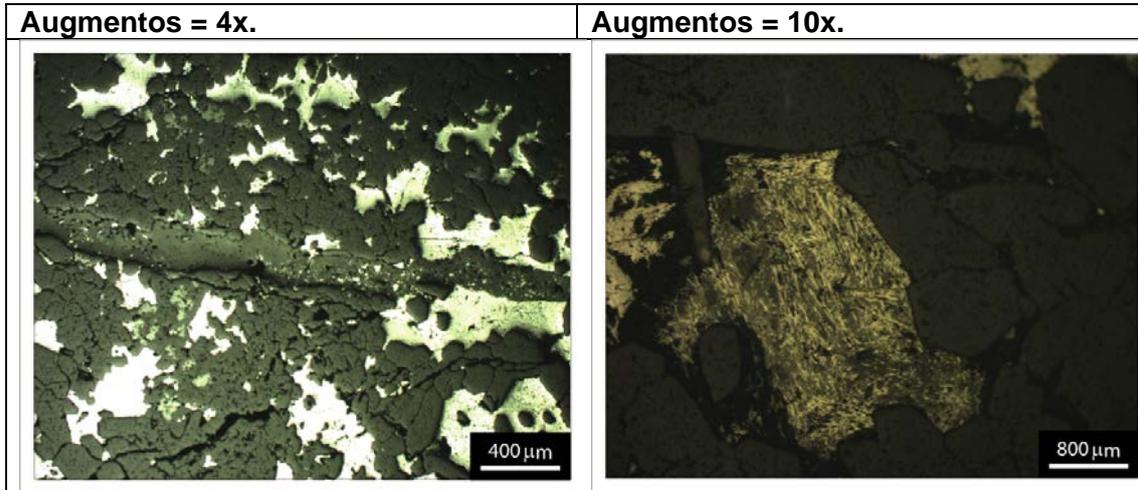


SJ-12

La probeta SJ-12, está compuesta por una matriz de galena que contiene pequeñas fracturas rellenas por fases minerales del tipo sulfuro o sulfosal.

En la imagen se puede observar una imagen de una zona de cambio de dirección de la matriz de galena, esto nos indica que se formó en diferentes fases, entre los

cambios de dirección de la galena se pueden observar pequeñas fracturas rellenas posteriormente por un fluido hidrotermal que cristalizó en sulfuro o en sulfosal.

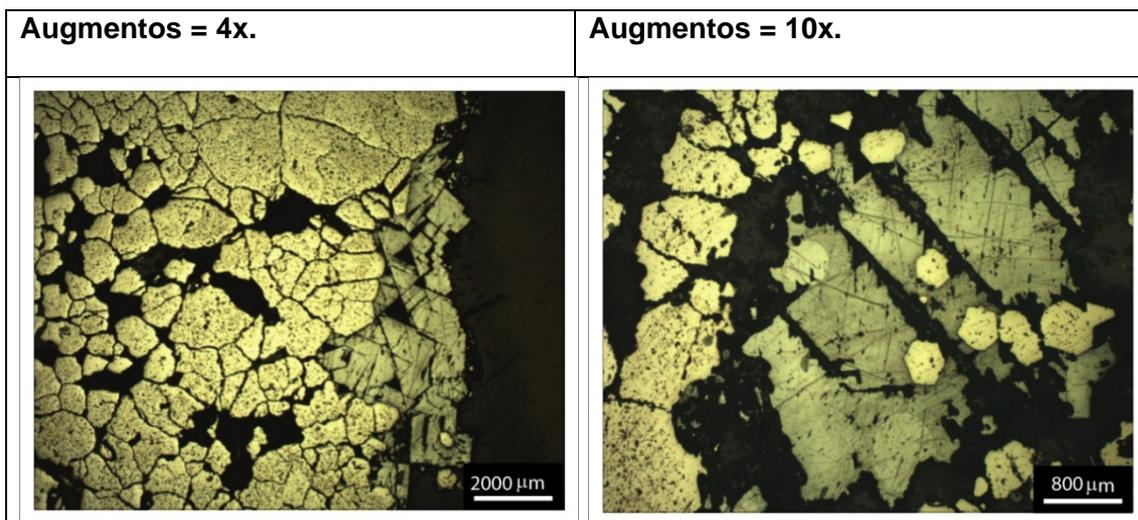


SJ-14

La probeta SJ-14, está compuesta mayoritariamente por una matriz de pirita, alternada con pequeñas diseminaciones de cristales de galena. Proporcionalmente la probeta está formada en un 90% por pirita y en un 10 % por galena. Entre los cristales de la matriz también se pueden ver zonas con presencia de silicatos.

En la imagen se pueden observar dos imágenes en las que podemos ver la matriz de pirita formada por granos de 800 μm, y las zonas de galena. En la primera imagen podemos fijarnos en el detalle de cambio de dirección de la galena, esto nos indica.

En la galena que se muestra en la segunda imagen, podemos observar zonaciones 400 μm y dentro de la misma galena diseminaciones de pirita con forma de cristal de cuarzo idiomorfo, esto nos indica un remplazamiento de la pirita respecto del cuarzo.

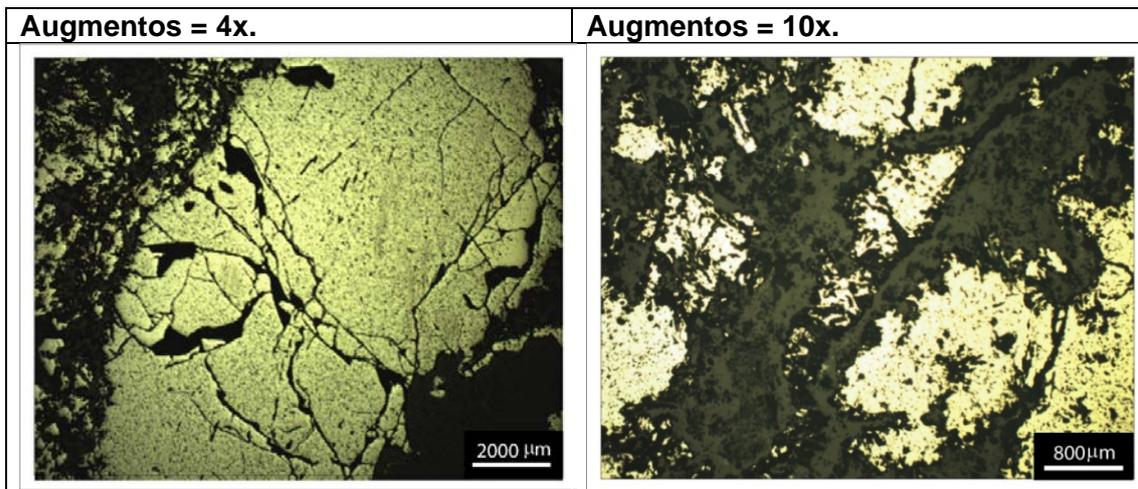


SJ-16

La probeta SJ-16, está compuesta por una matriz de pirita, respecto a las otras fases minerales la pirita representa un 90% del total. Entre las formaciones de los cristales de la pirita hay zonas con silicatos, que forman fracturas pequeñas rellenas por fases minerales tipo sulfosals.

En la imagen se pueden observar dos imágenes de la probeta realizadas con el microscopio petrográfico, la primera se observa una zona de la matriz de pirita, el tamaño de los granos que la forman es aproximadamente 4mm.

En la segunda se detalla una de las pequeñas fracturas de la pirita rellenas por fases minerales tipo sulfosales o sulfuros.



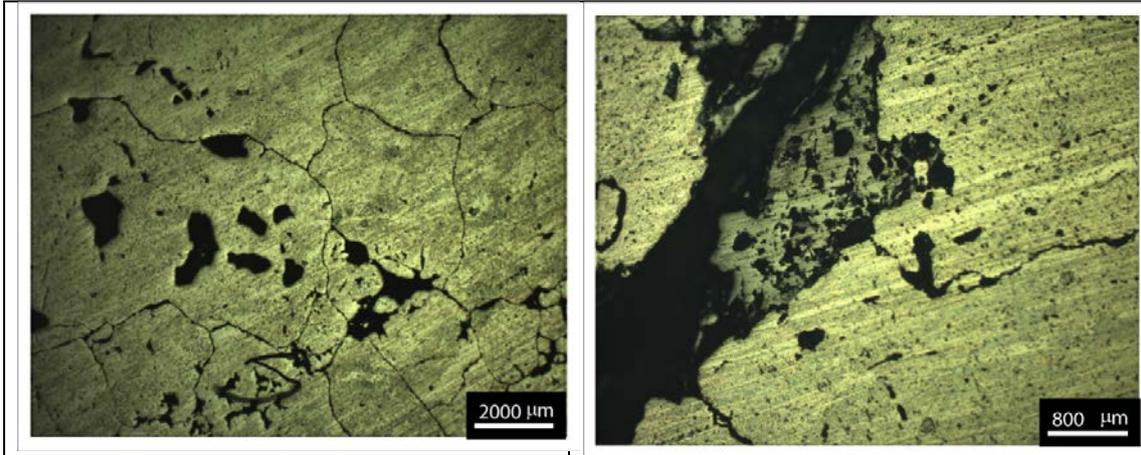
SJ-17

La probeta SJ-17, está compuesta por una matriz de pirita, respecto a las otras fases minerales la pirita representa un 90% del total. Entre las formaciones de los cristales de la pirita hay zonas con silicatos a lo largo de la probeta que forman pequeñas zonas de relleno por fases minerales Sulfosales.

En la imagen se pueden observar dos imágenes de la probeta realizadas con el microscopio petrográfico. En la primera se observa una zona de la matriz de pirita, donde se puede ver que los granos de pirita tienen un tamaño aproximado a 2 mm.

En la segunda fotografía podemos ver en detalle una de las formaciones compuesta probablemente por un sulfuro que se encuentra cerca de las fracturas entre la parte silicatada y la pirita, en este caso el tamaño es de 4 mm.

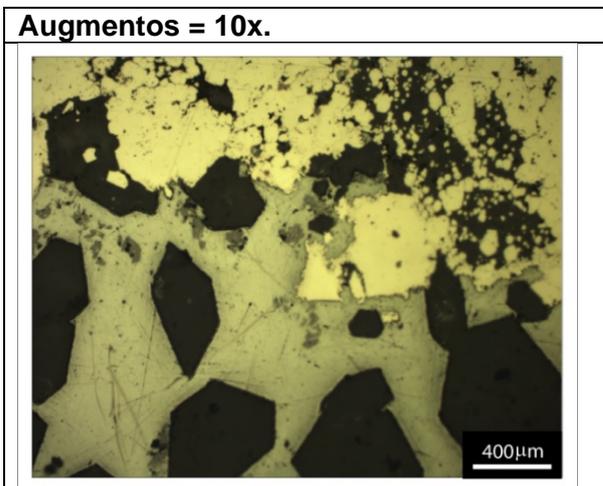




SJ-25

La probeta SJ-25, está compuesta por distintas fases minerales, la pirita representa aproximadamente el 50 % de la muestra, la galena el 30 %, entre medio de estos dos sulfuros se encuentra una veta de cuarzo que aproximadamente es el 10 % de la muestra i dentro de los dos sulfuros dominantes se encuentran otras fases como la esfalerita o sulfosales que representan respecto al resto un 10%.

En la imagen se puede ver una imagen del contacto entre la pirita y la galena, dentro de la galena hay formaciones de cristales idiomorfos de cuarzo de un tamaño aproximado de 700 µm.

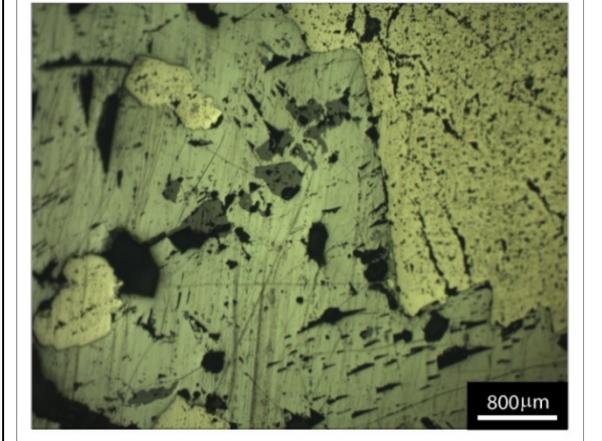


SJ-26

La probeta SJ-26, está compuesta por distintas fases minerales, la pirita representa aproximadamente el 60 % de la muestra, la esfalerita el 30% y la galena conjuntamente con otras fases como las sulfosales y pequeños granos de silicatos el 10 % que resta.

En la imagen se puede ver una imagen del contacto entre la pirita y la galena, dentro de la galena hay diseminación de pirita 2 mm aproximadamente y también se puede ver unos pequeños granos de algún tipo de sulfuro o sulfosal de 300 μm .

Augmentos = 10x.



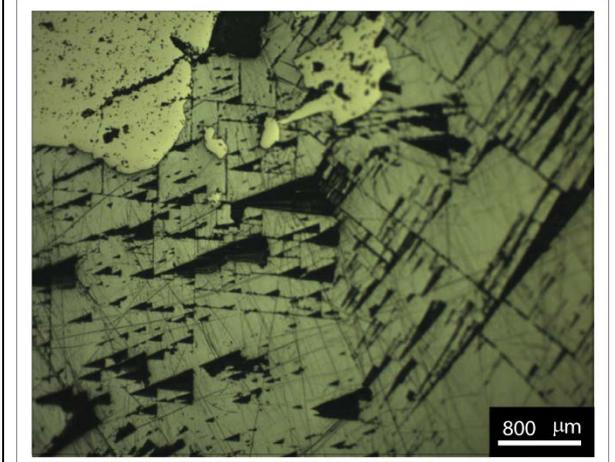
SJ-27

La probeta SJ-27, está compuesta por distintas fases minerales, la pirita representa aproximadamente el 60 % de la muestra, la galena el 30% y el conjunto de fases silicatadas el 10 % que resta.

En la imagen se puede ver una imagen del contacto entre la pirita y la galena, dentro de la galena se pueden encontrar algunos granos de pirita 1mm.

En la matriz de galena también resalta el cambio de dirección de sus exfoliaciones.

Augmentos = 10x.



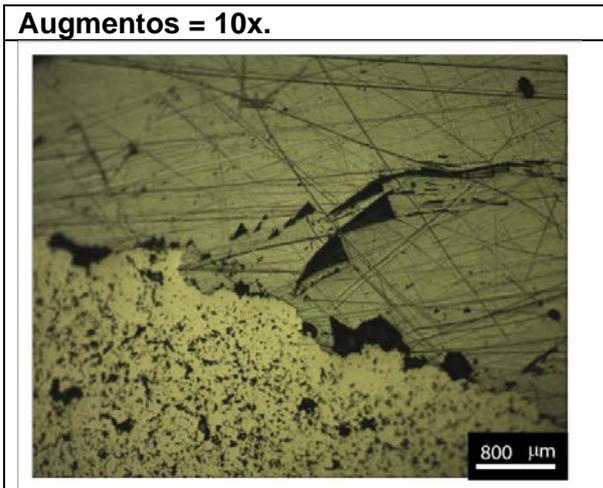
SJ-29

La probeta SJ-29, está compuesta en un 90% de galena y un 10 %. Estos valores son aproximados ya que dentro de la matriz de galena se han podido analizar fases

minerales del grupo de las sulfosales de gran interés. Entre ellas se ha podido detectar diferentes granos de casiteritas y una fase con indio. Esta probeta es una del más interesante nivel analítico ya que tiene una riqueza mineral muy grande.

En la imagen se puede observar el contacto entre la pirita y la galena, dentro de la galena se pueden distinguir exfoliaciones típicas de esta fase mineral, y en la pirita se puede ver bastantes fracturas de un tamaño aproximado de 50 μm .

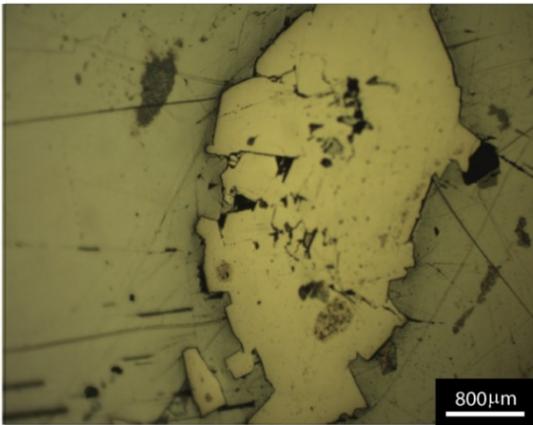
Justo en la zona de las exfoliaciones de la galena entre el contacto de esta fase con la pirita es donde se han podido detectar las fases de principal interés.

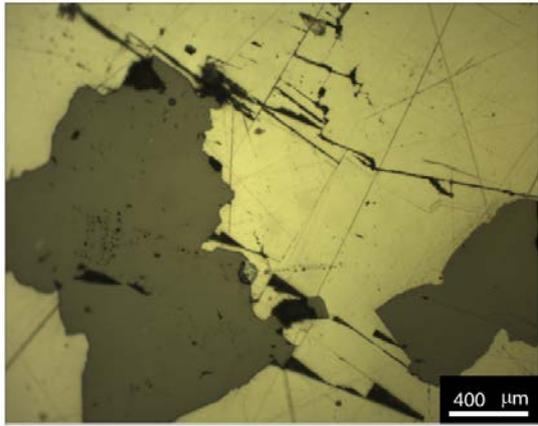
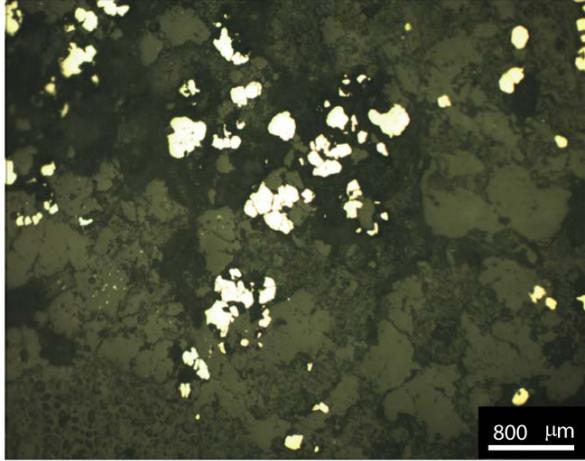


SJ-30

La probeta SJ-30, está compuesta en un 60% de una fase mineral silicatada con diseminaciones de granos de pirita que conjuntamente con el resto de la muestra forman un 30 % de pirita. Estos valores son aproximados ya que dentro de la matriz de pirita se encuentran diseminaciones y granos considerables de galena y de otras fases que aproximadamente representan el 10% que resta.

En la imagen se pueden ver 3 imágenes que vamos a describir a continuación.

Augmentos = 10x.	Descripción
	<p>Matriz de galena con un grano de pirita 3 mm. En la parte superior del grano de pirita se puede ver una zona de cuñas de la exfoliación de la galena.</p> <p>También se pueden distinguir dos pequeños granos de alguna fase mineral probablemente se trate de una sulfosal dentro de la matriz de galena.</p>
Augmentos = 20x.	

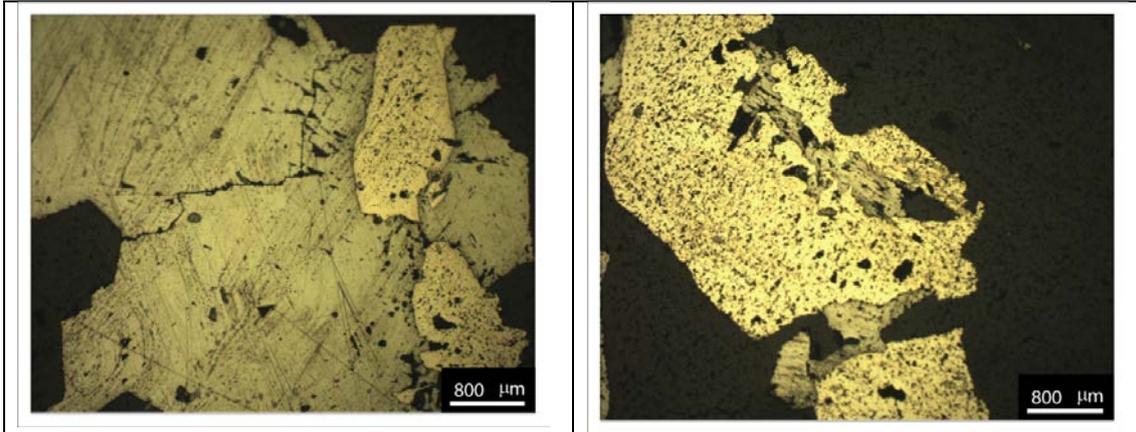
	<p>Matriz de galena, con pequeñas fracturas y marcas de exfoliación, en la parte inferior se pueden distinguir las cuñas típicas de la exfoliación de la galena. Dentro de la matriz de galena se observan dos granos de esfalerita de un tamaño aproximado de 3 mm.</p>
<p>Augmentos = 10x.</p>	
	<p>Diseminación de granos de pirita de tamaño 400 μm dentro de la zona silicatada.</p>

SJ-46

La probeta SJ-46, está compuesta por una zonación con distintas fases minerales, aproximadamente un 40 % de Galena mezclada con otros sulfuros u óxidos, un 40% de silicato, un 20 % de pirita. La importancia del estudio de esta probeta es la relación de distribución entre las fases minerales, de forma que se pueda extrapolar a nivel general.

En la imagen se pueden ver 2 imágenes, la primera imagen muestra una zona de la matriz de galena con un grano de diseminación de pirita, del tamaño 2 mm, en la segunda imagen se pueden ver zonas con granos de otra fase minera probablemente galena de 2 mm.

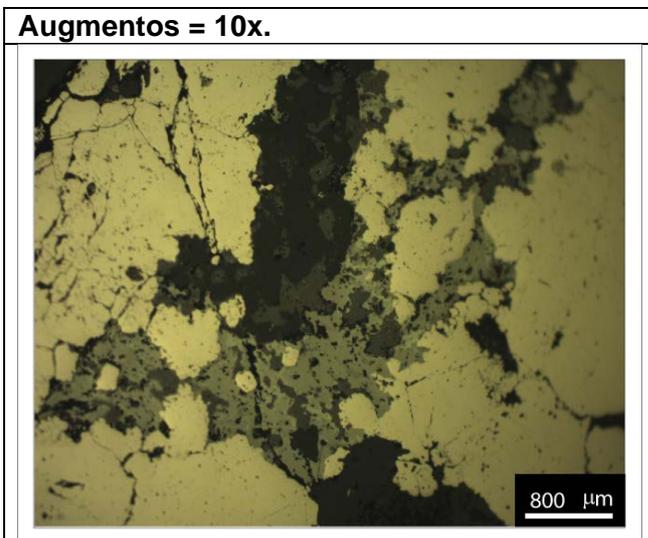
<p>Augmentos = 10x.</p>	<p>Augmentos = 10x.</p>
--------------------------------	--------------------------------



SJ-61

La probeta SJ-61, está compuesta por una matriz de pirita, respecto a las otras fases minerales la pirita representa un 90% del total. Entre las formaciones de los cristales de la pirita hay zonas con silicatos, en concreto dos vetas a lo largo de la probeta que forman pequeñas zonas de relleno por fases minerales Sulfosales.

En la imagen se puede observar una imagen de la probeta, donde podemos observar el contacto de una zona de silicato con la matriz de pirita, entre medio de este contacto una zona de galena con diseminaciones de tamaño 1 mm aproximadamente de fases minerales tipo sulfosal.

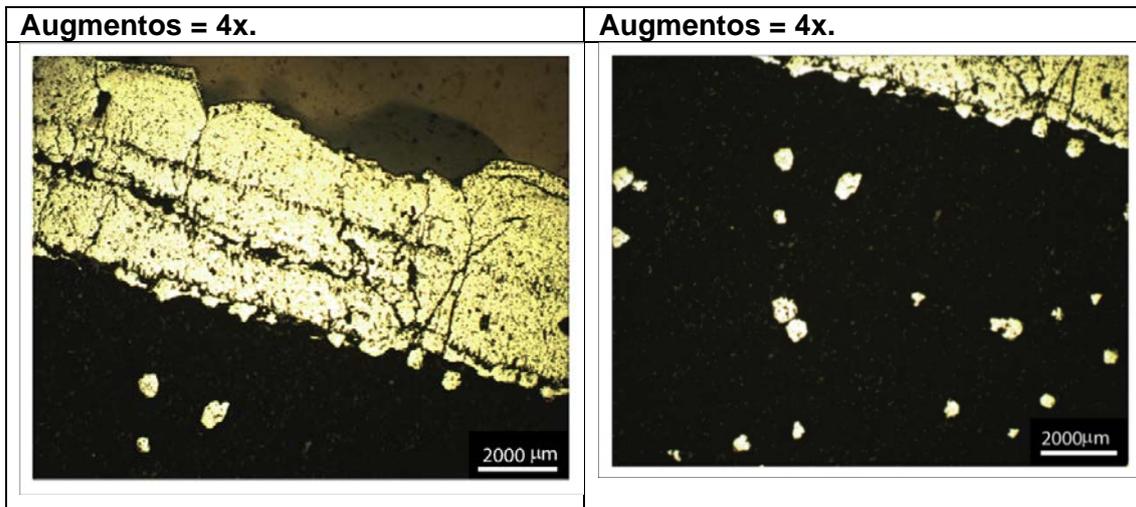


SJ-72

La probeta SJ-72, está compuesta en un 70% de una fase mineral silicatada y un 30% de pirita distribuida con diseminaciones de granos de tamaño 100 μm y un conjunto de formaciones con forma de vetas a lo largo de la probeta.

En la imagen se pueden ver 2 imágenes, en la primera podemos ver el contacto entre la fase silicatada y la pirita, la pirita forma a lo largo de la matriz pequeñas fracturas.

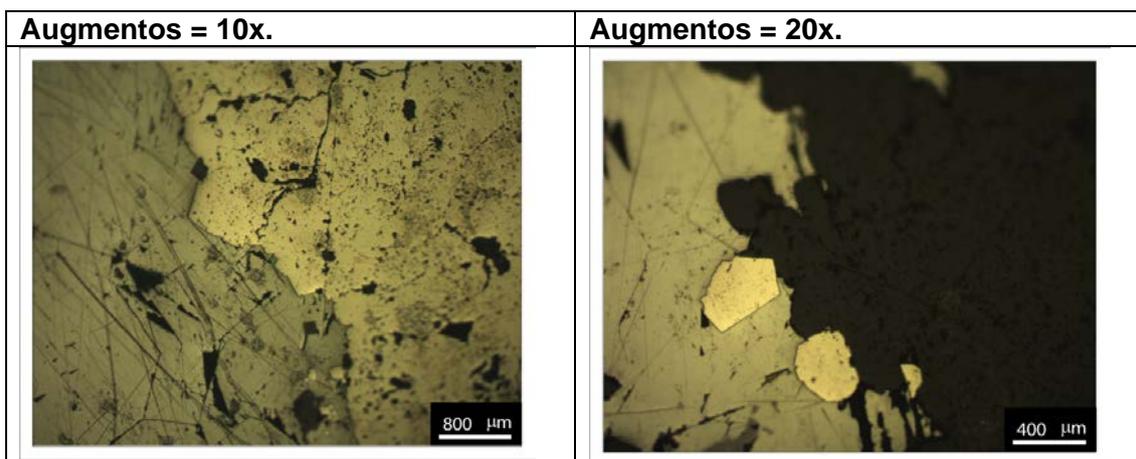
En la segunda imagen podemos apreciar la zona silicatada con la diseminación de la pirita.



SJ-83

La probeta SJ-83, está compuesta por distintas fases minerales, la esfalerita representa aproximadamente el 50 % de la muestra, la galena el 30%, la pirita un 10% y el resto de fases conjuntamente con las fases silicatadas el 10 % que resta.

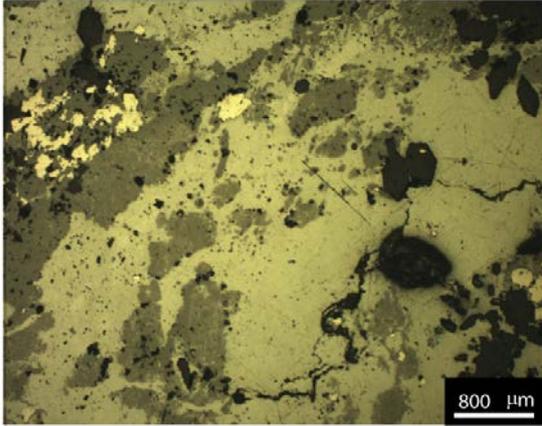
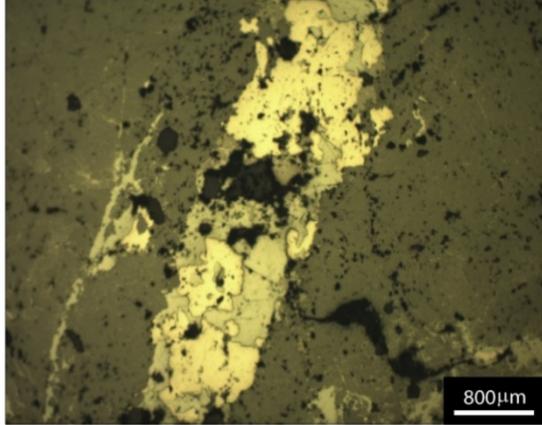
En la imagen se pueden ver dos imágenes de la probeta. En la primera imagen se puede observar el contacto entre la galena y la pirita. En la matriz de la galena se pueden observar las exfoliaciones tipo y en la matriz de pirita pequeñas fracturas. En la segunda imagen se ve el contacto de la Galena con una fase silicatada y un cristal idiomorfo de cuarzo relleno de pirita al igual que dos pequeños granos de pirita 400 μm.

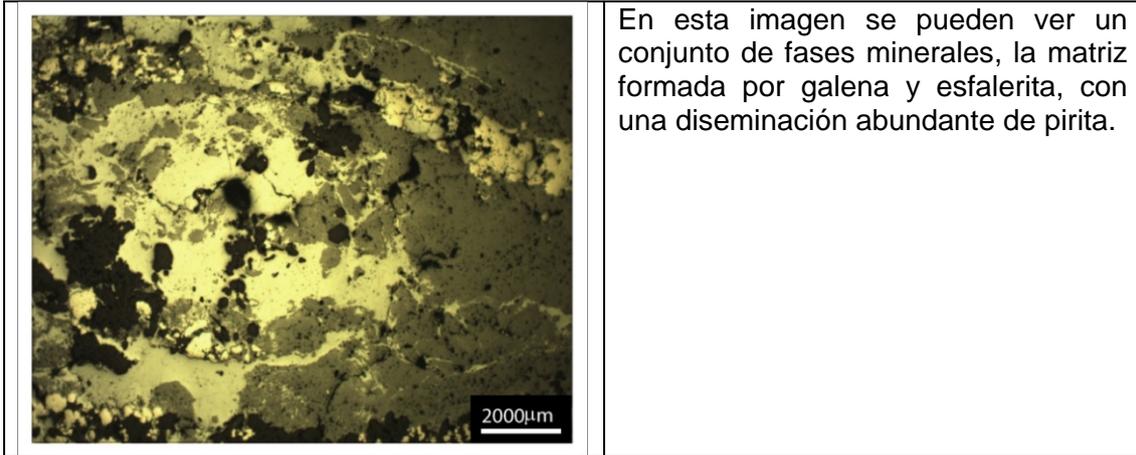


SJ-84

La probeta SJ-84, está compuesta por distintas fases minerales, en un 60% por pirita, un 30% de galena y un 10 % restante de silicato y otras fases minerales, se puede distinguir de una forma muy clara las dos zonas de sulfuros principales (pirita y galena).

En la imagen se pueden ver tres imágenes de la probeta, se describen a continuación.

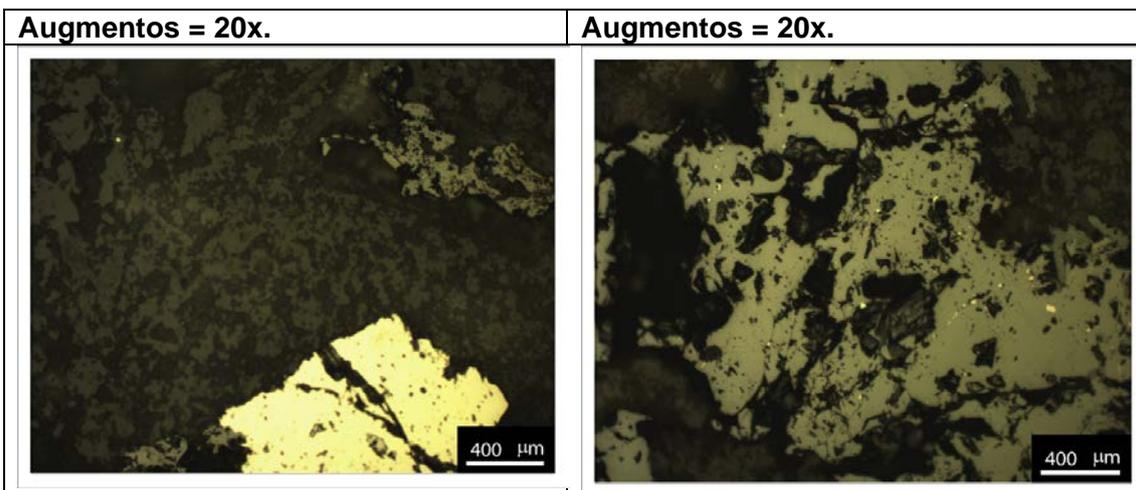
<p>Augmentos = 4x.</p>  <p>800 μm</p>	<p>En esta imagen se pueden ver un conjunto de fases minerales, la matriz formada por galena, con una diseminación abundante de esfalerita y pequeños granos diseminados de pirita.</p>
<p>Augmentos = 10x.</p>  <p>800μm</p>	<p>Matriz de esfalerita con veta rellena de sulfuros (pirita y galena).</p>
<p>Augmentos = 10x.</p>	



SJ-85

La probeta SJ-72, está compuesta por dos tipos de fase silicatada una más alterada que la otra, la mayoritaria y menos alterada forma un 40 % de la muestra, la minoritaria y más alterada representa el 20% de la muestra, un 30 % de la probeta está formado por galena, el 10 que resta está formado por pirita y otras fases. En la zona de la matriz de galena hay un agujero considerable de 3 mm que en determinadas analíticas dificulta el análisis.

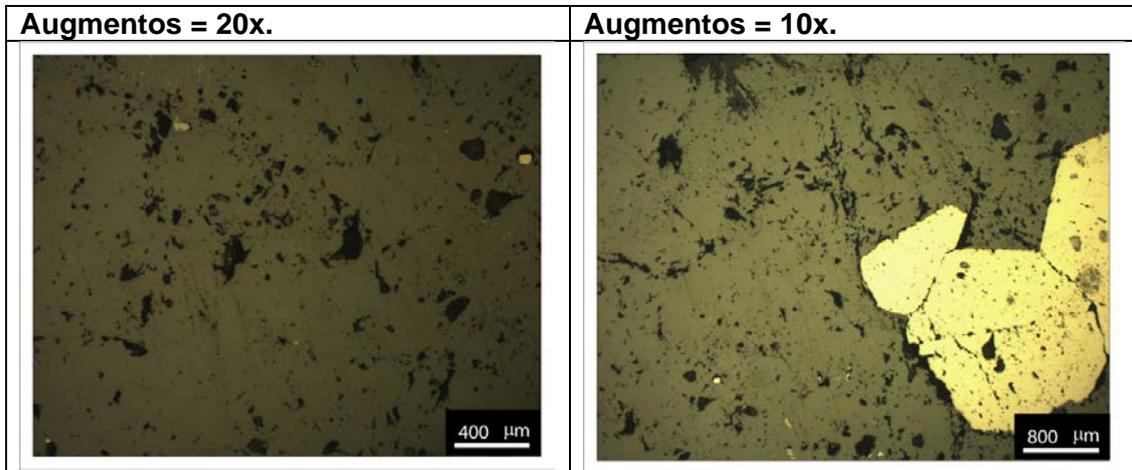
En la imagen se pueden ver 2 imágenes, en la primera podemos ver una zona con de matriz silicatada, con un grano en la parte inferior formada de pirita 2mm. En la segunda imagen se puede ver una zona de contacto entre una fase silicatada y galena, se pueden ver numerosas fracturas, y pequeñas disseminaciones de pirita 20µm.



SJ-88

La probeta SJ-88, está compuesta mayoritariamente por una matriz de esfalerita, aproximadamente un 70 %, la galena, la pirita y el cuarzo representan un 10 % respectivamente cada uno.

En la imagen se pueden ver dos imágenes de la probeta, en la primera podemos ver la matriz de esfalerita con pequeñas diseminaciones de galena y pirita, en la segunda imagen podemos observar la matriz de esfalerita y un cristal de cuarzo idiomorfo remplazado por pirita de un tamaño aproximado de 2 mm.

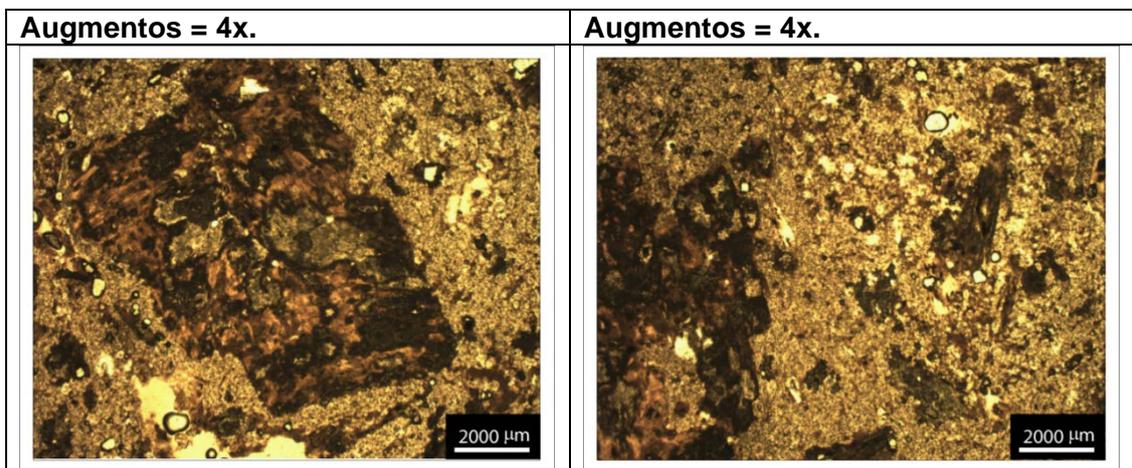


Laminas delgadas

SJ-69

La textura de esta lámina delgada es de tipo porfídica, con presencia de cristales de biotita con presencia de sericita, alteración de clorita y matriz criptocristalina. Asociación típica de alteración argílica intermedia.

Fotografías realizadas con luz transmitida con analizador.

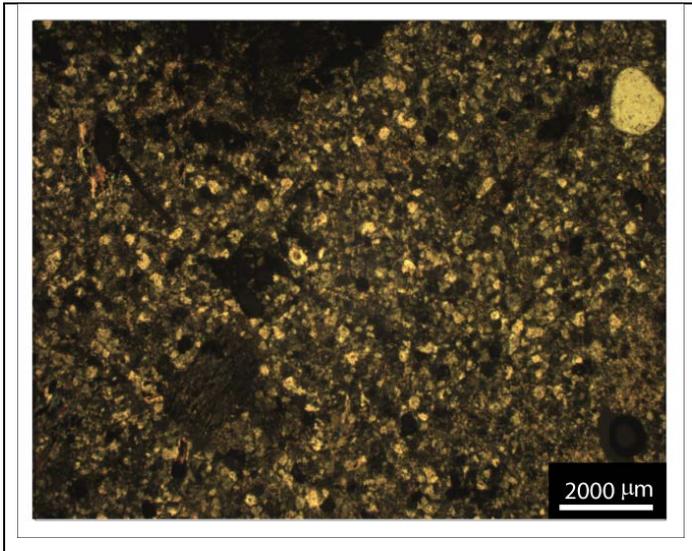


SJ-79

La textura de esta lámina delgada es de tipo porfídica, con presencia de cristales de biotita con alteración de clorita y matriz criptocristalina.

Fotografías realizadas con luz transmitida con analizador.

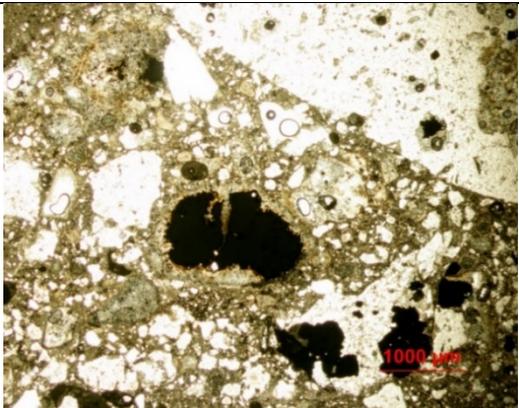
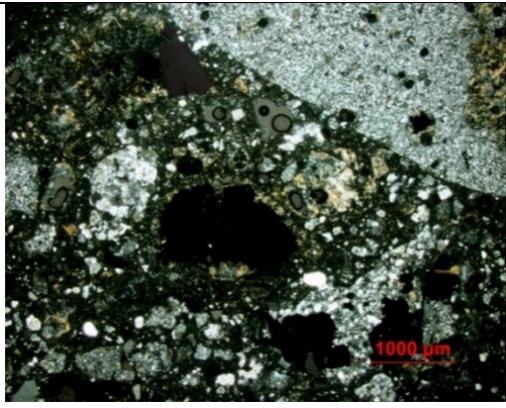


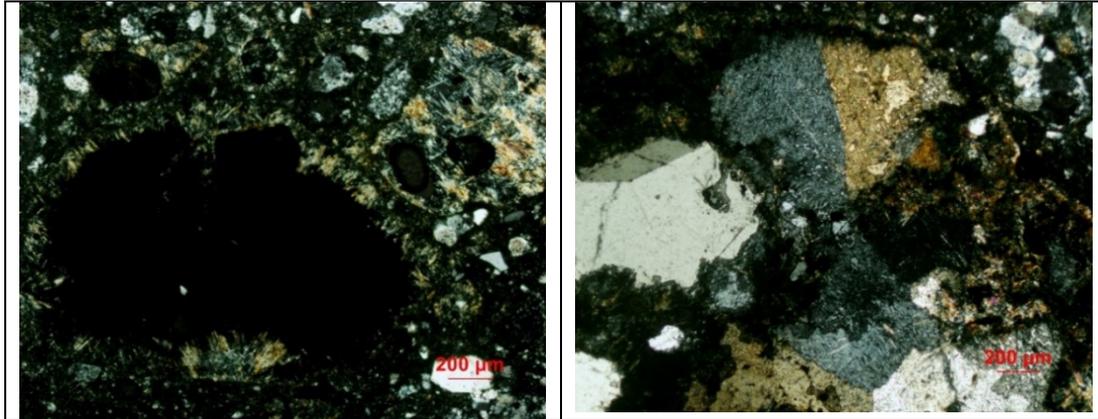


SJ-RE

Petrografía de la lámina delgada SJ-RE, roca encajante tiene una textura de tipo brecha, con cristales de feldespatos (Feldespato-K, plagioclasa?) sericitizados y con una matriz criptocristalina. Los cristales opacos probablemente son sulfuros u óxidos, de tamaño aproximado de 1 mm, los bordes de estos cristales son opacos se aprecian cristales con morfología acicular. La alteración se puede observar en algunos cristales sericitizados y con alteración de clorita. Este tipo de alteración es típico de una alteración argilitica intermedia.

Las fotografías se han realizado con luz transmitida con analizador.

Imagenes de lamina delgada	
Matriz vista con luz transmitida sin analizador.	Matriz vista con luz transmitida con analizador.
	
Matriz vista con luz transmitida con analizador.	Macla cíclica vista con luz transmitida con analizador.



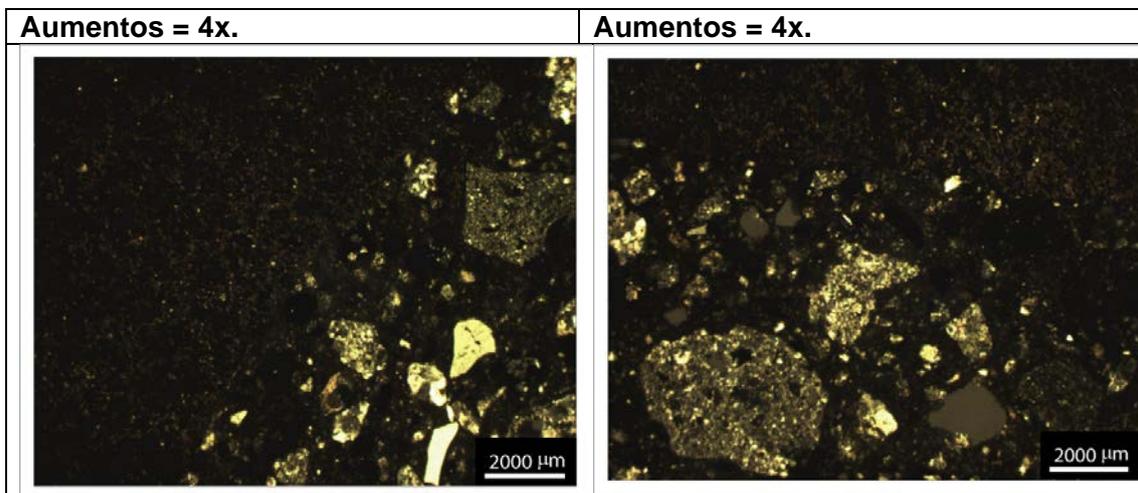
Botroides de pirit vistos con luz transmitida.



SJ-100

Petrografía de la lámina delgada SJ-100, se puede observar una textura brechoide completamente seritizada.

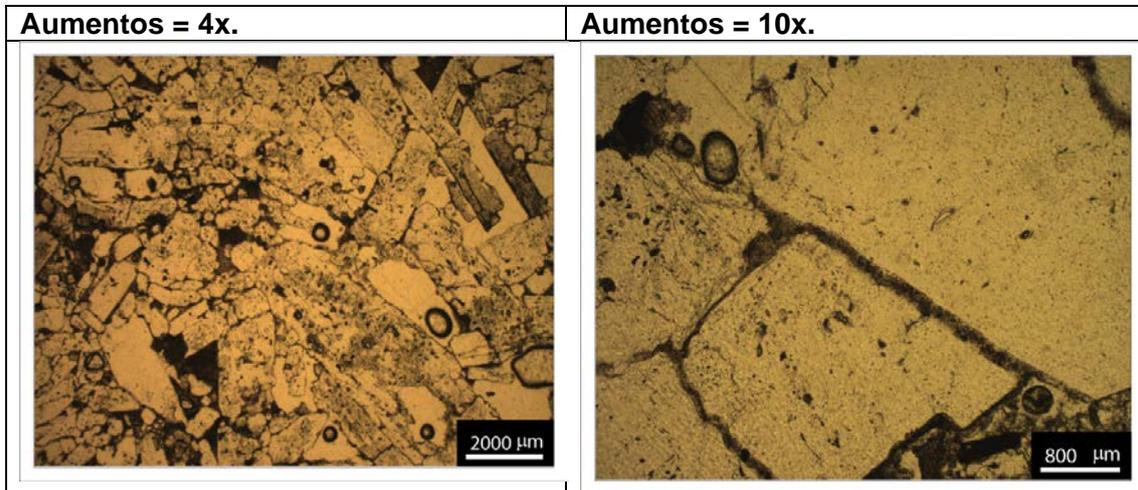
Las fotografías se han realizado con luz transmitida con analizador.



SJ-BA

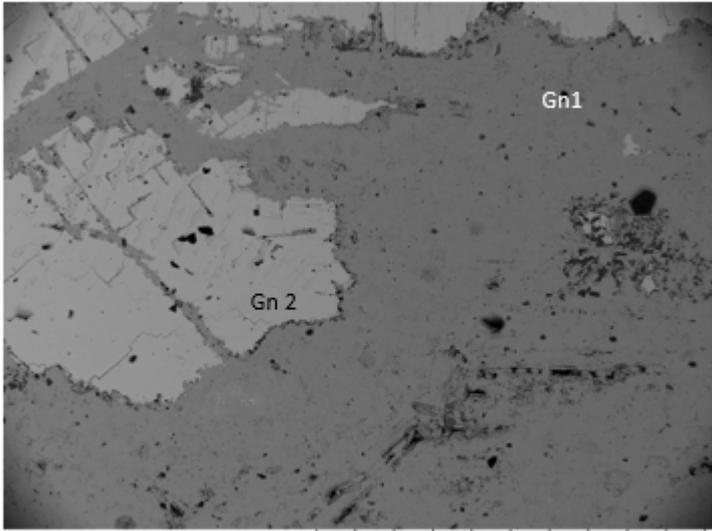
Petrografía de la lámina delgada SJ-BA, se puede observar una matriz compuesta por fenocristales de Barita.

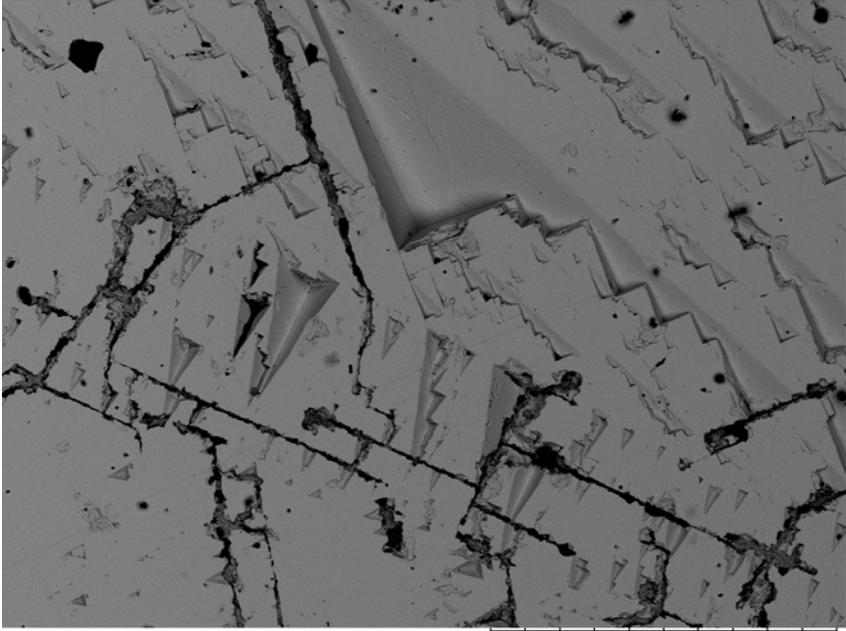
Las fotografías se han realizado con luz transmitida sin analizador.

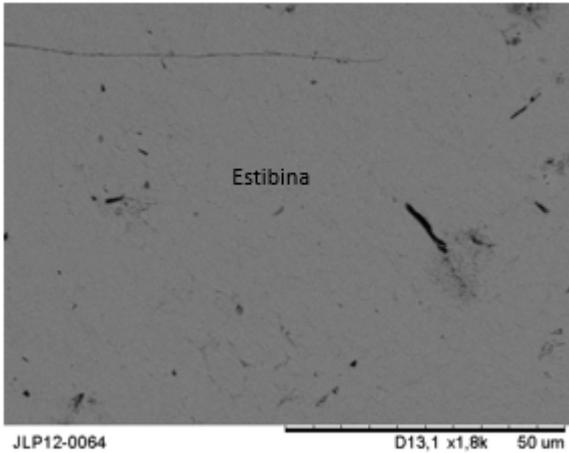


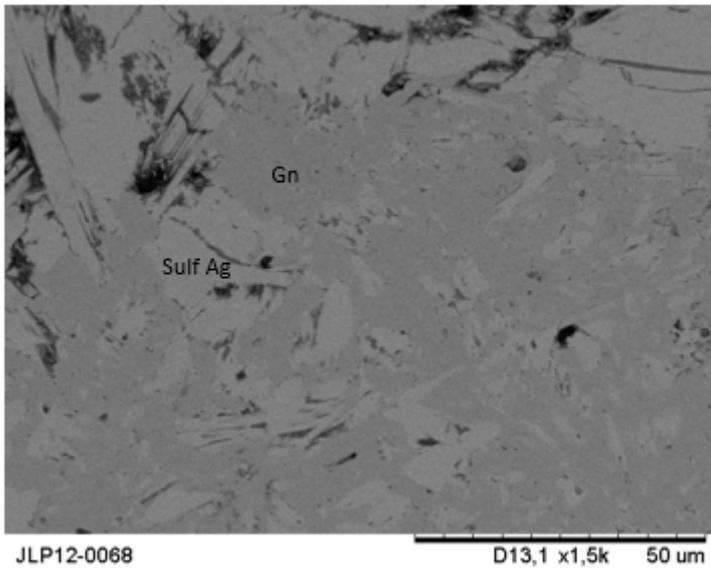
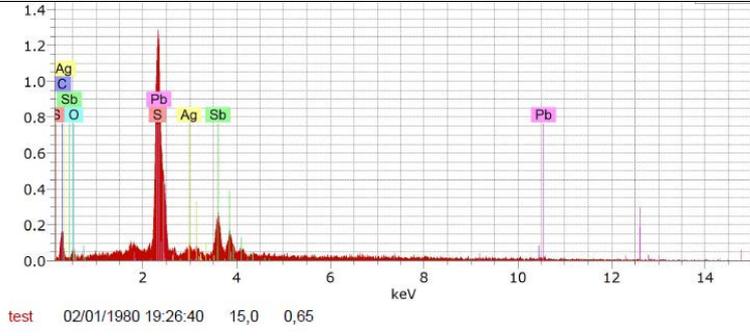
ANEXO 5: SEM-EDS

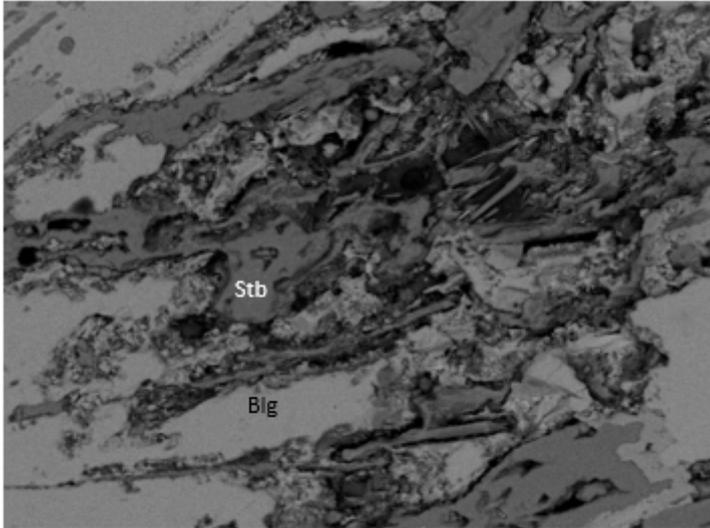
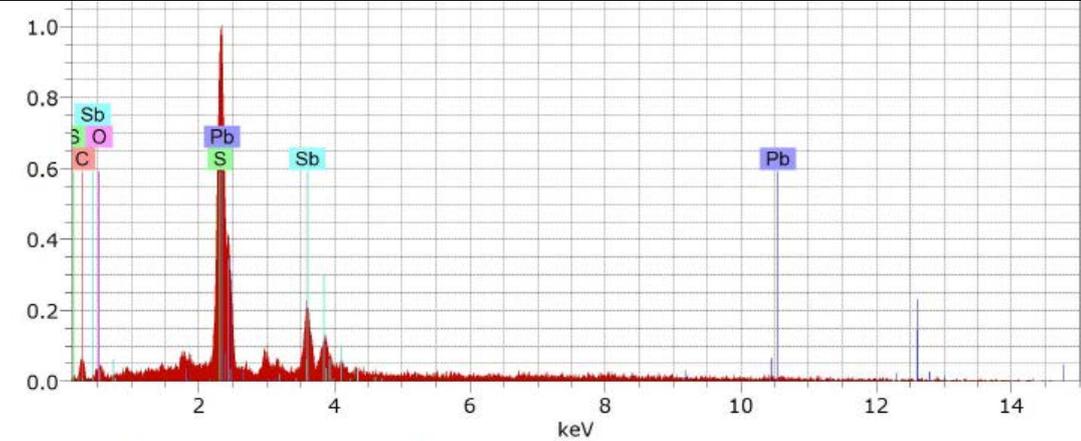
Los números indicados en algunas fotografías tomadas a partir del SEM, son la relación entre el punto donde están indicadas y el número de l'espectro EDS realizado.

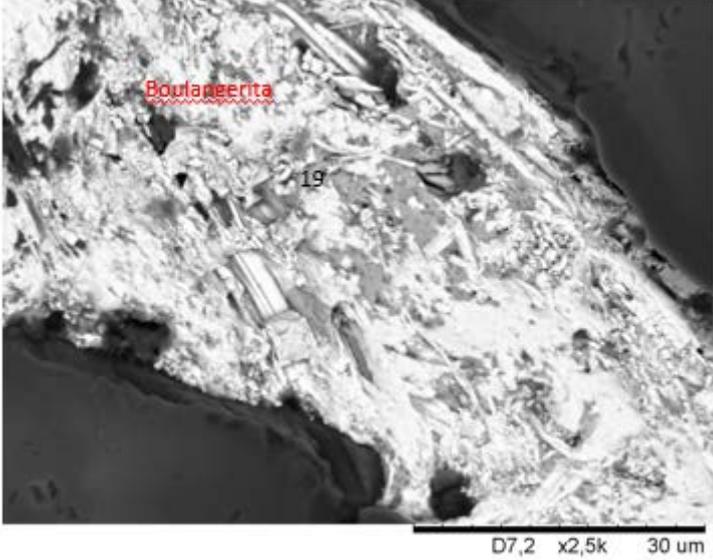
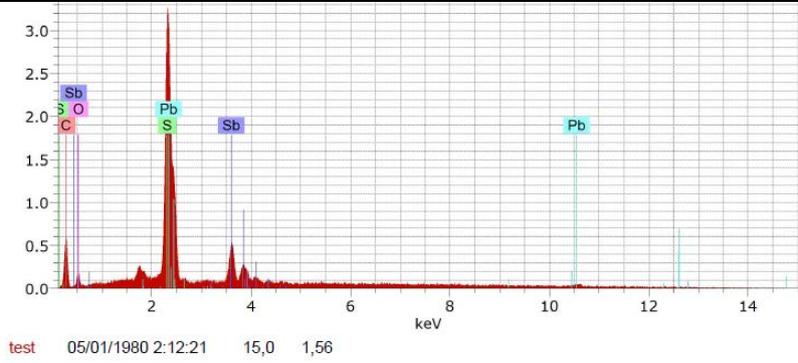
IMÁGENES DE SEM-BSE CON MICROANÁLISIS POR EDS DE PROBETAS Y LÁMINAS DELGADAS PULIDAS DEL YACIMIENTO SAN JOSÉ	
SJ-07-01	
METÁLICOS	Galena
TEXTURAS	Asociación de las dos matrices de galenas,
	
<p>Contacto entre las dos matrices de galena, se pueden distinguir a causa del cambio de tonalidad.</p>	

SJ-07-03	
METÁLICOS	Galena
TEXTURAS	Matriz de galena con las típicas cuñas características de su exfoliación.
 <p style="text-align: right; margin-right: 50px;">D7,7 x250 300 um</p>	
Matriz de Galena.	

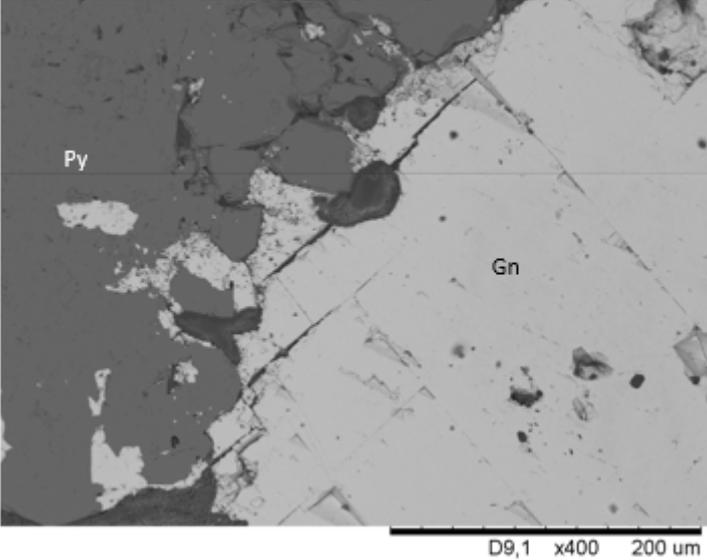
SJ-12-01	
METÁLICOS	Estibina.
TEXTURAS	Matriz de estibina.
 <p>JLP12-0064 D13,1 x1,8k 50 um</p>	
Matriz de Estibina	

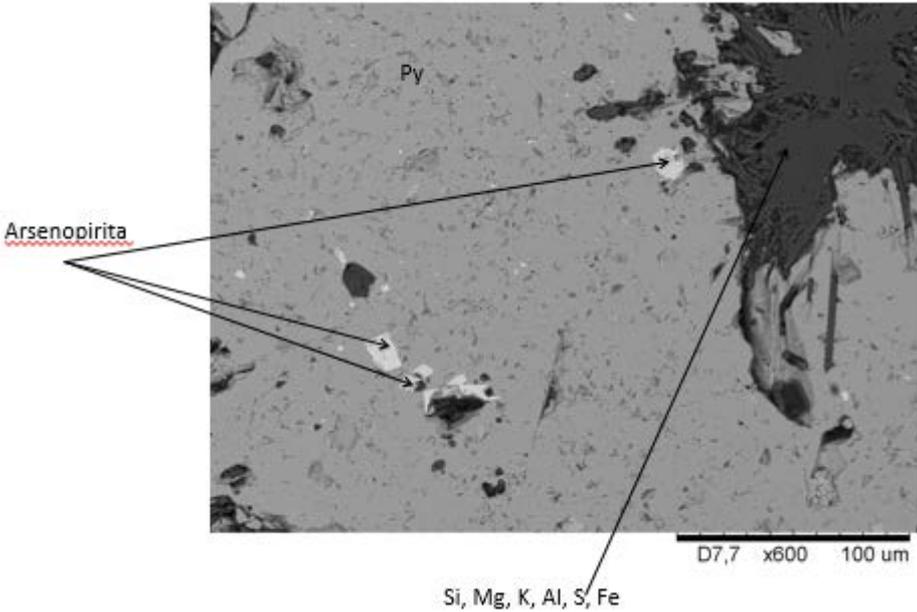
SJ-12-02	
METÁLICOS	Andorita
TEXTURAS	Matriz formada por cristales de andorita.
	
Cristales de Andorita	
	
Espectro EDS de cristal de la Andorita.	

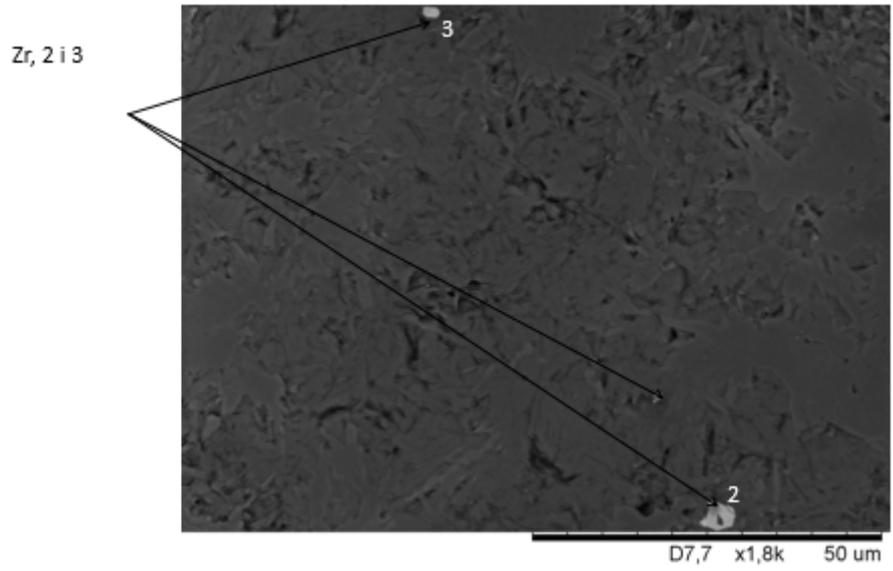
SJ-12-04	
METÁLICOS	Boulangerita (Blg) y Estibina (Stb).
TEXTURAS	Contacto entre la matriz de Estibina y boulangerita rellenando la zona fracturada.
 <p style="text-align: center;">JLP12-0069 D13,0 x2,0k 30 um</p>	
Contacto entre la estibina y la boulangerita, en una zona de fractura.	
 <p style="text-align: center;">test 02/01/1980 19:49:21 15,0 0,52</p>	
Espectro EDS de la boulangerita.	

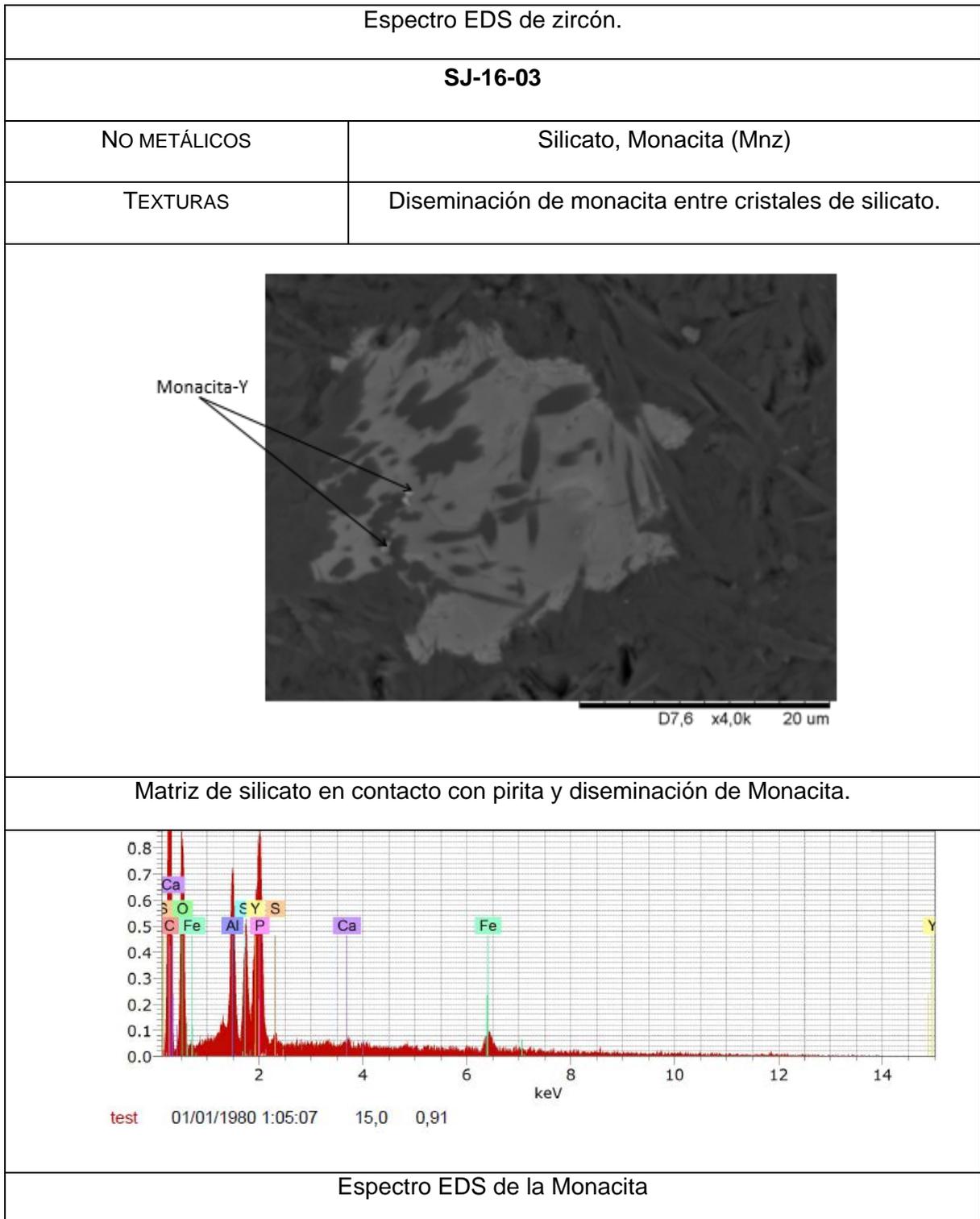
SJ-12-05	
NO METÁLICOS	Boulangerita.
TEXTURAS	Veta rellenada por cristales de Boulangerita.
	
Cristales de Boulangerita rellenoando una veta.	
	
Espectro EDS de la Boulangerita.	

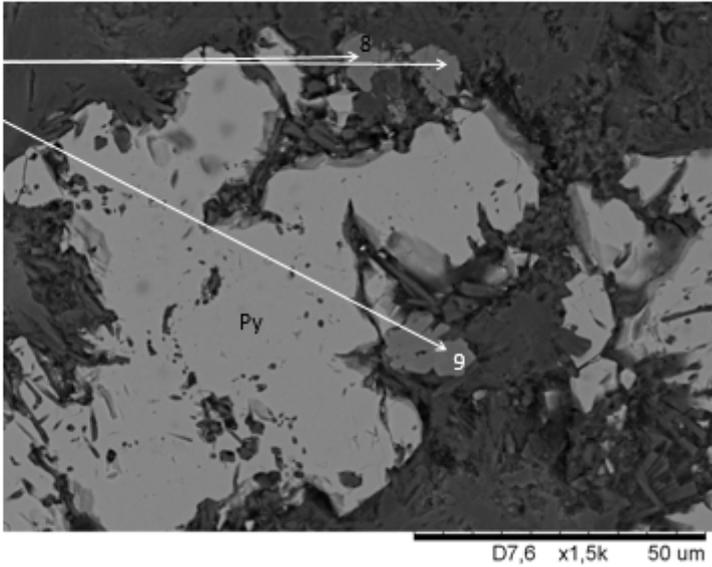
SJ-12-07	
METÁLICOS	Boulangerita
TEXTURAS	Veta rellena por cristales aciculares de boulangerita. Envuelta por una formación de Cuarzo, con cristales de pirita que reemplazan cristales de Cuarzo euedrales.
<p>Veta rellena por cristales aciculares de boulangerita, la veta está envuelta de Cuarzo y de pirita que reemplaza cristales de cuarzo euedrales.</p>	
<p>Espectro EDS de cristal de boulangerita.</p>	

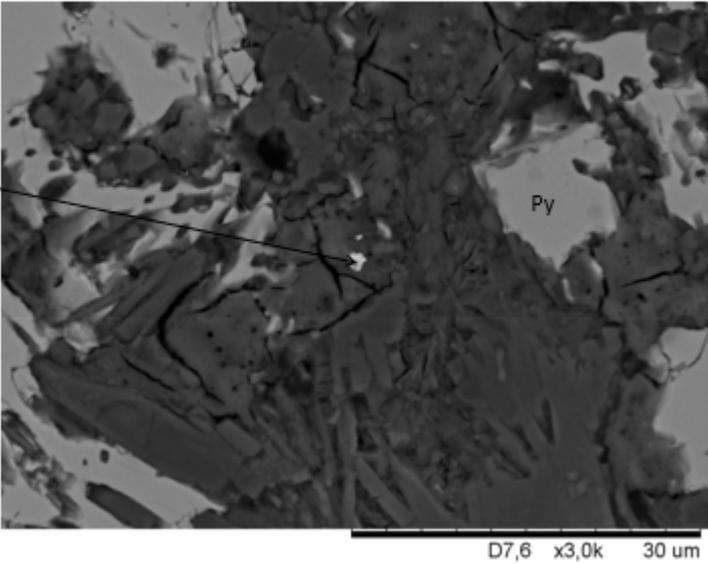
SJ-14-01	
METÁLICOS	Pirita (Py) y Galena (Gn)
TEXTURAS	Contacto entre matriz de pirita y matriz de galena
	
Contacto entre pirita y galena.	

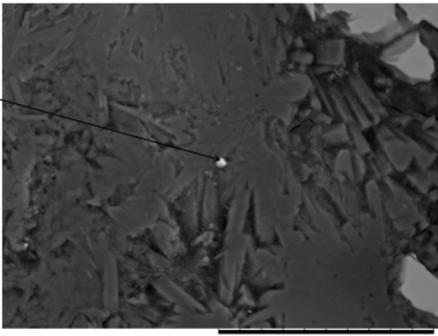
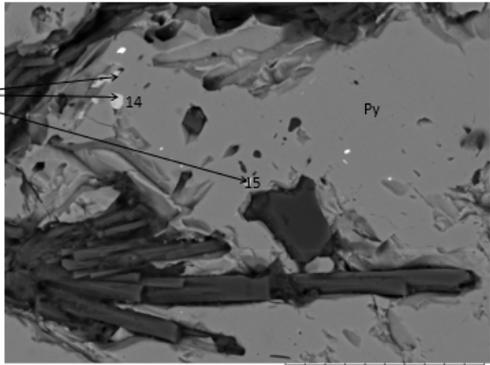
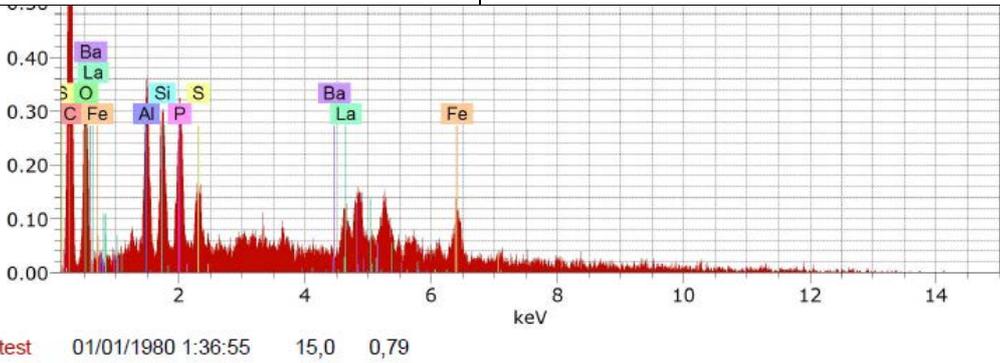
SJ-16-01	
METÁLICOS	Arsenopirita (<i>Apy</i>), pirita (<i>Py</i>)
TEXTURAS	Paragénesis entre pirita (<i>Py</i>) – arsenopirita (<i>Aspy</i>). Intrusión a partir de una fractura de un silicato.
	
Matriz de pirita con diseminación de arsenopirita, e intrusión de un feldespato.	

SJ-16-02	
NO METÁLICOS	Zircón (Zr).
TEXTURAS	Matriz de silicato con diseminación de zircons.
	
Matriz de silicato con diseminación de zircons.	



SJ-16-04	
NO METÁLICOS	Silicato
METÁLICOS	Rutilo (Rtl), Pirita (Py)
TEXTURAS	Silicato
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;">Ti, Rutilo</div>  </div> <p style="text-align: right; margin-right: 20px;">D7,6 x1,5k 50 um</p>	
Pirita en contacto con silicato de formación posterior, con cristales de rutilo.	

SJ-16-05	
METÁLICOS	Pirita (Py), Estannita (Stn)
NO METÁLICOS	Silicato
TEXTURAS	Matriz de silicato en contacto con pirita, con pequeño cristal en su interior de estannita (10 micras).
 <p style="position: absolute; top: 310px; left: 260px;"> <u>Estannita</u> (Sn + S 10) </p> <p style="position: absolute; top: 345px; left: 670px;">Py</p> <p style="position: absolute; top: 500px; left: 645px;">D7,6 x3,0k 30 um</p>	

SJ-16-06	
NO METÁLICOS	Silicato, Monacita (Mnz)
TEXTURAS	Diseminación de Monacita dentro de matriz de silicato.
	
	
Espectro EDS de la Monacita.	

Espectro EDS de la boulangerita, influenciado por la matriz de pirita.

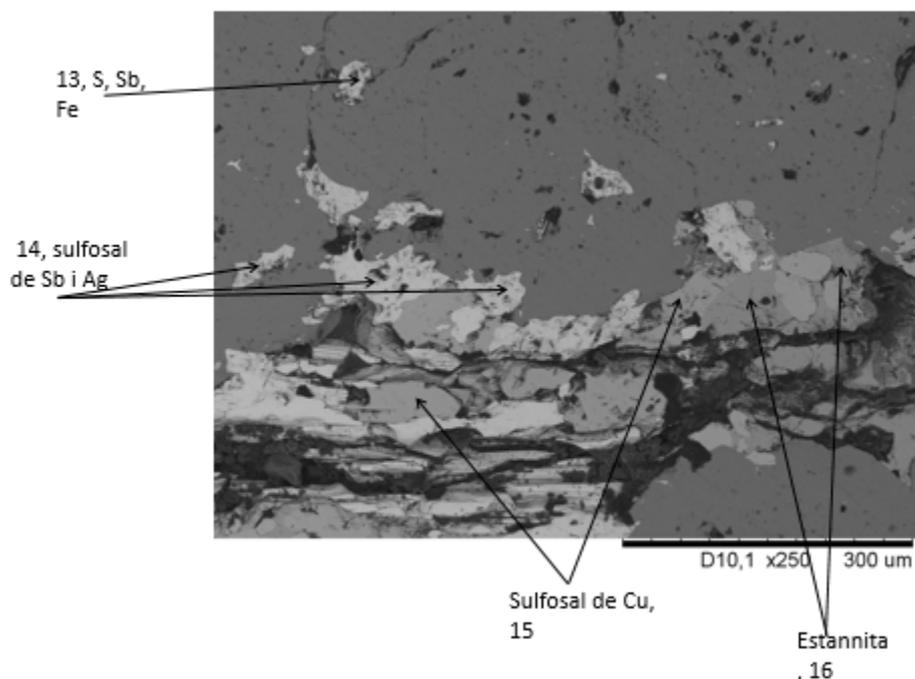
SJ-17-03

METÁLICOS

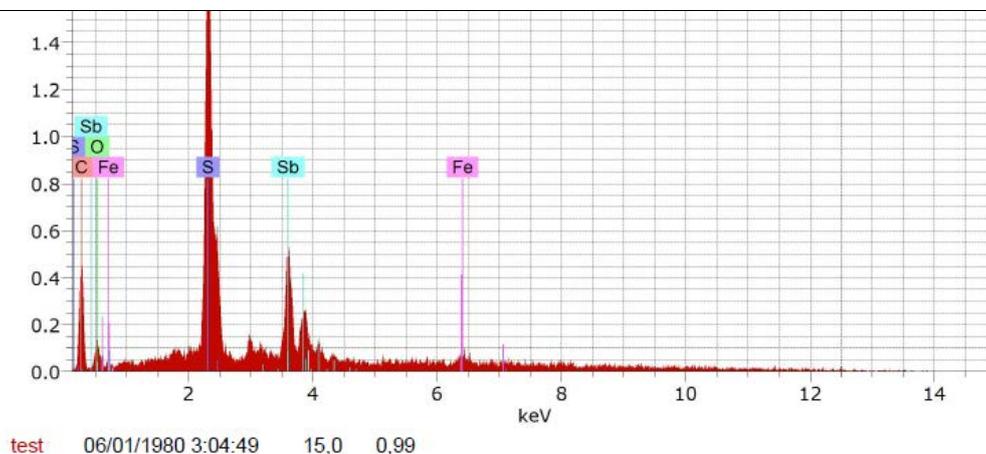
Pirita (py), Miargerite (Mrg), Berthierite(Brt)

TEXTURAS

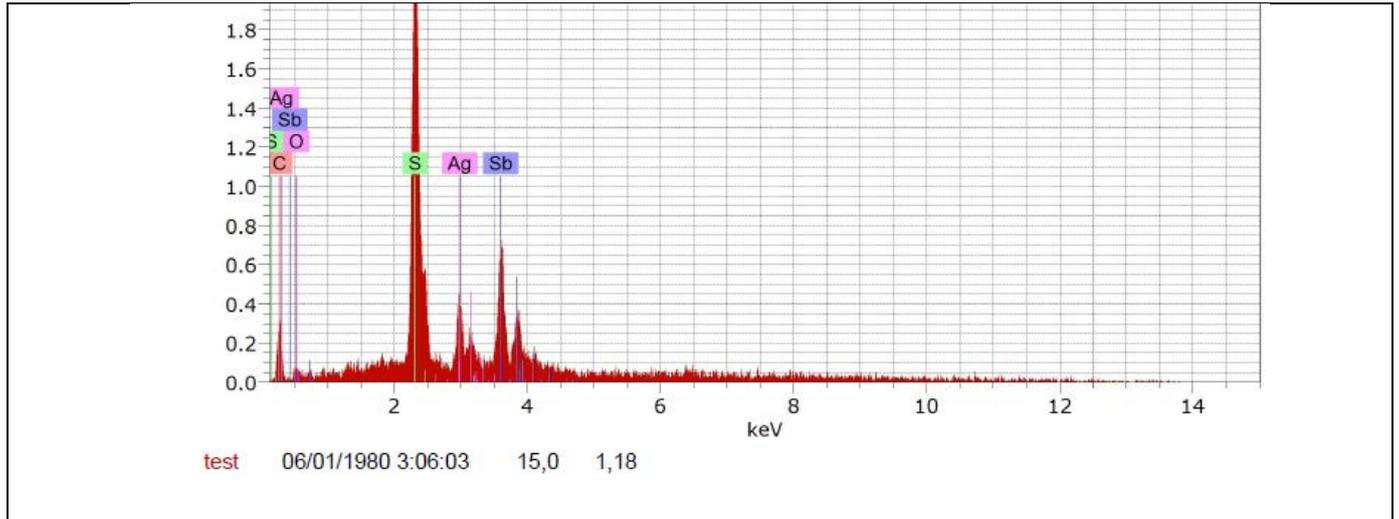
Matriz de pirita con fractura rellena de Miargerite y Berthierite.



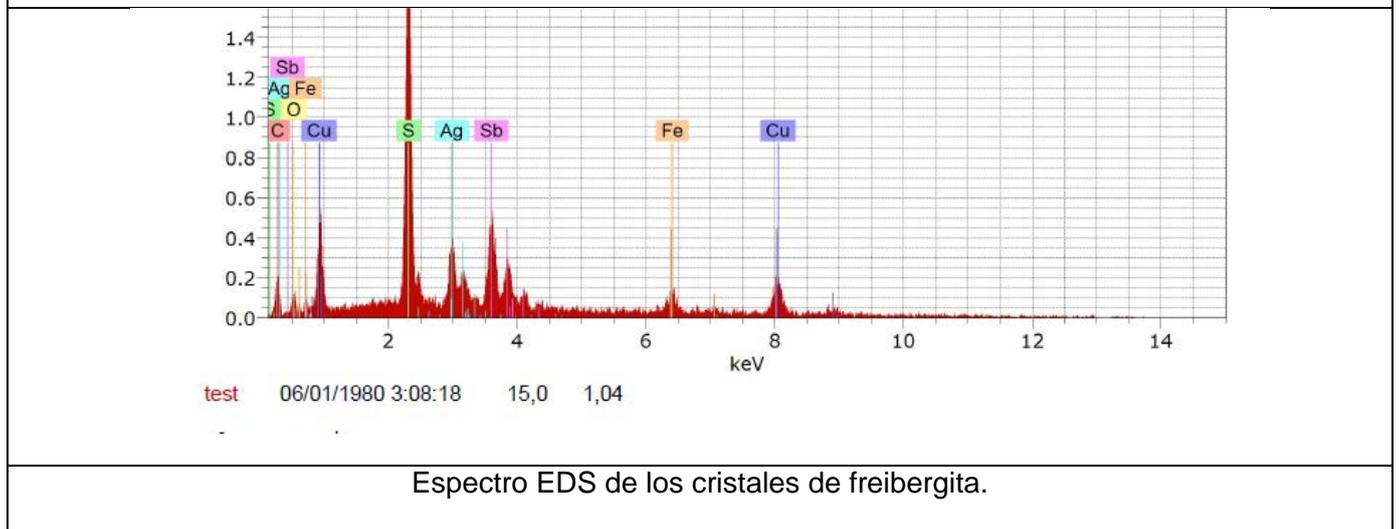
Cristales de miargerite y Bertherite en zona de fractura.



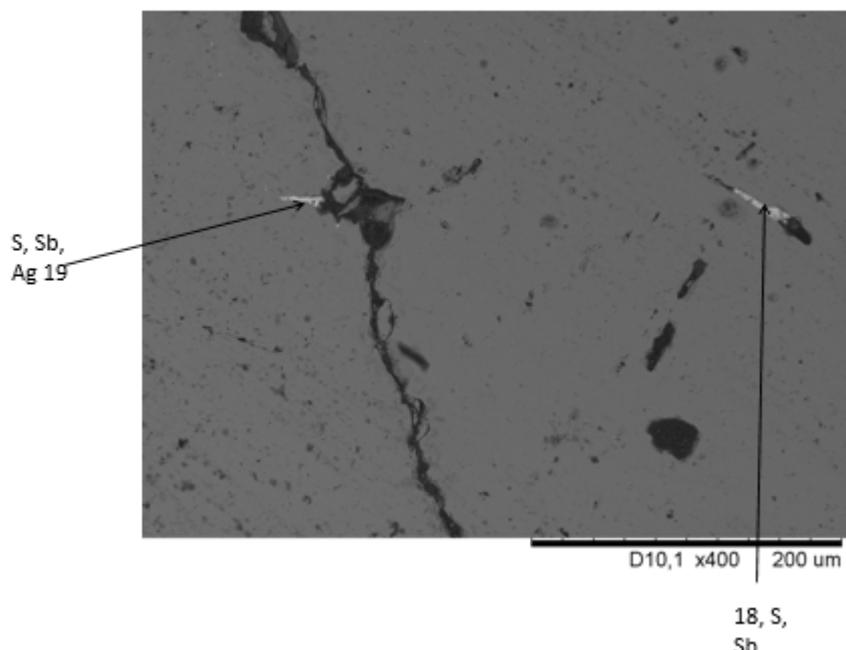
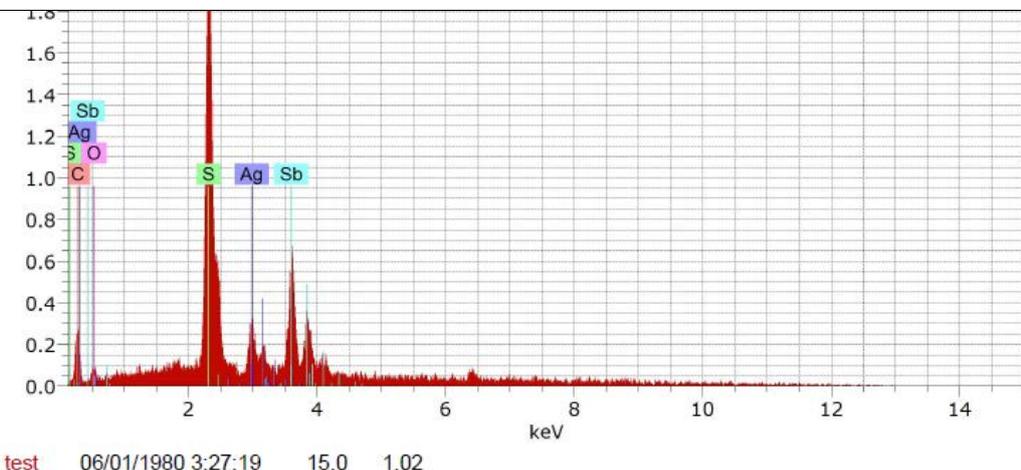
Espectro EDS de los cristales de berthierita.



Espectro EDS de los cristales de mirargierita.



Espectro EDS de los cristales de freibergita.

SJ-17-04	
METÁLICOS	Pirita (Py), Estibina (Stb), miargirita (Mrg)
TEXTURAS	Matriz de pirita con fracturas rellenas por estibina y miargirita.
	
	
Espectro EDS de los cristales de la miargirita.	

SJ-17-05	
METÁLICOS	Pirita (py), Estannita (stn).
TEXTURAS	Matriz de pirita con disseminación de estannita.
Espectro EDS de los cristales de miargirita influenciada por la matriz de pirita.	

SJ-25-01

METÁLICOS

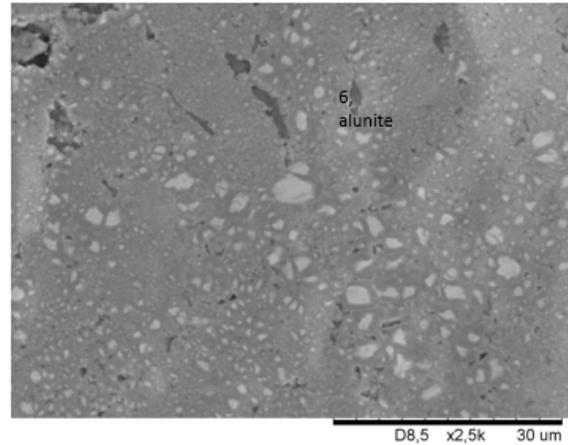
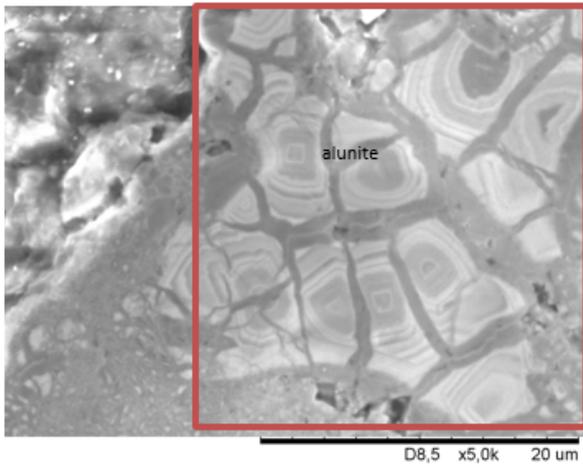
Galena (Gn)

NO METÁLICOS

Alunitas

TEXTURAS

Matriz de cristales de alunitas, con diseminación de cristales de galena.

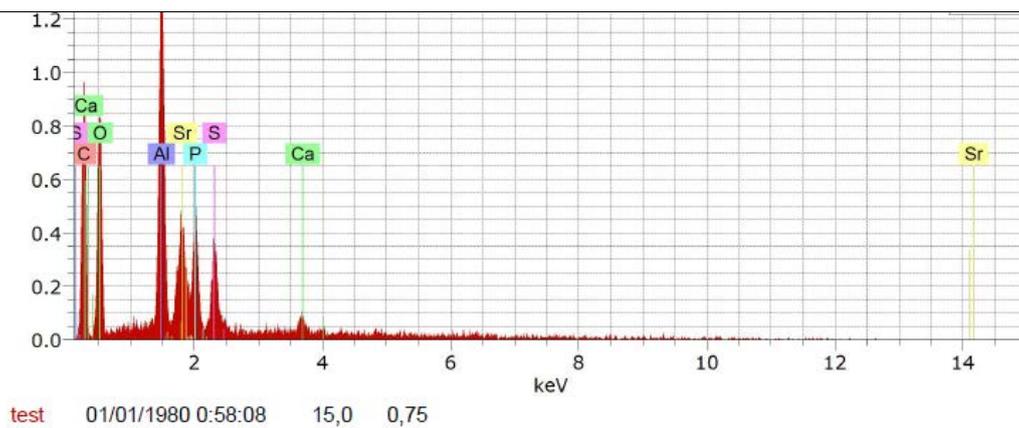


Matriz formada por cristales de alunitas.

Imagen 1 = zonación de las alunitas

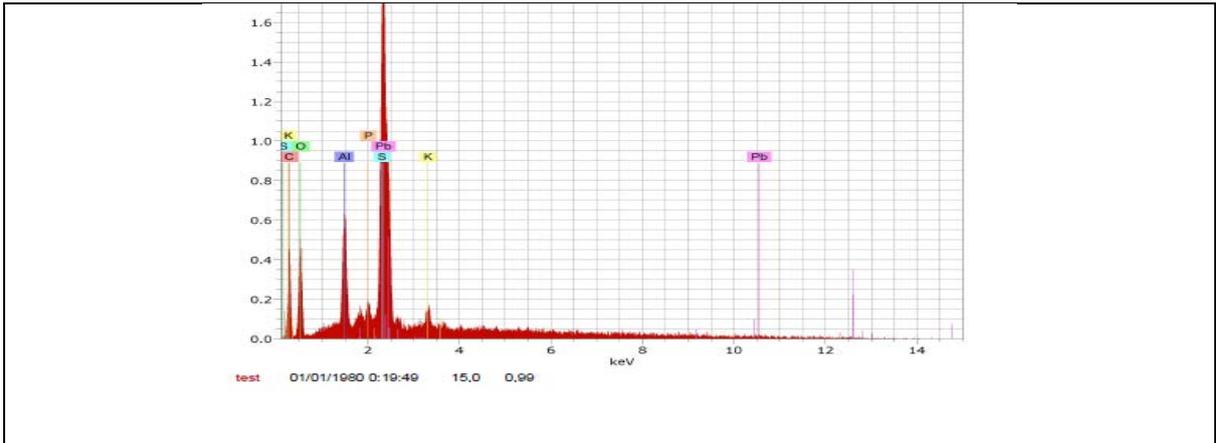
Imagen 2 = matriz formada por cristales de alunitas con diseminación de galena y cristal de tamaño de 1 mm.

Imagen 3 = matriz formada por cristales de alunitas.

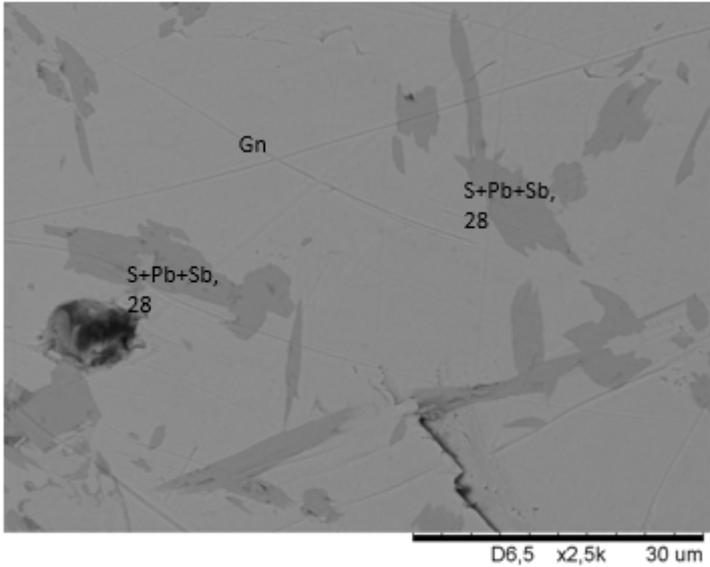
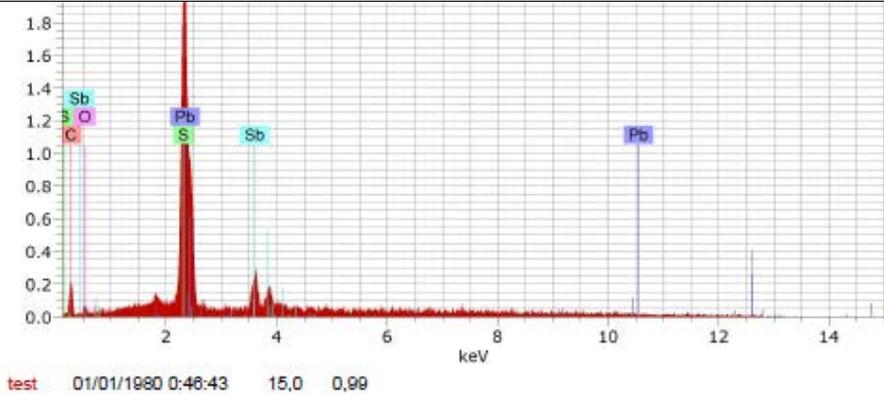


Espectro EDS de los cristales de alunitas.

SJ-25-02	
METÁLICOS	Galena (Gn), Boulangerita (Blg)
NO METÁLICOS	Plumbogumita (Pbg)
TEXTURAS	Matriz formada por fenocristales de galena (vista en planta), con fracturas rellenas de boulangerita y diseminación de cristales de plumbogumita en un 70% zonados.
Espectro EDS de los cristales de boulangerita	

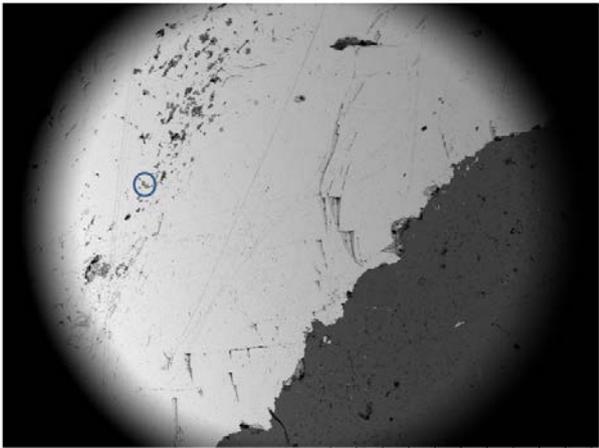
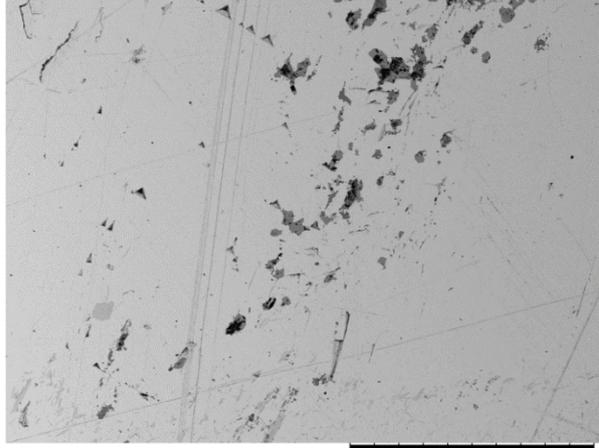
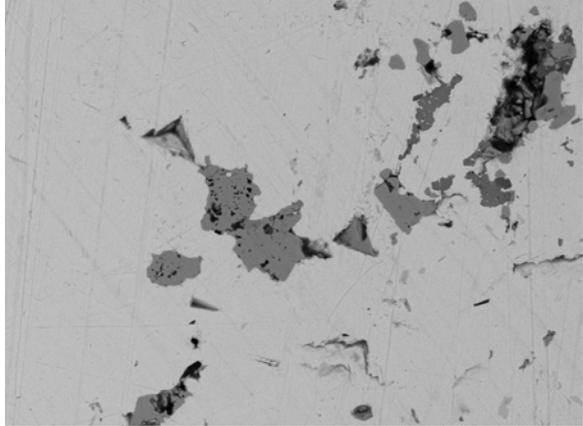
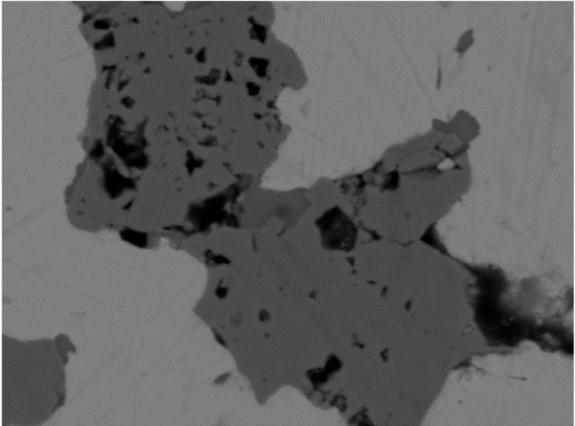


Espectro EDS de los cristales de plumbogonita

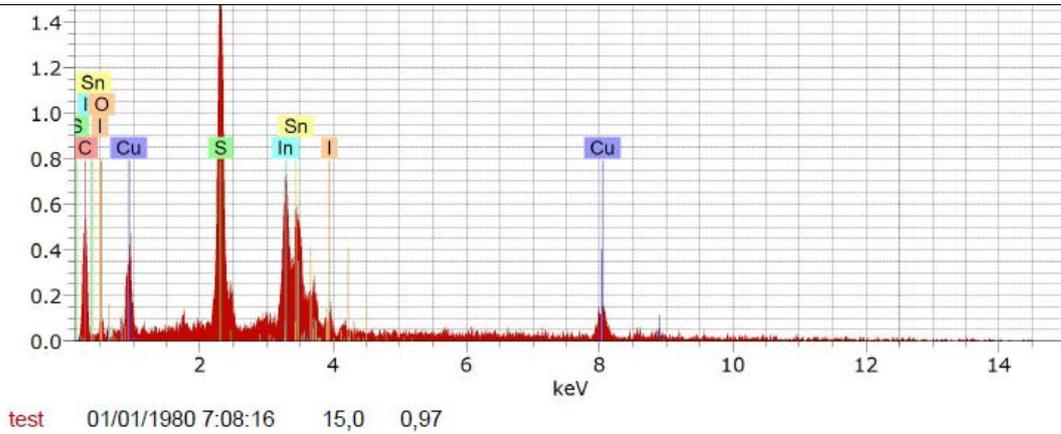
SJ-25-03	
METÁLICOS	Estannita (Stn), boulangerita (Blg)
TEXTURAS	Matriz de galena con diseminación de cristales de boulangerita.
	
Matriz de galena con diseminación de boulangerita	
	
Espectro EDS de los cristales de boulangerita	

SJ-27-02	
METÁLICOS	Galena y greenockita (Gnk)
TEXTURAS	Distribución de las fases minerales galena y greenockita.
<p>Matriz de galena, con contacto con la segunda formación de galena y está en su interior forma un contacto paragenético con la greenockita.</p>	
<p>Espectro EDS de la greenockita (Serie Wurtzite)</p>	

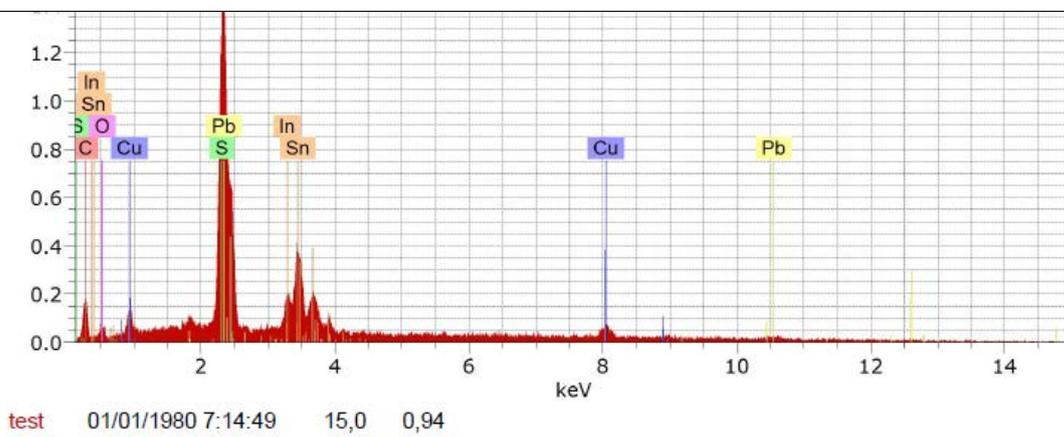
SJ-29-01	
METÁLICOS	Galena (Gn), esfalerita (Sp), cassiterita (Cst), Teallita (Tlt)
TEXTURAS	Formación paragenética de la Galena con la teallita, la esfalerita y la casiterita.
Diseminación de sulfosales en matriz de galena	
Espectro EDS de los cristales de teallita.	

SJ-29-03	
METÁLICOS	Galena (Gn), Cassiterita (Cst) , Sakuraite (Skr),
TEXTURAS	Matriz de Galena con diseminación de Cassiterita.formada en zona mayormente fracturada.
	
 <p style="text-align: right;">D8,2 x80 1 mm</p>	 <p style="text-align: right;">D8,2 x250 300 um</p>
 <p style="text-align: right;">D8,2 x1,2k 50 um</p>	 <p style="text-align: right;">D8,2 x5,0k 20 um</p>

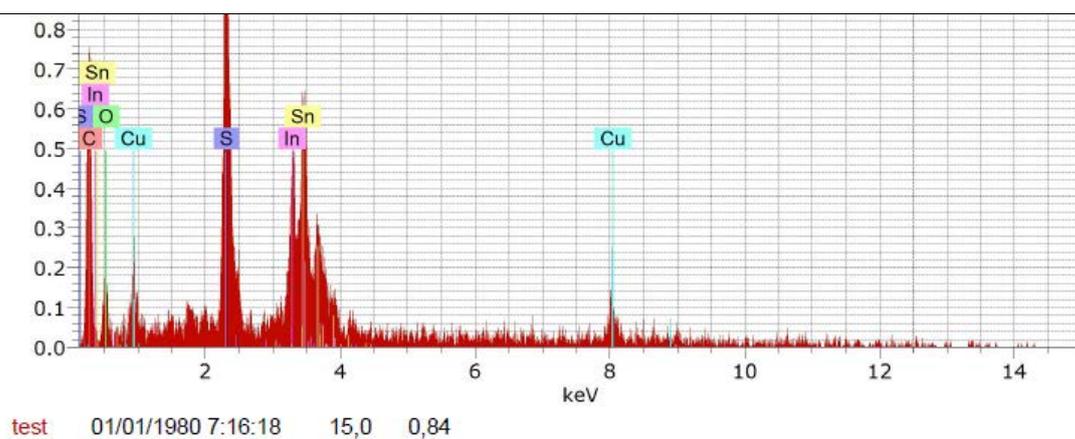
Matriz de Galena con diseminación de Cassiterita.formada en zona mayormente fracturada.



Espectro EDS de los cristales de la Sakuraiita.



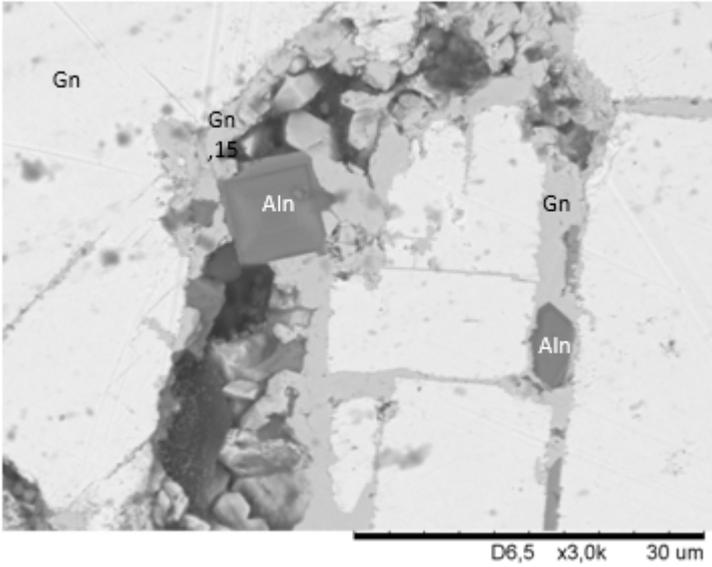
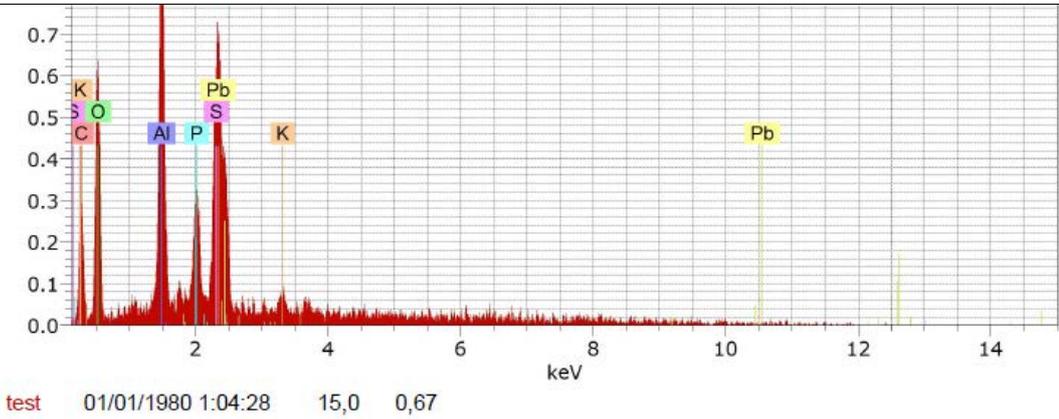
Espectro EDS de los cristales de la Sakuraiita

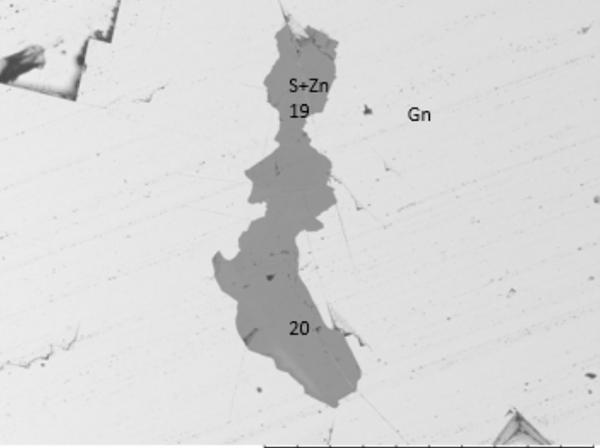
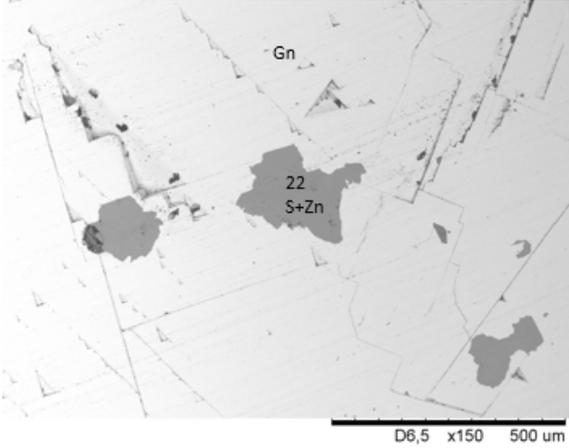


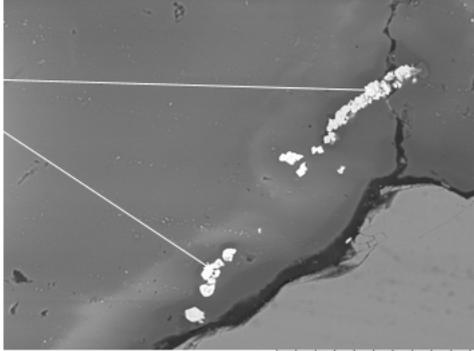
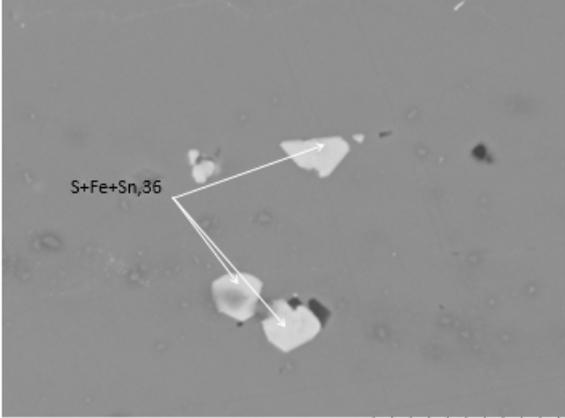
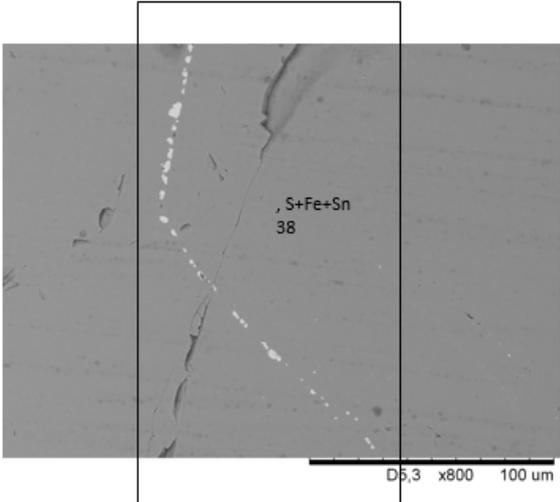
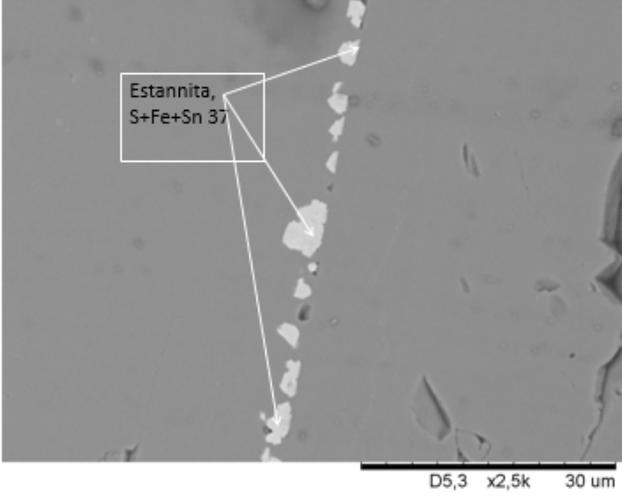
Espectro EDS de los cristales de la Sakuraiita.



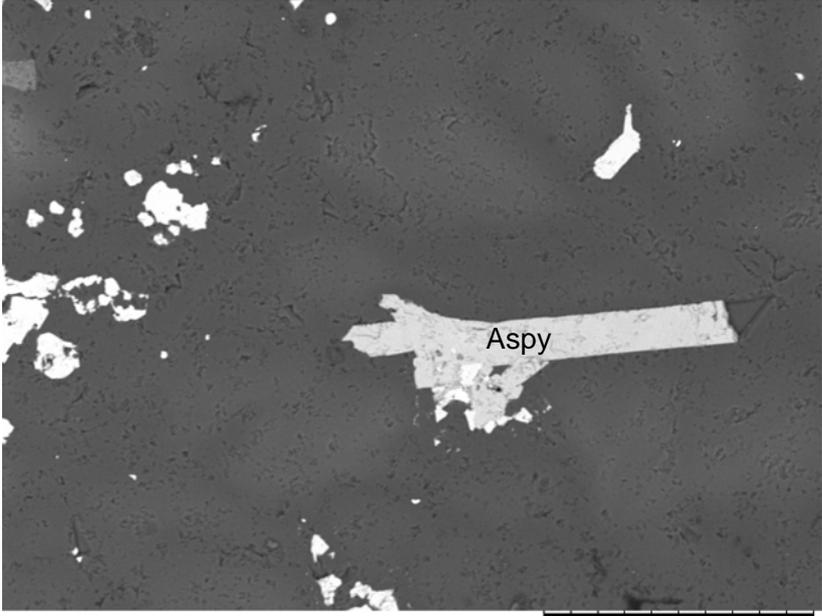
SJ-30-01	
METÁLICOS	Pirita (Py), galena (Gn), Estannita (Stn),
TEXTURAS	Formación paragenètica. Diseminación de estannita en pirita.
<p>Matriz formada por cristales de pirita, formados parageneticamente con la Galena, diseminación de la estannita y formación de esta fase mineral en las zonas de fractura.</p>	

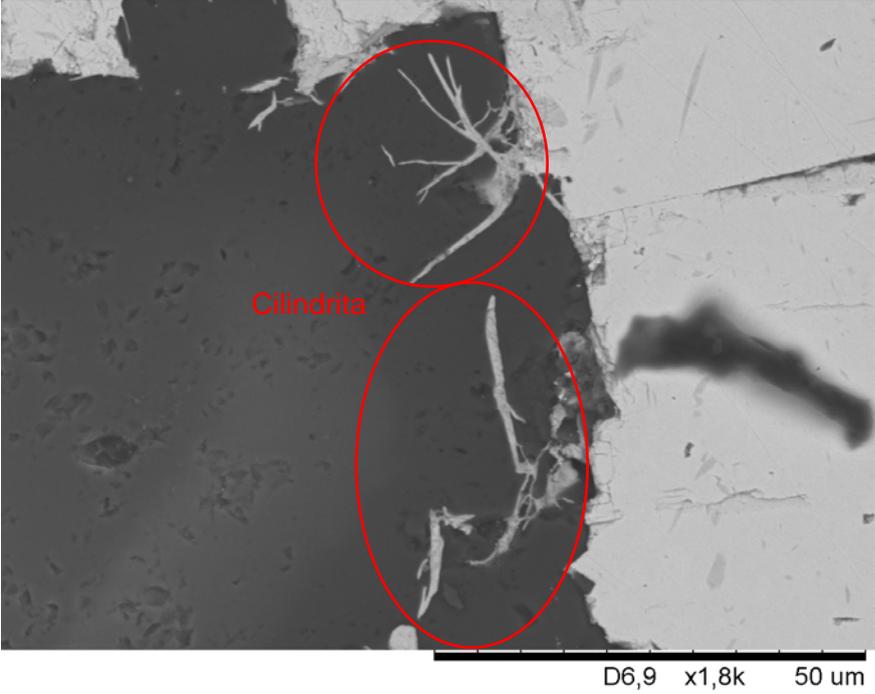
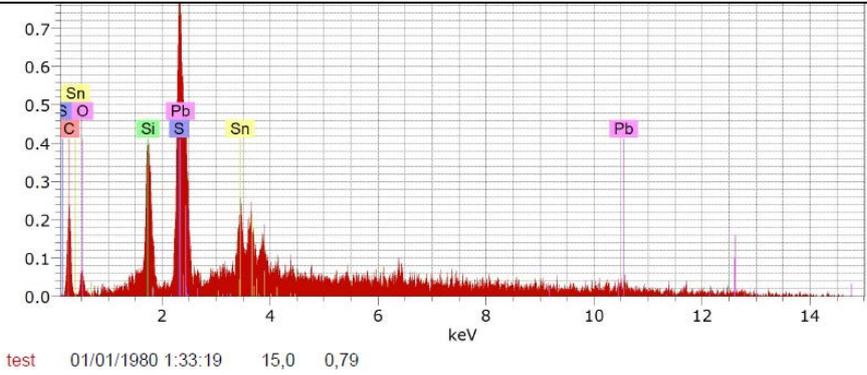
SJ-30-02	
METÁLICOS	Galena (Gn).
NO METÁLICOS	Alunita (Aln)
TEXTURAS	Fractura en la matriz de galena rellena por cristales de alunitas.
	
Fractura en la matriz de galena rellena por cristales de alunitas.	
	
Espectro EDS de los cristales de plumbogumita.	

SJ-30-03	
METÁLICOS	Galena (Gn), Esfalerita (Sp).
TEXTURAS	Formación paragenética.
	
Formación paragenetica entre la matriz de galena y la diseminación de esfalerita.	

SJ-30-04	
METÁLICOS	Galena (Gn), Estannita (Stn)
TEXTURAS	Matriz de Galena con diseminación de cristales de Estannita formadas parageneticamente.
	
	
Diseminación de estannita en matriz de galena.	

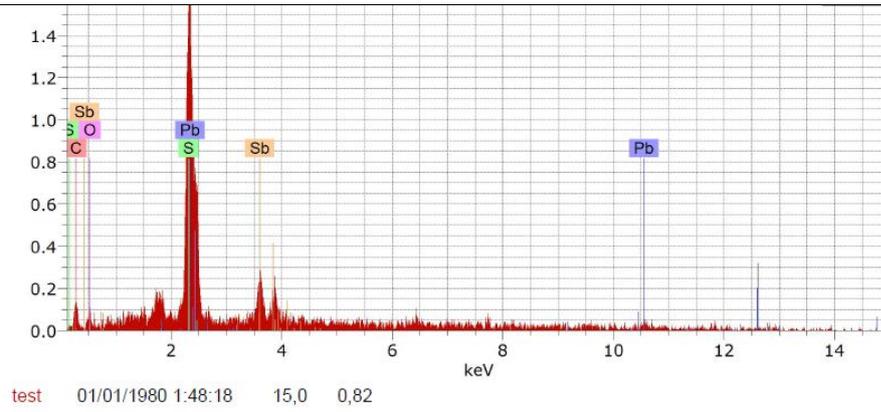
SJ-30-05	
METÁLICOS	Galena (Gn), Esfalerita (Sp), Estannita (Stn).
TEXTURAS	Textura del contacto entre las fases minerales metálicas.
Matriz de galena	
Espectro EDS de los cristales de Taellita.	

SJ-46-02	
NO METÁLICOS	Arsenopirita (Aspy)
TEXTURAS	Contacto paragenético entre arsenopirita y silicato.
 <p style="text-align: right; margin-right: 50px;">D7,2 x600 100 um</p>	
Diseminación de cristales de arsenopirita	

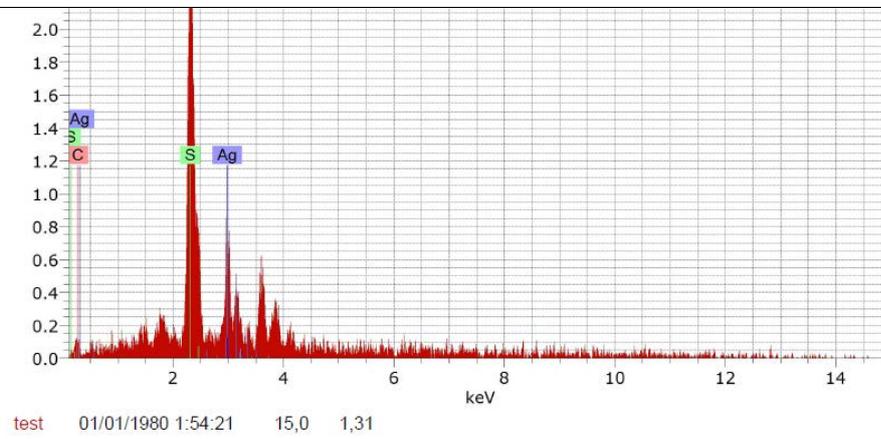
SJ-46-04	
METÁLICOS	Cilindrita (Cld)
TEXTURAS	Cylindrita en forma de relleno de vetas 200 micras aprox.
	
Cylindrita relleno de vetas.	
	
Espectro EDS de los cristales de cilindrita.	

SJ-46-05	
METÁLICOS	Andorita (And), Boulangerita (Blg), Acanthita (Acn)
TEXTURAS	Matriz formada por cristales de .sulfosales (Andorita, boulangerita y Acanthita).
1	2
<p style="text-align: right;">D7,0 x1,8k 50 um</p>	<p style="text-align: right;">D7,0 x2,5k 30 um</p>
<p style="text-align: right;">D7,0 x1,5k 50 um</p>	
<p>Matrices de sulfosales. Imagen 1= Andorita, Imagen 2 = boulangerita Imagen 3= Acanthita.</p>	
<p>test 01/01/1980 1:47:33 15,0 0,88</p>	

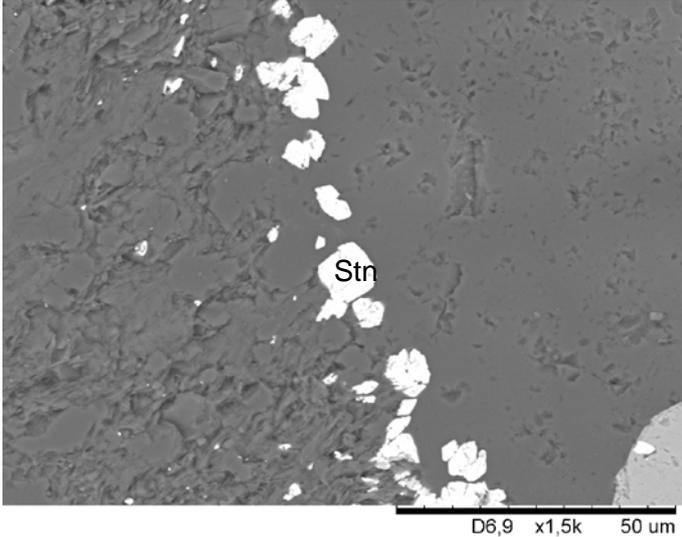
Espectro EDS de los cristales de la Andorita

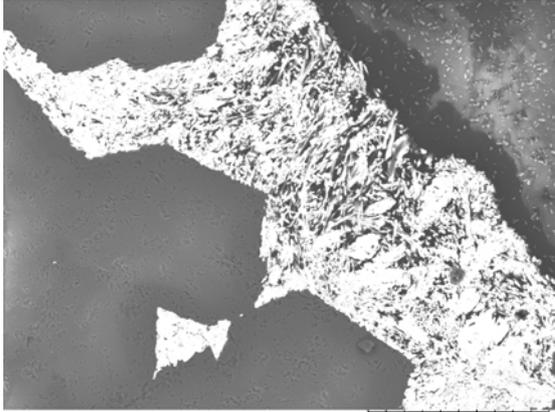
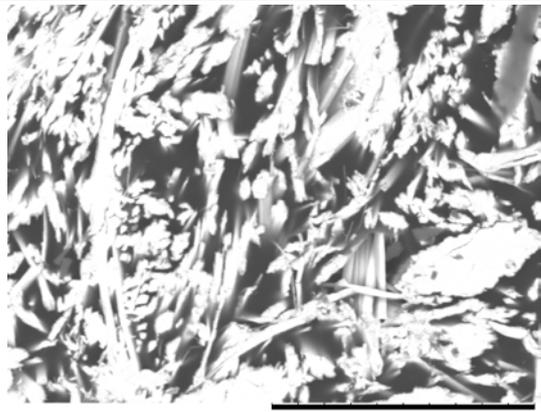


Espectro EDS de los cristales de boulangerita.

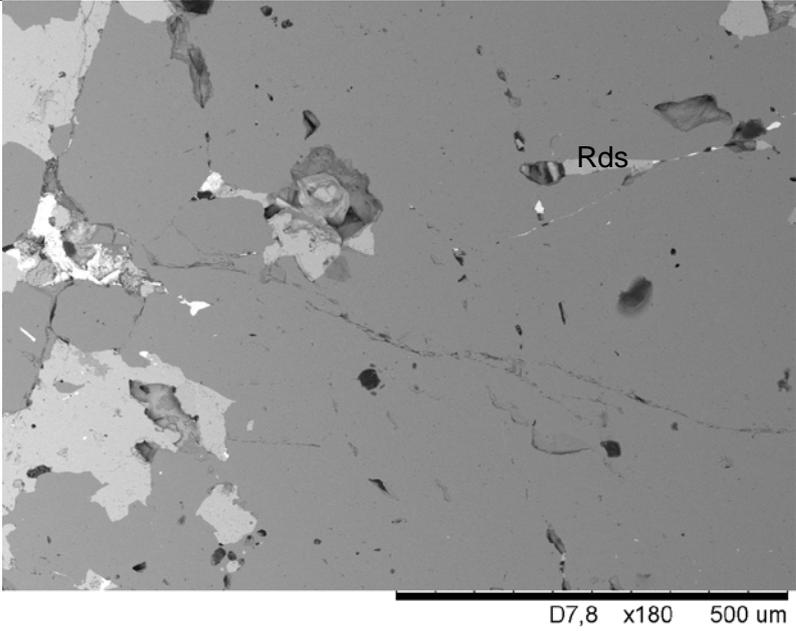
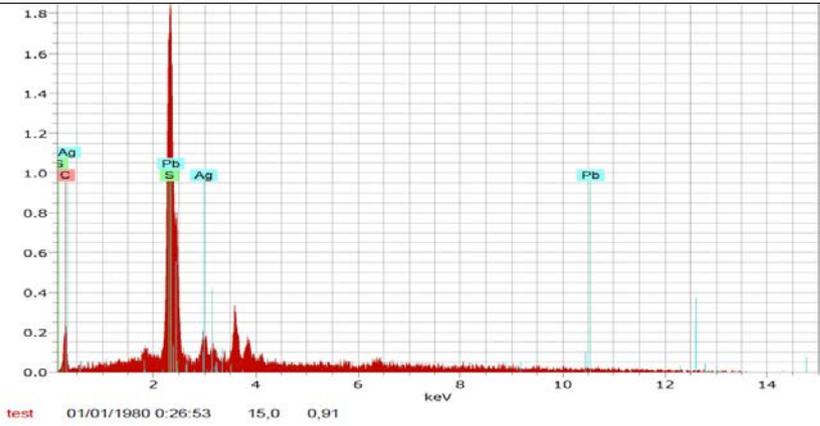


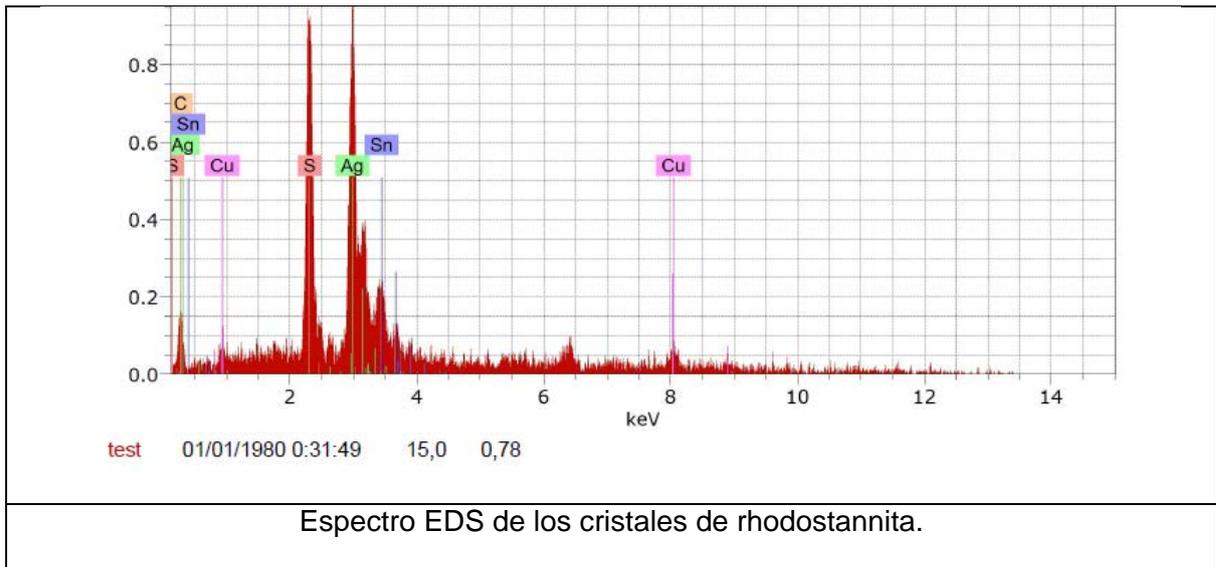
Espectro EDS de los cristales de Acanthita.

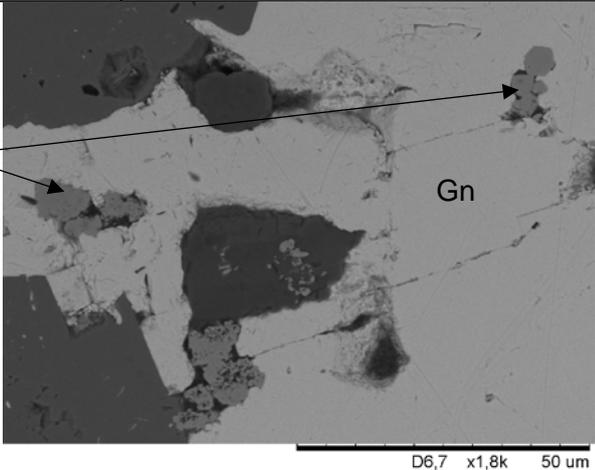
SJ-46-09	
METÁLICOS	Estannita (Stn).
TEXTURAS	Diseminación de la Estannita en silicato.
 <p style="text-align: center;">Stn</p> <p style="text-align: right;">D6,9 x1,5k 50 um</p>	
Diseminación de estannita en matriz de silicato.	

SJ-46-12	
METÁLICOS	Andorita (And).
TEXTURAS	Matriz de andorita relleno de fractura de Cuarzo.
 	
<p>Matriz formada por cristales de andorita. Imagen 2 = detalle de la matriz de andorita.</p>	

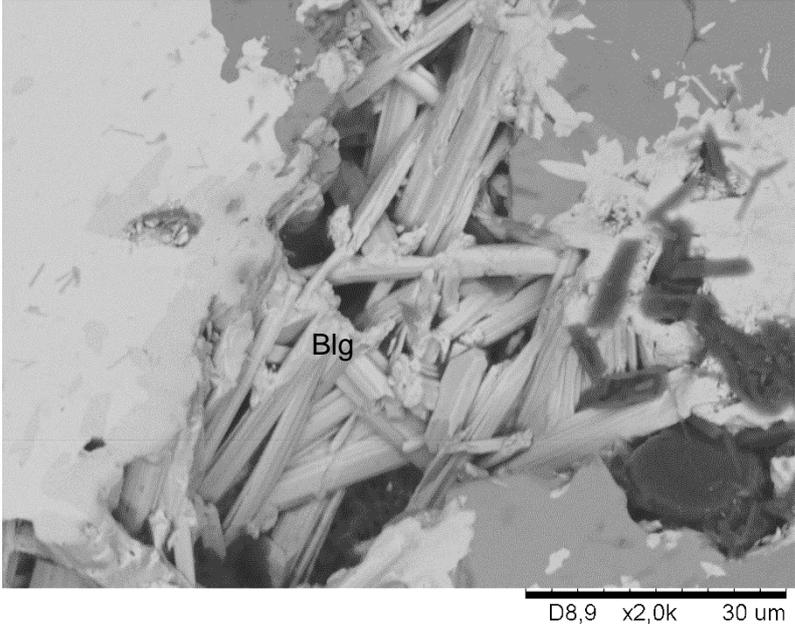
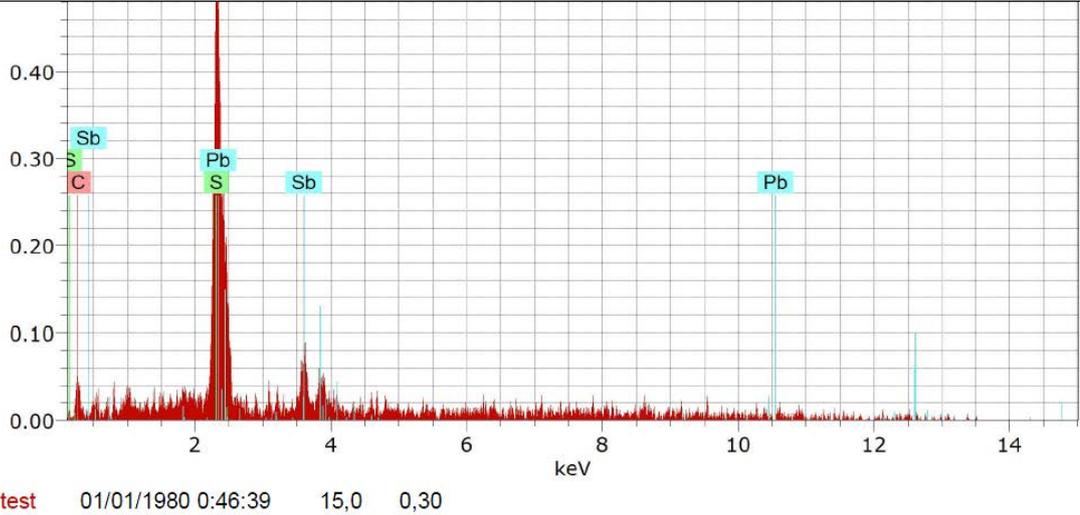
SJ-61-01	
METÁLICOS	Pirita (Py), Estannita (Stn), Miargyrita (Mrg).
TEXTURAS	Contacto entre la pirita y la miargyrita, estannita en zona de alteración y fractura.
Contacto pirita y la miargyrita, estannita en zona de alteración y fractura	
Espectro EDS de los cristales de miargyrita.	

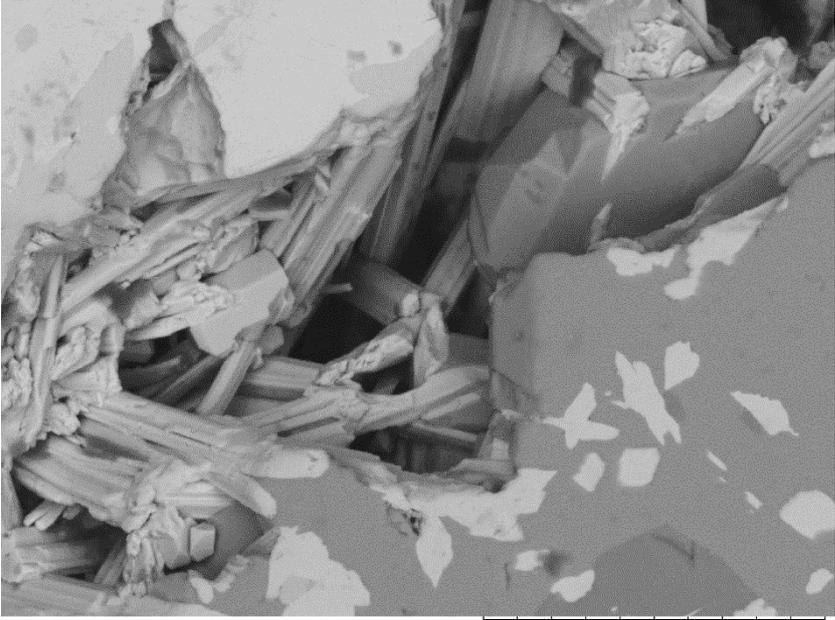
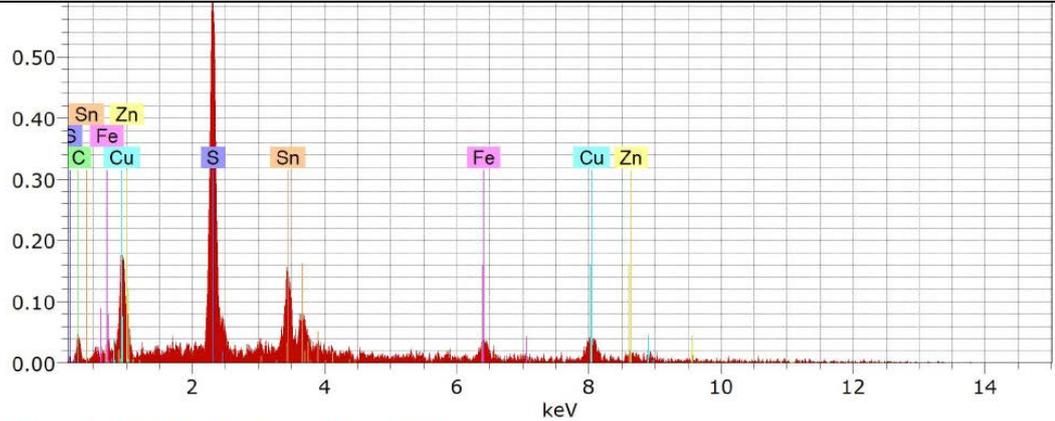
SJ-61-02	
METÁLICOS	Pirita (Py), Galena(Gn), Rhodostannita (Rdstn), estannita (Stn)t
TEXTURAS	Contacto entre la pirita y la estannita, en zona de fractura crecimiento de cristales de rhodostannita.
	
Pirita y la estannita (Stn), en zona de fractura crecimiento de cristales de rhodostannita.	
	
Espectro EDS de los cristales de galena argentífera.	

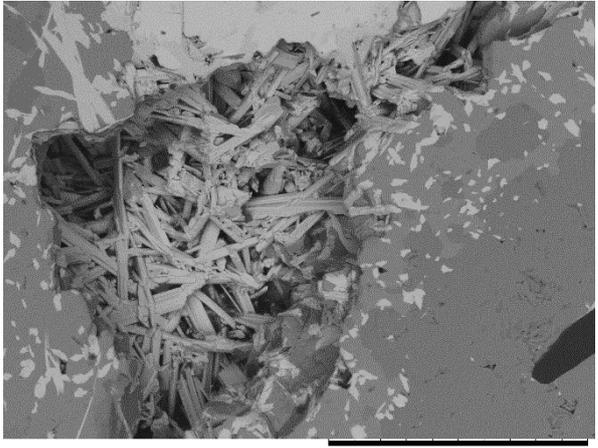
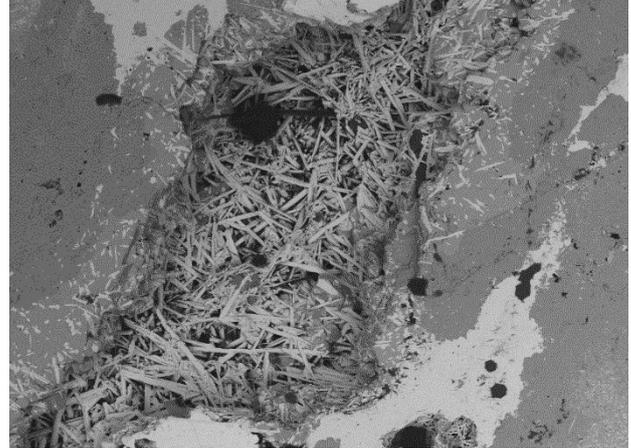
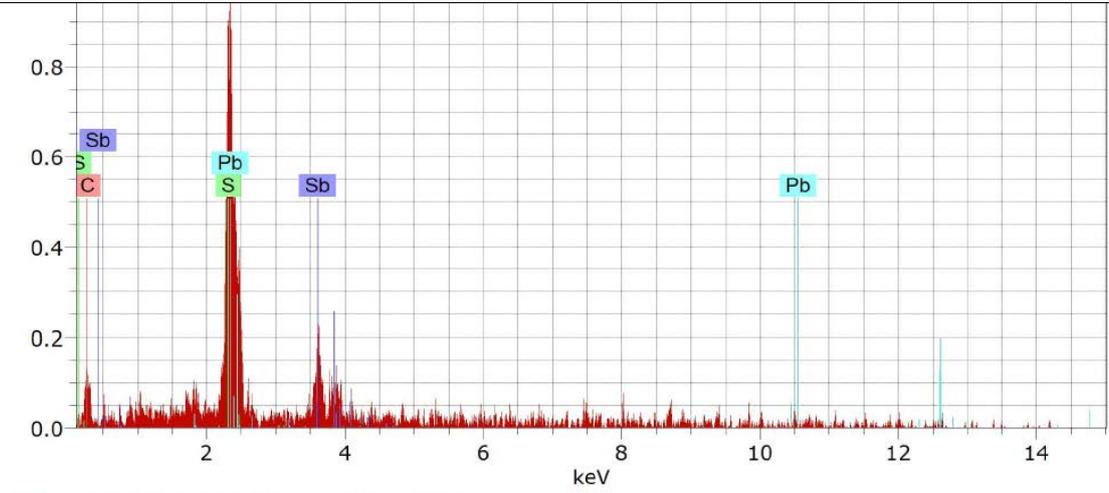


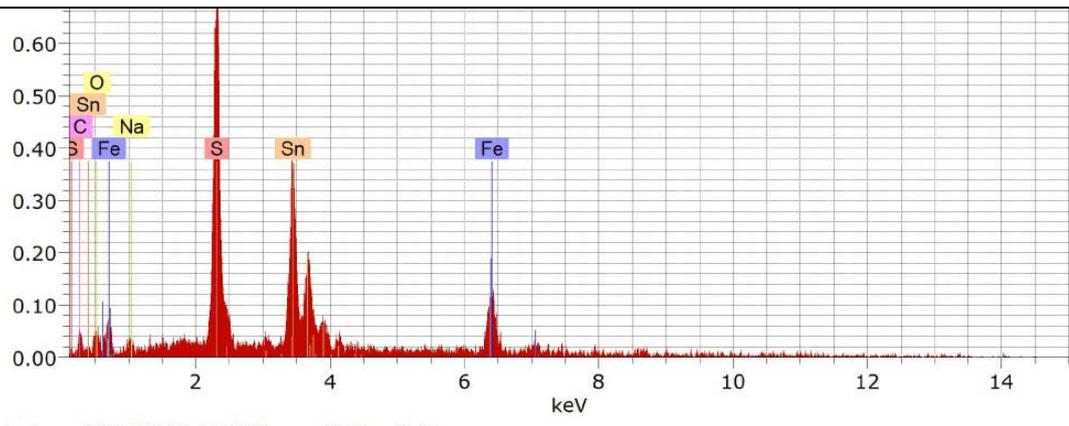
SJ-83-03	
METÁLICOS	Galena (gn), Estannita (Stn).
TEXTURAS	Contacto paragenético entre cuarzo y galena. Diseminación de Estannita.
 <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">D6,7 x1,8k 50 um</p>	
Imagen Contacto entre cuarzo y galena	

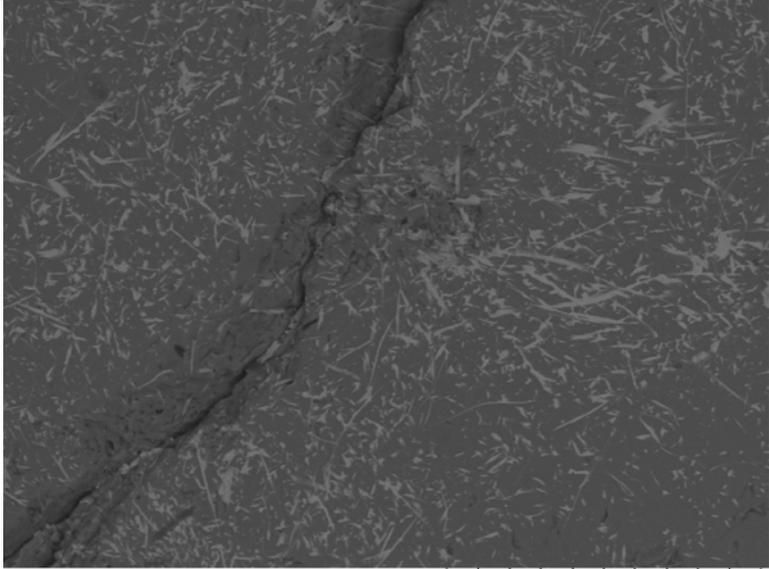
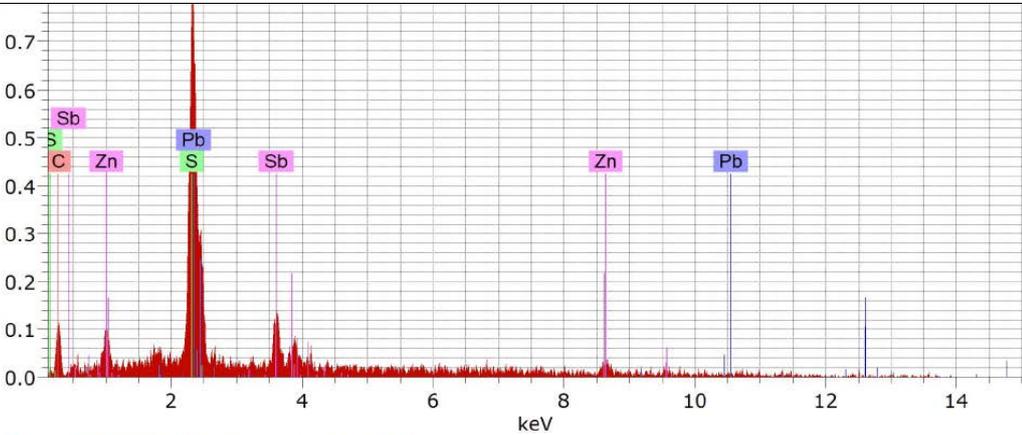
SJ-83-06	
METÁLICOS	Galena (Gn), pirita (Py), Teallita (TII).
TEXTURAS	<p>Matriz de Galena con diseminación de Teallita.</p> <p>Silicato en forma de relleno de una fractura.</p> <p>Pirita relleno de fenocristal de cuarzo.</p>
Matriz de Galena con diseminación de Taellita.	
Espectro EDS de los cristales de Teallita.	

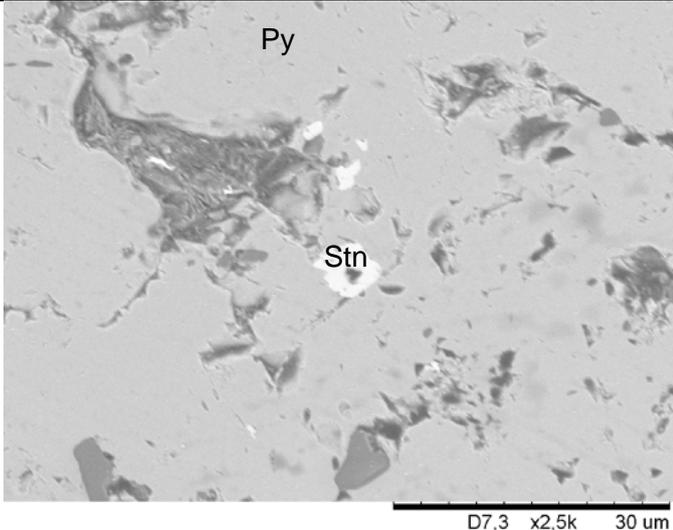
SJ-84-02	
METÁLICOS	Boulangerita (Blg)
TEXTURAS	Zona de fractura con presencia de cristales aciculares de boulangerita.
	
Cristales aciculares de boulangerita.	
	
Espectro EDS de los cristales de boulangerita.	

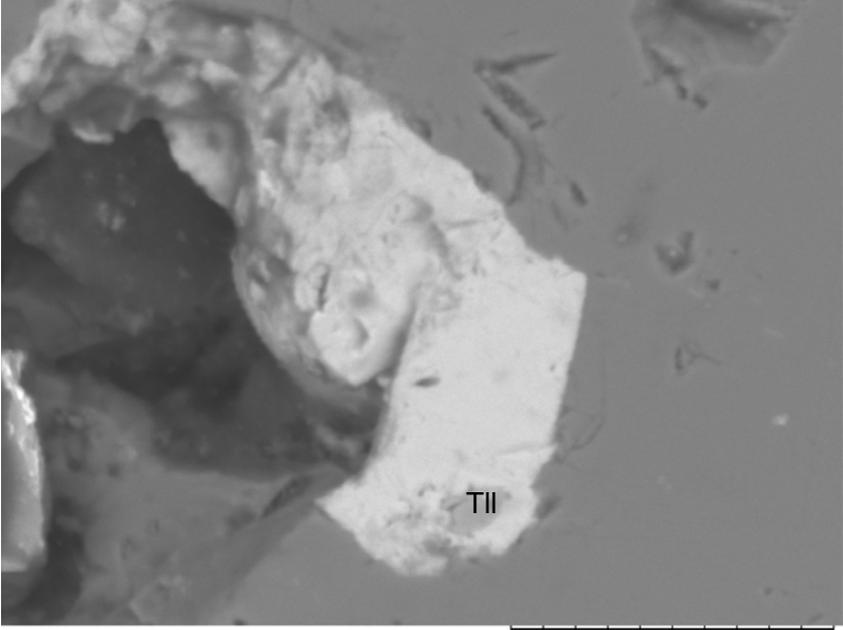
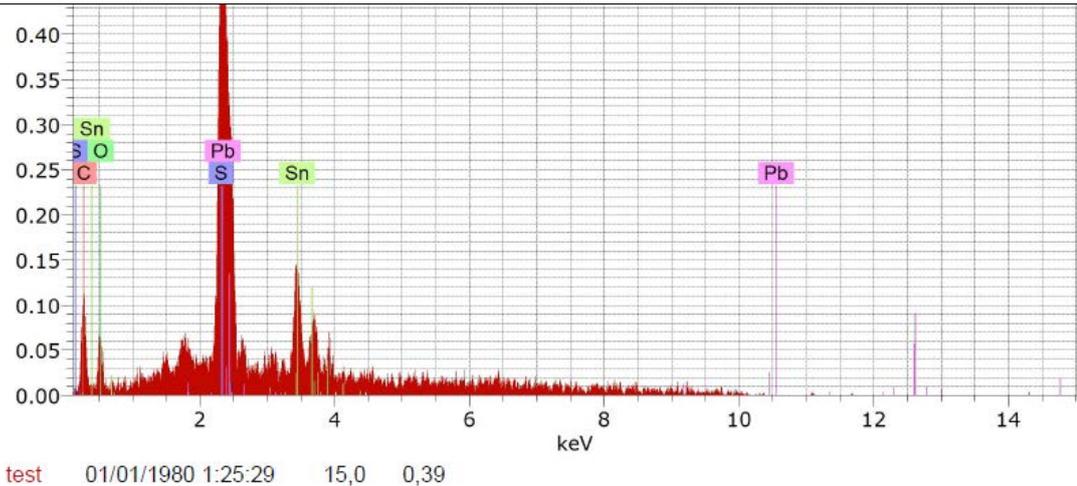
SJ-84-03	
METÁLICOS	Ferrokersterita o estannoidita.
TEXTURAS	Matriz formada por cristales de ferrokersterita o Estannoidita en fractura.
 <p style="text-align: right;">D9,0 x2,5k 30 um</p>	
Fractura rellena de ferrokersterita o estannoidita.	
 <p>test 01/01/1980 0:53:45 15,0 0,35</p>	
Espectro EDS de los cristales de ferrokersterita o estannoidita.	

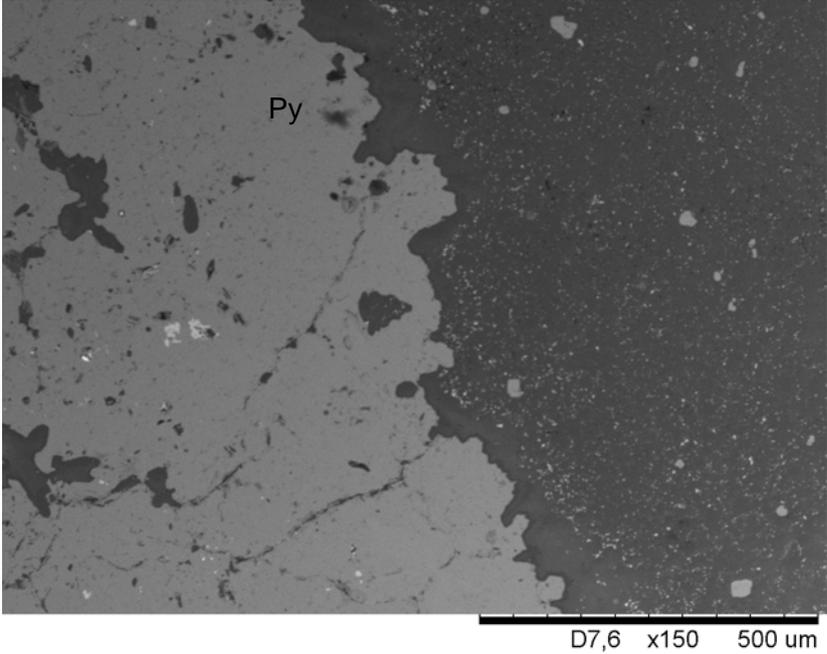
SJ-84-05	
METÁLICOS	Boulangerita (Blg).
TEXTURAS	Fracturas rellenada por boulangerita.
 <p style="text-align: right; font-size: small;">D9,0 x800 100 um</p>	 <p style="text-align: right; font-size: small;">D9,0 x250 300 um</p>
3 imágenes de fracturas rellenas por cristales de boulangerita.	
 <p style="font-size: small; margin-top: 5px;">test 02/01/1980 6:44:30 15,0 0,46</p>	
Espectro EDS de los cristales de boulangerita	

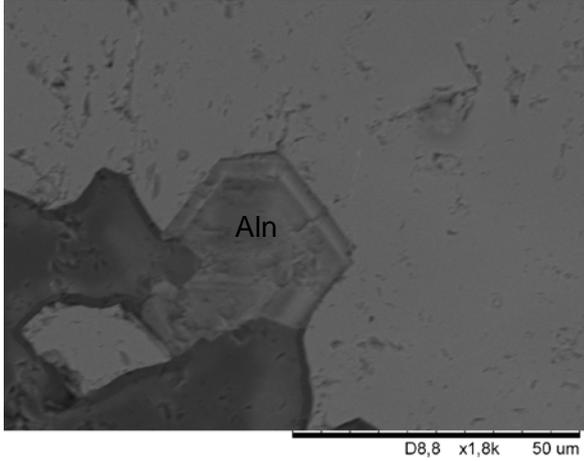
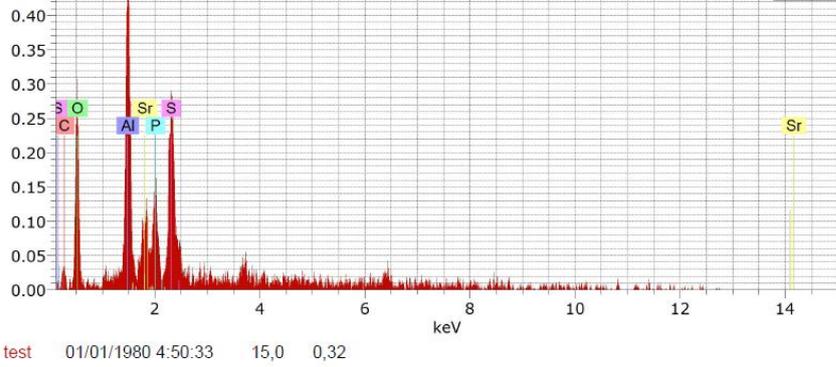
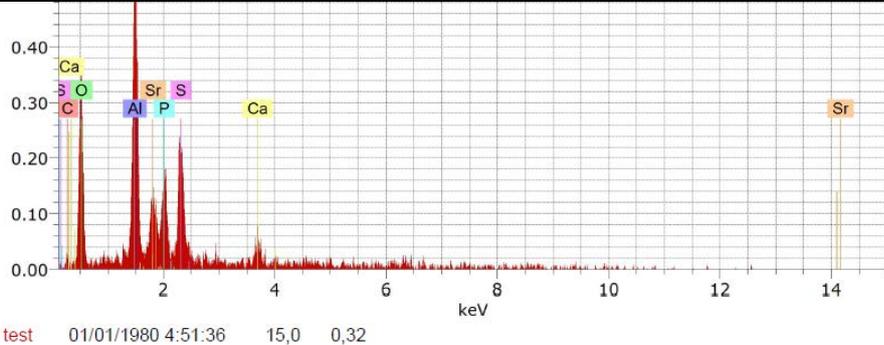
SJ-84-07	
METÁLICOS	Esfalerita (Sp)
TEXTURAS	Diseminación de Sulfosal de Sn, Fe, Zn.
	
Zona de fractura con diseminación de sulfosal de Sn, Fe, Zn, en matriz de Esfalerita.	
	
Espectro EDS de los cristales de sulfosal de Sn, Fe, Zn.	

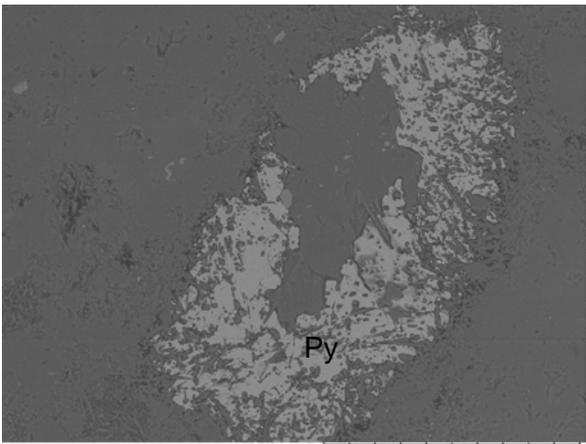
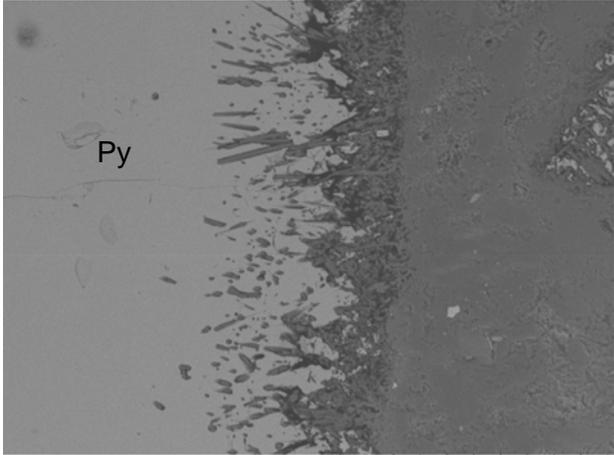
SJ-84-08	
METÁLICOS	Esfalerita (Sp), Boulangerita (Blg)
TEXTURAS	Matriz de esfalerita con diseminación de cristales de boulangerita.
 <p style="text-align: right; margin-right: 50px;">D9,0 x1,5k 50 um</p>	
Matriz de esfalerita con diseminación de cristales de boulangerita.	
 <p style="margin-top: 10px;">test 02/01/1980 8:42:46 15,0 0,43</p>	
Espectro EDS de los cristales de boulangerita, con influencia de la matriz de esfalerita.	

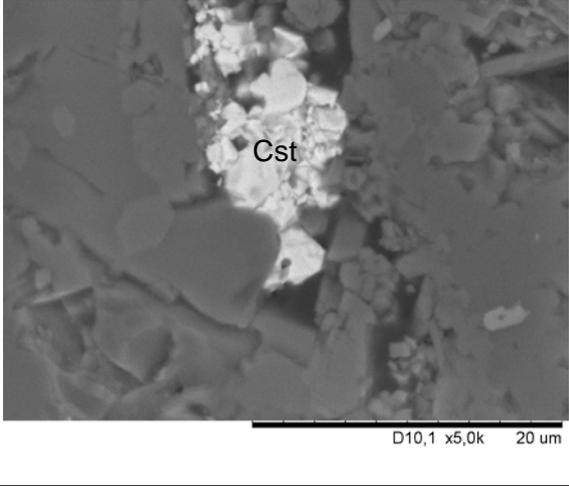
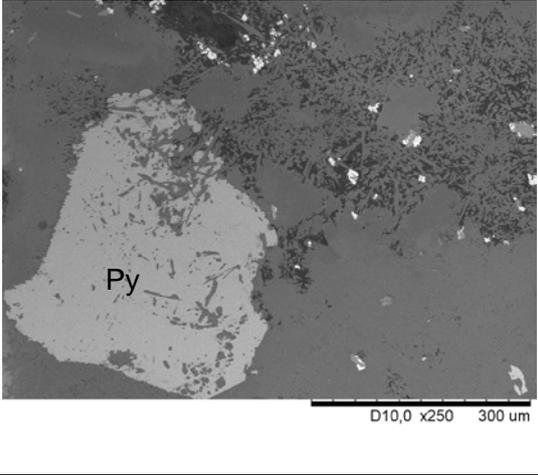
SJ-26-03	
METÁLICOS	Pirita (Py), Estannita (Stn).
TEXTURAS	Matriz de pirita con abundantes fracturas, diseminación de estannita.
	
Matriz de pirita con abundantes fracturas, diseminación de estannita.	

SJ-26-05	
METÁLICOS	Pirita (Py), Casiterita (Cst), Teallita (TII).
TEXTURAS	Contacto entre pirita y casiterita con diseminación de Teallita.
 <p style="text-align: right;">D7,1 x7,0k 10 um</p>	
Contacto entre pirita y casiterita con diseminación de Teallita.	
	
Espectro EDS de los cristales de Teallita.	

SJ-26-06	
METÁLICOS	Pirita (Py), Casiterita (Cst).
TEXTURAS	Diseminación de casiterita.
 <p style="text-align: right; margin-right: 100px;">D7,6 x150 500 um</p>	
Contacto entre matrices de pirita y silicato con diseminación de casiterita.	

SJ-27-04	
METÁLICOS	Pirita (Py)
NO METÁLICOS	Alunita.
TEXTURAS	Contacto entre matriz de pirita y matriz de silicato, en zona principio de alteración con diseminación de alunita.
	
Crystal de alunite zonado.	
	
Especro EDS de los cristales de alunita.	
	
Especro EDS de los cristales de alunita.	

LP-100	
METÁLICOS	Pirita (Py)
NO METÁLICOS	Silicato (Si)
	
4 Imágenes donde se puede observar el contacto entre pirita y silicato.	

LP-RE	
METÁLICOS	Pirita (Py) y Casiterita (Cst)
NO METÁLICOS	Silicato (Si)
TEXTURAS	Diseminación de casiterita (100 micras aprox) y pirita (3 mm aprox) en matriz de silicato.
	
3 imágenes donde se puede observar la diseminación de la pirita y la casiterita.	

ANEXO 6: MICROANÁLISIS CON MICROSONDA EMPA

Análisis de estannitas

	Estannita	Estannita
No.		
Comment	SJ-29-28	SJ-29-29
S	27,92	23,29
Ti	0,01	0,01
Fe	1,13	0,52
Cu	13,34	6,35
Zn	34,99	34,92
As	0,00	0,00
Se	0,03	0,00
Ag	0,08	0,11
Cd	1,22	1,42
In	1,04	3,18
Sn	14,37	10,40
Sb	0,00	0,00
Ca	0,07	0,10
Pb	0,86	5,81
Bi	0,92	0,00
Total	95,97	86,10
FORMULA		
S	3,998	4,000
Fe	0,093	0,051
Cu	0,964	0,550
Zn	2,457	2,940
As	0,000	0,000
Se	0,002	0,000
Ag	0,003	0,006
Cd	0,050	0,070
In	0,042	0,153
Sn	0,556	0,483
Sb	0,000	0,000
Ti	0,001	0,001
Ca	0,008	0,014
Pb	0,019	0,154
Bi	0,020	0,000

Análisis de esfaleritas

No.	Sp
Comment	SJ-17_30
S	30,60
Ti	0,00
Fe	3,80
Cu	2,01
Zn	59,10
As	0,00
Se	0,06
Ag	0,00
Cd	0,85
In	0,00000
Sn	1,90
Sb	0,06
Ca	0,00
Pb	0,31
Bi	0,51
Total	99,21
FORMULA	
S	0,999
Fe	0,071
Cu	0,033
Zn	0,946
As	0,000
Se	0,001
Ag	0,000
Cd	0,008
In	0,000
Sn	0,017
Sb	0,000
Ti	0,000
Ca	0,000
Pb	0,002
Bi	0,003

Análisis de casiteritas

No.	cst	cst	cst	cst	cst	cst	cst	cst	cst	cst
	SJ-07-11	SJ-17_14	SJ-29-9	SJ-29-10	SJ-29-11	SJ-29-12	SJ-29-14	SJ-29-15	SJ-29-17	SJ-29-18
SnO ₂	0,00	92,66	91,11	90,76	92,06	92,96	92,24	92,59	90,62	93,18
FeO	0,03	0,21	0,13	0,94	0,11	0,57	0,45	0,19	0,16	0,14
CuO	0,03	0,14	0,46	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,93	0,04
ZnO	0,00	0,04	0,07	0,00	0,01	0,03	0,12	0,10	0,14	0,05
In ₂ O ₃	0,00	0,04	1,20	0,52	0,27	0,09	0,15	0,14	0,17	0,14
PbO	84,18	0,00	0,29	0,16	0,12	0,54	0,49	0,44	0,42	0,21
CaO	0,00	0,43	0,44	0,46	0,46	0,41	0,48	0,43	0,40	0,45
Total	84,25	93,51	93,70	92,84	93,04	94,62	93,93	93,90	92,84	94,20

No.	cst									
	SJ-29-19	SJ-29-21	SJ-29-24	SJ-29-30	SJ-29-33	SJ-29-35	Sj-46-06	Sj-46-24	Sj-46-25	Sj-46-29
SnO ₂	92,58	94,31	90,04	93,71	69,08	94,48	94,42	94,38	88,68	90,49
FeO	0,35	0,08	0,21	0,16	0,28	0,02	0,35	0,11	0,19	2,61
CuO	0,08	0,03	0,03	0,03	0,14	0,06	0,02	0,00	0,01	0,04
ZnO	0,33	0,02	0,12	0,04	0,18	0,01	0,03	0,03	0,09	0,20
In ₂ O ₃	0,23	0,08	0,12	0,23	1,03	0,03	0,18	0,02	0,03	0,11
PbO	1,84	0,54	1,20	0,14	3,53	0,18	0,00	0,00	0,09	0,12
CaO	0,49	0,47	0,39	0,44	0,41	0,41	0,43	0,37	0,53	0,42
Total	95,89	95,52	92,11	94,74	74,65	95,18	95,43	94,91	89,62	94,00

Análisis de sulfuros simples

No.	Cpy	Gn	Gn	Gn	Gn	Gn	Gn	Gn	Py
	SJ-17_01	SJ-29-6	SJ-29-7	SJ-29-13	SJ-30_06	Sj-46_07	Sj-46_14	Sj-46_18	Sj-46_30
S	27,88	12,09	12,44	12,39	12,53	12,68	12,25	12,48	52,31
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Fe	9,98	0,01	0,04	0,02	0,85	0,14	0,00	0,02	45,09
Cu	29,23	0,05	0,04	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,12
Zn	3,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,04	0,01	0,00	0,00
As	0,05	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Se	0,04	0,00	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00

Ag	0,00	0,10	0,25	0,11	0,09	0,18	0,24	0,59	0,09
Cd	0,27	0,00	0,00	0,09	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00
In	0,04	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	26,84	0,12	0,38	0,06	0,01	0,14	0,06	0,03	0,03
Sb	0,00	0,19	0,71	0,92	0,21	0,29	0,35	0,79	0,49
Ca	0,13	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,27	88,28	86,84	87,86	90,43	90,50	89,19	89,33	1,40
Bi	0,00	0,32	0,00	0,00	0,05	0,09	0,00	0,41	1,84
Total	97,76	101,17	101,07	101,49	104,47	104,08	102,11	103,67	101,38
FORMULA									
S	1,999	1,000	1,000	0,999	0,999	1,000	1,000	2,000	2,000
Fe	0,411	0,000	0,002	0,001	0,039	0,006	0,000	0,002	0,990
Cu	1,058	0,002	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002
Zn	0,107	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
As	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Se	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Ag	0,000	0,002	0,006	0,003	0,002	0,004	0,006	0,028	0,001
Cd	0,006	0,000	0,000	0,002	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
In	0,001	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sn	0,520	0,003	0,008	0,001	0,000	0,003	0,001	0,001	0,000
Sb	0,000	0,004	0,015	0,019	0,004	0,006	0,007	0,034	0,005
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Ca	0,008	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Pb	0,003	1,130	1,080	1,096	1,116	1,104	1,127	2,216	0,008
Bi	0,000	0,004	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,010	0,011

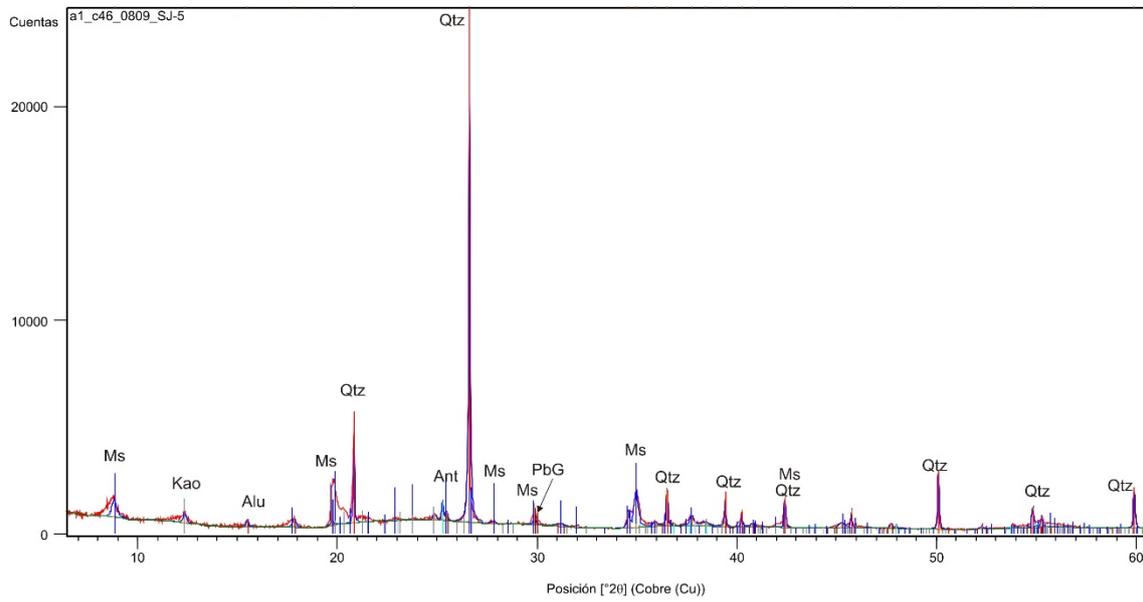
ANEXO 7: ISOTOPIA DEL AZUFRE

Datos isotópicos de las muestras analizadas.

		Gn	Sp	Py	Stb	Cp
		□ ³⁴ S				
SJ-11	Sp		-2,6			
SJ-11	Gn	-4,6				
SJ-14	Gn	-4,5				
SJ-16	Sp		-3,6			
SJ-17	Py			-1,8		
SJ-30	Gn	-5,6				
SJ-31	Py			-1,1		
SJ-37	Stb				-3,4	
SJ-48	Gn	-4,2				
SJ-49	Gn	-5,5				
SJ-50	Gn	-5,6				
SJ-58	Cp					-1,5
SJ-74	Py			-3,0		
SJ-82	Cp					-2,0
SJ-82	Gn	-5,3				

ANEXO 8: DRX

Resultados de la difracción realizada.



ANEXO 9: Menas de San José

Este anexo tiene el objetivo de resumir de una forma simple e ilustrativa la mineralogía del yacimiento de San José y poderla comparar con (Keutsch and Brodtkorb, 2008a), donde se definen las menas minerales del yacimiento de San José y que nos ha servido como guía.

Tabla 6 Menas del yacimiento de San José.

Fase mineral	Formula estructural	Serie mineral	SEM-EDS	EMPA	(Keutsch and Brodtkorb, 2008a)
Óxidos					
Casiterita	SnO ₂	Rutilo	x	x	
Sulfuros simples					
Galena	PbS	Galena	x	x	x
Pirita	FeS ₂	Pirita	x	x	x
Calcopirita	CuFeS ₂	Calcopirita	x	x	x
Arsenopirita	FeAsS	Arsenopirita	x	x	x
Marcasita	FeS ₂	Marcasita	x		x
Estibina	Sb ₂ S ₃	Estibina	x		x
Estannita					
Estannita	Cu ₂ FeSnS ₄	Kësterita-Estannita	x	x	x
Sulfosales					
Rhodostannita	(Cu,Ag) ₂ FeSn ₃ S ₈	Kësterita-Estannita	x		
Ferrokësterita	Cu ₂ (Fe,Zn)SnS ₄	Kësterita-Estannita	x		
Estannoïdita	Cu ₈ (Fe,Zn) ₃ Sn ₂ S ₁₂	Kësterita-Estannita	x		
Petrukita/Sakuraiita	(Cu, Ag) ₂ (Fe, Zn)(Sn, In)S ₄ / (Cu, Zn, Fe) ₃ (In, Sn)S ₄	Kersterita-Estannita		x	

Taellita	$PbSnS_2$	Herzenbergita- Teallita	x		
Berndtita	SnS_2	Melonita			x
Nakaseita	$CuAg_3Pb_4Sb_{12}S_{24}$	Gustavita- Lyllianita	x		
Terrywallaceita	$(AgPb(Sb, Bi)3S6)$	Gustavita Lyllianita	–	x	
Ramhdorita	$CdAg_{5.5}Pb_{12}Sb_{21.5}S_{48}$	Gustavita- Lyllianita			x
Boulangerita	$Pb_5Sb_4S_{11}$	Boulangerite	x	x	x
Jamesonita	$Pb_4FeSb_6S_{14}$	Boulangerite	x		x
Berthierita	$FeSb_2S_4$	Berthierita	x		
Tetrahedrita	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	Tetrahedrita- Tennantita		x	
Freibergita	$Ag_6Cu_4Fe_2Sb_4S_{13-x}$	Tetrahedrita- Tennantita	x	x	
Acanthita	Ag_2S	Acanthite	x		
Miargyrita	$AgSbS_2$	Miargirita	x		x
Pyrargirita	Ag_3SbS_3	Pyrargirita	x		x
Owyheeita	$Ag_3Pb_{10}Sb_{11}S_{28}$	Zinkenita			x
Pavonita	$AgBi_3S_5$	Pavonita			x
Benjaminita	$Ag_3Bi_7S_{12}$	Pavonite			x
Greenockita	CdS	Wurtzite	x		
Minerales de alteración					
Fosfatos					
Monacita	T.R.(PO ₄)	Monacita	x		
Plumbogumita	$PbAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$	Plumbogumita	x		
Sulfatos					
Alunita	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	Alunita	x		

ANEXO 10: Minerales de Indio de San José

% en peso de los elementos del análisis semicuantitativo (SEM-EDS)

Elemento	% peso	% peso	% peso	% peso
S	18.43	12.77	8.70	18.27
Cu	15.38	12.02	8.44	15.36
Zn	1.90	1.03		2.10
As	-0.09	17.95		
In	22.90	23.71	11.48	22.97
Sn	3.79		42.41	3.76
O	37.70	32.53	28.98	37.54
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Elemento	% peso		
S	18.08	18.70	18.63
Cu	15.29	16.72	16.22
Zn	1.37	4.14	2.54
In	25.53	15.70	20.96
Sn	2.48	6.49	3.69
O	37.25	38.25	37.96
Total	100.00	100.00	100.00