



Disolución y precipitación de carbonatos en sistemas hidrotermales. Implicaciones en la génesis de depósitos tipo MVT

Mercè Corbella^{1,*}, Esteve Cardellach¹, Carlos Ayora²

¹ Departament de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Catalunya, España.

² Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, c/ Martí i Franquès s/n, 08028-Barcelona, Catalunya, España.

*merce.corbella@uab.es

Resumen

El origen de la porosidad secundaria en carbonatos profundos, observada tanto en reservorios de hidrocarburos como en depósitos de Zn-Pb de tipo Mississippi Valley (MVT), es difícil de justificar, ya que los datos cinéticos y termodinámicos sugieren que las soluciones calientes que circulan por carbonatos están equilibradas con ellos y, por lo tanto, no los disuelven. Esta aparente paradoja puede ser explicada a partir del estudio e interpretación de las texturas minerales en los depósitos MVT. Algunas de ellas sugieren simultaneidad entre los fenómenos de disolución de la roca encajante carbonatada y de precipitación de sulfuros, sulfatos y carbonatos, en tanto que otras texturas indican un crecimiento de cristales muy rápido y en espacios abiertos. La mezcla de dos soluciones hidrotermales concilia las observaciones texturales con los datos experimentales y teóricos.

Se han realizado los cálculos correspondientes de transporte reactivo en el contexto de formación de depósitos MVT. Los resultados obtenidos muestran que la mezcla de una salmuera ácida, saturada en carbonato, con un agua subterránea más diluida y alcalina, también saturada en carbonato, es otra solución de química intermedia pero mayoritariamente subsaturada en carbonato, y, por lo tanto, capaz de disolver la roca y formar cavidades en algunas decenas de miles de años. Cuando los fluidos que se mezclan transportan metales y sulfhídrico, precipitan sulfuros alrededor de las cavidades; la porosidad generada a partir de la reacción acoplada entre la precipitación de sulfuros y disolución de carbonatos no es suficiente para generar las cavidades observadas, pero sí para evitar el blindaje de ésta por sulfuros. Si la solución rica en azufre contiene más sulfato que sulfhídrico (es ligeramente oxidante) pueden depositarse también sulfatos en el espacio abierto generado. Diferentes proporciones de los fluidos extremos de la mezcla dan lugar a cavidades de formas diferentes, las cuales tienden a alargarse en las direcciones de menor flujo. El mismo proceso de mezcla de soluciones hidrotermales en una roca carbonatada puede resultar en la formación de cavidades simultáneamente a la precipitación de sulfuros y relleno de sulfatos.

Palabras clave: texturas en MVT, disolución de carbonatos, karst hidrotermal, simulaciones numéricas, transporte reactivo.

Abstract

The formation of secondary porosity in deep carbonates as observed in hydrocarbon reservoirs or Zn-Pb Mississippi Valley type (MVT) deposits is difficult to explain as kinetic and thermodynamic data suggest that low temperatures hydrothermal solutions flowing through carbonate rocks are in equilibrium with them and dissolution cannot occur. Textural studies in MVT deposits provide the clue to the paradox. Some textures indicate that dissolution of the carbonate host rock was concomitant with sulfide, sulfate and carbonate porosity filling; however, other textures point to a rapid growth of crystals in open spaces. The mixing of two hydrothermal solutions conciliates the observational features with experimental and theoretical data. Numerical methods used to perform the calculations of reactive transport in the context of MVT ore formation show that mixing between an acidic brine with dilute and alkaline groundwater, both independently saturated with respect to carbonate forms with an intermediate chemistry but mostly undersaturated with respect

to carbonate. Therefore, the mixture is carbonate-corrosive and is able to build cavities within a time span of some tens of thousands of years. Sulfides precipitate surrounding cavity walls when the mixing fluids carry metals and sulfur; this reaction is concomitant with an increase in porosity. Such porosity is not large enough to explain the developed cavity but is sufficient to prevent its armoring by sulfides. Sulfate may precipitate in the open spaces formed whenever the sulfur-rich fluid carries more sulfate than sulfide (a slightly oxidizing fluid). Mixing of different proportions of end-member fluids results in cavities of uneven shapes, as cavities tend to enlarge towards the smaller flux direction. From the textural and reactive transport study in MVTs we conclude that cavity formation, sulfide precipitation and sulfate filling may be generated by the same major process of hydrothermal fluid mixing.

Key words: MVT textures, carbonate dissolution, hydrothermal karst, numerical simulations, reactive transport.

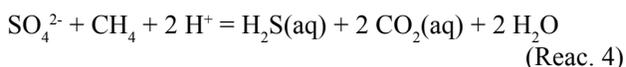
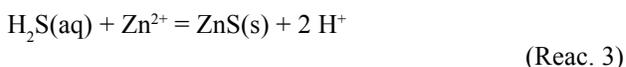
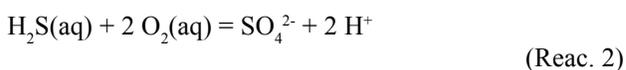
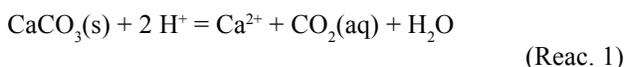
1. Introducción

1.1. La paradoja de la disolución de carbonatos en medios profundos

Los minerales carbonatados tienen una cinética de precipitación y disolución muy rápida. Muchos experimentos así lo demuestran (e.g. Luttge *et al.* 2003, Teng *et al.* 2000), en concordancia con las observaciones en carbonatos superficiales, tales como las formaciones cársticas o los lapiares. Como consecuencia, un agua subterránea circulando por acuíferos carbonatados se equilibra rápidamente con ellos, perdiendo así la capacidad para disolverlos. Por otro lado como la solubilidad de la mayoría de carbonatos decrece varios órdenes de magnitud con el incremento de la temperatura (e.g. Naumov *et al.* 1974), y la temperatura aumenta con la profundidad, no parece razonable que las rocas carbonatadas se disuelvan fuera de los ambientes más superficiales. Sin embargo, se han reconocido rocas carbonatadas con cavidades y porosidad de disolución producida a más de 3000 m por debajo de la superficie terrestre, por ejemplo en reservorios de hidrocarburos o en rocas encajantes de yacimientos minerales de Zn-Pb de tipo Mississippi Valley (MVT). Además, parte de esta porosidad secundaria está rellena de sulfuros (especialmente pirita, esfalerita y galena), sulfatos (barita), fluorita e incluso otros carbonatos como calcita y dolomita. Así, a pesar de que los carbonatos son minerales de cinética rápida y con solubilidad inversa respecto a la temperatura, se disuelven en ambientes de carácter hidrotermal (o a una cierta profundidad) e incluso precipitan nuevos carbonatos en la porosidad creada. Esta aparente contradicción es la que aquí denominamos “paradoja de la disolución de carbonatos”.

En algunos casos, la porosidad secundaria de los carbonatos puede ser explicada por fenómenos de carstificación, los cuales requieren una exhumación de la roca previa a la disolución superficial de la misma. Sin embargo, esta explicación no parece aplicable en aquellos casos en los que la porosidad ha sido ocluida por minerales de origen hidrotermal (sulfuros o fluorita), ya que ello implicaría un posterior enterramiento seguido por otra exhumación durante la historia geológica de la zona, lo que es en muchos casos, bastante improbable.

Otra posible explicación a la paradoja es la de la reactividad química de los carbonatos. Cualquier reacción química productora de protones puede dar lugar a la disolución de carbonatos ya que esa reacción los consume (Reac. 1). Así, se ha propuesto que la oxidación de sulfhídrico a sulfato (Reac. 2) podría ser la desencadenante de la disolución de carbonatos encajantes de depósitos minerales MVT (Barnes, 1983) o de reservorios de hidrocarburos causando la llamada espeleogénesis sulfhídrica (Hill, 1995). Sin embargo, esta hipótesis presenta un problema importante ya que la cantidad de oxígeno disuelto en las aguas subterráneas situadas por debajo del nivel freático es demasiado baja como para constituir un agente oxidante y así provocar toda la porosidad observada. Una alternativa a la reacción de oxidación sulfhídrico-sulfato fue propuesta por Anderson (1975) a partir de la precipitación de sulfuros por la adición de sulfhídrico a un fluido metalífero, aquí representado como ión de Zn (Reac. 3).



Efectivamente, en yacimientos encajados en rocas carbonatadas tipo MVT los sulfuros de hierro, zinc y plomo son muy comunes pero normalmente el volumen de sulfuros precipitados es muy inferior al volumen de carbonatos disueltos, es decir, no llegan a ocupar la totalidad de los espacios abiertos disponibles. Así, aunque el volumen molar de calcita (~37 cm³) es superior al de esfalerita (~24 cm³) y demás sulfuros monometálicos, el volumen (referido al tamaño de la cavidad generada) que se desarrollaría a partir de las reacciones 1 y 3 es claramente inferior al que se observa en los depósitos. Además, la reacción 3 implica exclusivamente a sulfuros, por lo que no explica satisfactoriamente la

formación de espacios abiertos (cavidades) rellenos por otro tipo de minerales, por ejemplo fluorita y barita, comunes en este tipo de depósitos. Finalmente, otro proceso que también puede dar lugar a la precipitación de sulfuros es la adición de sulfato y su posterior reducción a sulfhídrico (Reac. 4). Sin embargo, en este caso, la producción o consumo de acidez dependerá de la exacta estequiometría del reductor (representado aquí por CH_4) con lo que la disolución del carbonato no está asegurada.

1.2. Observaciones texturales en depósitos MVT

Las texturas de disolución del encajante carbonatado y de crecimiento de minerales en la porosidad creada en depósitos MVT no son compatibles con los procesos descritos anteriormente. La mineralogía de estos depósitos está compuesta esencialmente por sulfuros de metales de base (esfalerita y galena, con pirita y marcasita) junto con calcita y dolomita. La mineralización se encuentra a menudo asociada a brechas de rocas carbonatadas presentando una variedad de texturas muy amplia. Algunas de ellas sugieren una contemporaneidad entre la disolución del encajante y el relleno por minerales, mientras que otras indican que estos dos procesos son independientes (Corbella *et al.*, 2004).

Los bandeados de minerales, tipo dolomita-esfalerita-galena, junto con la presencia de sedimentos internos con dolomía encajante ‘flotando’ en ellos (*e.g.* Sass-Gustkiewicz *et al.*, 1982) sugiere que en algunos casos, la apertura de la cavidad y la precipitación de minerales tiene lugar simultáneamente. Sin embargo, en otros casos, la existencia de cavidades con estalactitas de sulfuros (*e.g.* Heyl *et al.*, 1959) requiere la formación previa de la oquedad.

En algunos distritos mineros existen brechas de disolución estériles, rellenas exclusivamente por carbonatos (*e.g.* Heyl *et al.*, 1959; Sass-Gustkiewicz *et al.*, 1982), mientras que en otros los minerales predominantes no son sulfuros, como por ejemplo en los depósitos MVT de fluorita (Las Cuevas, San Luis Potosí; La Encantada-Buenavista, Coahuila) o barita (*e.g.* González-Sánchez *et al.*, 2007), demostrando ambos casos que el proceso de disolución de la roca carbonatada no tiene que ir asociado, necesariamente, al de precipitación de sulfuros. Aparte de las texturas de reemplazamiento de carbonatos por sulfuros es frecuente observar crecimientos esqueléticos o dendríticos de galena (Figura 1a) o coloformes de esfalerita (Figura 1b), que indican condiciones de crecimiento muy rápido de los cristales por sobresaturación, como consecuencia de la mezcla entre soluciones.

1.3. Mezcla de fluidos

Además de las evidencias texturales, los datos de inclusiones fluidas (salinidades y temperaturas de homogenización), relaciones de halógenos y gases nobles en las



Figura 1. Fotos de texturas en depósitos MVT. a) Cristal esquelético de galena del distrito del Maestrat, Norte de la provincia de Castellón, España., visto bajo el microscopio petrográfico. b) Bandeado de dolomita, esfalerita coloforme y marcasita, en Reocín (Cantabria, N de España).

mismas así como las firmas isotópicas (especialmente de S, O y Sr) de los fluidos apoyan claramente la idea de que la mezcla de fluidos ha podido ser uno de los mecanismos determinantes en la precipitación de las menas en los depósitos MVT (Brown, 1970; Ohle, 1980; Shelton *et al.*, 1992; Kesler, 1996; Kendrick *et al.*, 2002a, 2002b; Grandia *et al.*, 2003). Asimismo, la disolución de carbonatos costeros y de terrenos cársticos ha sido explicada por algunos autores como causada por la mezcla de aguas de composición distinta (*e.g.* Back *et al.*, 1979; Sandford y Konikow, 1989; Bottrell *et al.*, 2001). Para comprender bien el fenómeno de disolución-precipitación de carbonatos a partir de mezclas entre fluidos saturados en carbonato debemos estudiar previamente los efectos intrínsecos de una mezcla química (Wigley y Plummer, 1976; Corbella y Ayora, 2003).

Cuando se mezclan dos soluciones inicialmente equilibradas con calcita pero con concentraciones de calcio o carbonato distintas, el resultado es una tercera solución que está supersaturada en calcita (“efecto algebraico”, Figura 2a), con lo que precipitaría calcita a partir de esta mezcla. Sin embargo, la mezcla de dos fluidos de salinidades diferentes pero en equilibrio con calcita está subsaturada en calcita (“efecto de fuerza iónica”, Figura 2b), ya que el contraste

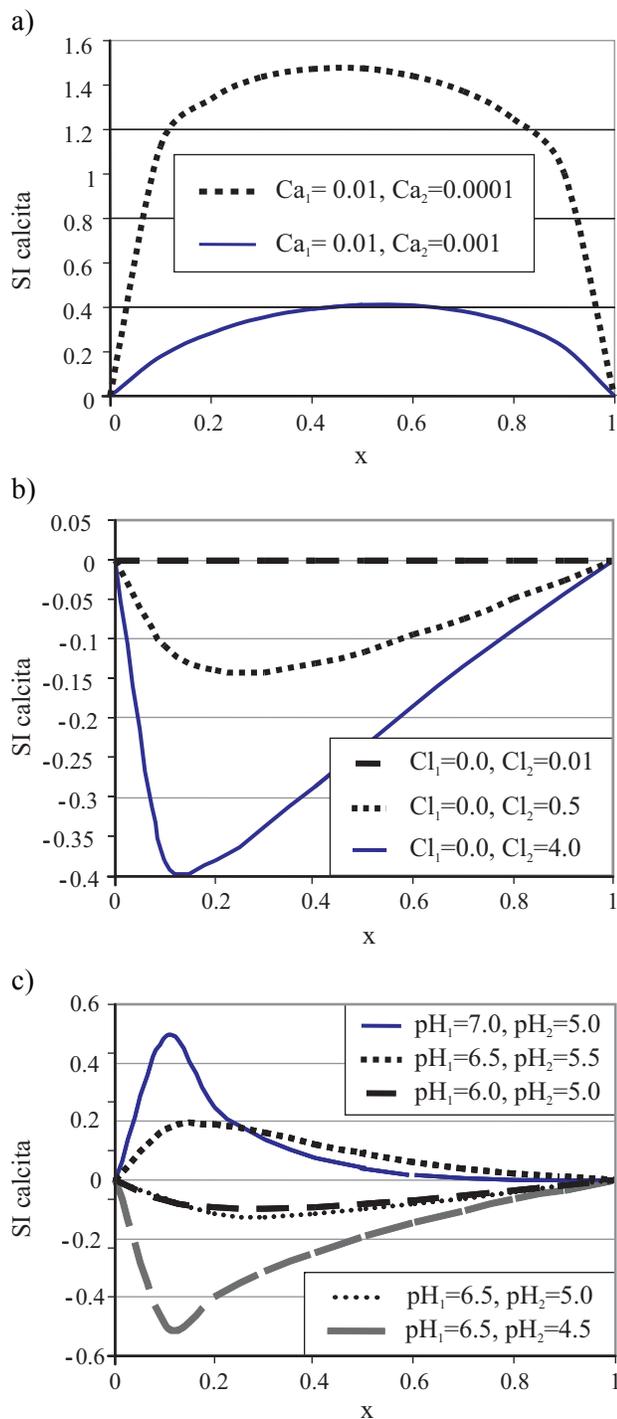


Figura 2. Efectos intrínsecos a la mezcla química, expresados en diagramas de índice de saturación de calcita (SI calcita) frente de la proporción de mezcla entre dos fluidos (X) saturados en calcita ($SI_{calcita, x=1.0}$, $SI_{calcita, x=0.0} = 1.0$). a) “Efecto algebraico” o supersaturación producida por la mezcla de dos soluciones con distinta concentración de Ca (dos órdenes de magnitud: línea de puntos; un orden de magnitud: línea continua). b) “Efecto fuerza iónica” o subsaturación causada por la mezcla de dos soluciones de distintas salinidades (dos órdenes de magnitud: línea discontinua; medio orden de magnitud: línea de puntos; 4 unidades de diferencia: línea continua). c) “Efecto pH- pCO_2 ” o super y subsaturación como consecuencia de la mezcla de dos soluciones de distinto pH (y pCO_2). Se muestran cinco casos distintos con diferencias de pH entre el fluido 1 y el fluido 2 que varían entre una y dos unidades.

de salinidades afecta los coeficientes de actividad de los iones. Finalmente, la mezcla de dos soluciones en equilibrio con calcita pero de diferentes pH y presión de CO_2 se convierte en una solución subsaturada en calcita, excepto cuando los dos fluidos iniciales son alcalinos (Figura 2c). Esto es debido a la variación de la especiación de C con el pH, y constituye el llamado “efecto pH- pCO_2 ”. Los tres efectos ocurren simultáneamente si las soluciones que se mezclan tienen una química completamente distinta aunque estén saturadas en calcita; por otro lado, estos efectos no son lineales, con lo cual es muy difícil predecir el resultado cualitativamente y, como consecuencia, es necesario realizar simulaciones numéricas para obtener la capacidad de disolución y/o precipitación de dicha mezcla.

Cálculos numéricos anteriores ya predijeron la importancia de la mezcla de fluidos en yacimientos MVT. A partir de modelos de *reaction path*, Anderson y Garven (1987) demostraron que los depósitos MVT se forman donde tiene lugar una mezcla entre las soluciones que transportan los diferentes componentes de la mineralización. Los resultados de las simulaciones numéricas de Plumlee *et al.* (1994) muestran que la mezcla de fluidos con distintos contenidos en metales y sulfhídrico es un mecanismo muy eficiente para la precipitación de sulfuros y el reemplazamiento de calizas por dolomías (dolomitizaciones). Los modelos de Appold y Garven (2000) concuerdan con los anteriores en que la precipitación de sulfuros ocurre a partir de la mezcla de fluidos de distintos acuíferos aunque, en su caso, la cantidad de sulfuros precipitada solamente tiene lugar en una estrecha franja donde los componentes de los fluidos se mezclan por dispersión.

1.4. El depósito de Ba-Cu de Rocabruna

El depósito de Rocabruna constituye un caso particular de MVT, rico en barita y pobre en sulfuros, que permite estudiar cuantitativamente el impacto de las reacciones de precipitación de sulfatos, sulfuros y de reactividad de la roca carbonatada en ambiente hidrotermal. Se halla situado en el Pirineo Oriental (Cataluña, Figura 3) y está constituido por varios cuerpos irregulares de orden métrico a decamétrico que se desarrollan preferencialmente a lo largo de estratos, fracturas, diaclasas y sus intersecciones. El contorno de las cavidades es irregular y está recubierto por una capa de sulfuros (calcopirita, tetraedrita y esfalerita) y cuarzo (Figura 4a) de hasta 3 cm de grosor (Soler y Ayora, 1985; Corbella *et al.*, 2006). Los cristales de barita que rellenan la mayor parte de la cavidad pueden llegar a tener más de un metro de longitud y forman a menudo agregados radiales (Figura 4a). Entre la barita masiva y los sulfuros existe una zona de transición, donde coexisten cristales de sulfuros y de barita, de menos de 5 cm de grosor. La disolución del encajante se manifiesta en forma de cavidades pero también como una fina corrosión donde está en contacto con los sulfuros (Figura 4). Además, aparecen algunos fragmentos del en-

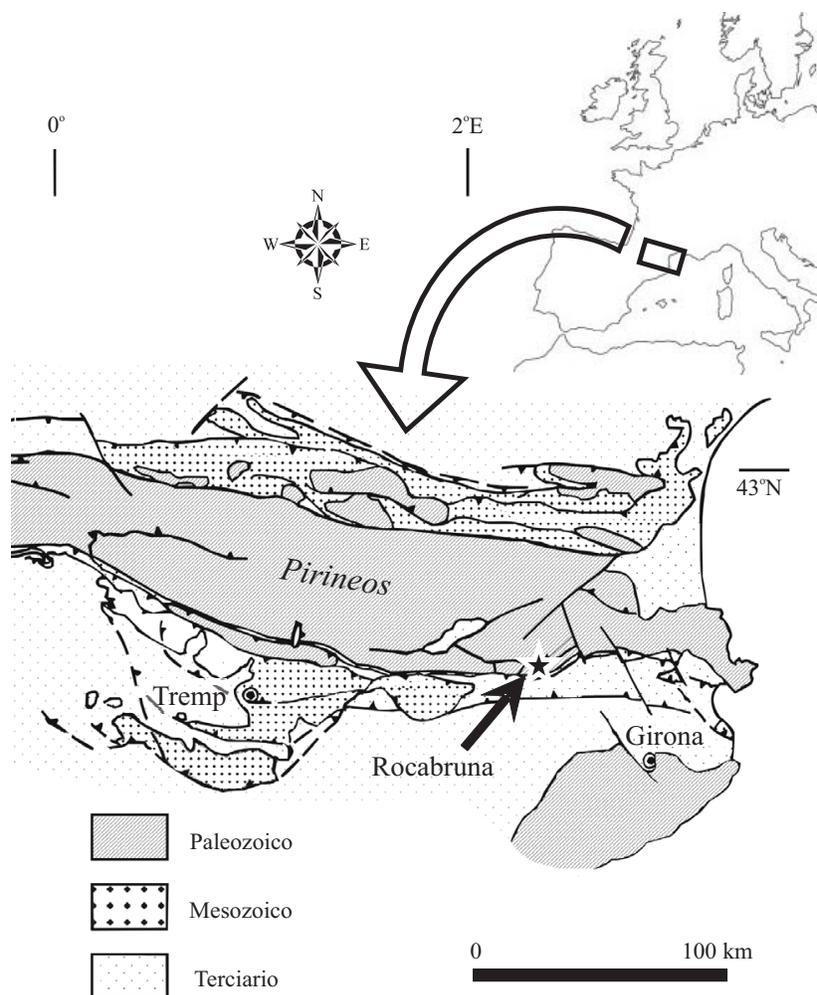


Figura 3. Mapa geológico de localización del depósito de barita de Rocabruna, en el Pirineo Oriental, NE de la península Ibérica.

cajante dolomítico en el fondo de las cavidades, rodeados a veces por barita. Algunos de ellos muestran diferentes direcciones de estratificación y están parcialmente recubiertos y corroídos por sulfuros, lo que demuestra que la roca estaba disolviéndose y colapsando al mismo tiempo que los sulfuros y sulfatos precipitaban en la cavidad.

2. Metodología y condiciones de las simulaciones para MVTs

2.1. Programa de transporte reactivo

Los cálculos de mezcla de fluidos hidrotermales se han llevado a cabo con el programa RETRASO (REactive TRAnsport of SOLutes; Ayora *et al.*, 1998; Saaltink *et al.*, 1998; Saaltink *et al.*, 2004) que permite acoplar el transporte de solutos en medio acuoso con reacciones químicas, a temperaturas entre 0 y 300°C. Puede simular la formación de complejos, la adsorción y la precipitación/disolución de minerales tanto bajo condiciones de equilibrio local como

con leyes cinéticas. Las constantes de equilibrio de las reacciones químicas se obtuvieron de la base de datos de EQ3NR (Wolery, 1992). Los coeficientes de actividad de las especies acuosas se calculan por medio de la ecuación extendida de Debye-Hückel en su forma *B-dot* (Helgeson y Kirkham, 1974). RETRASO utiliza el método de discretización del espacio de Garlekin, de elementos finitos, y de diferencias finitas implícitas para la discretización del tiempo. El método implícito global (Steeffel y MacQuarrie, 1996) se emplea en la solución inicial del conjunto de ecuaciones no lineales, y las ecuaciones de transporte y de química se resuelven simultáneamente con un esquema de tipo Newton-Raphson. Algunos parámetros físicos, como la porosidad y la fracción de volumen de cada mineral se actualizan a cada paso de tiempo. Sin embargo, para simplicidad del programa, la permeabilidad no se actualiza con los cambios en la porosidad con lo que el sistema de flujo se mantiene constante a lo largo de la simulación. Ello implica que, en cuanto empieza a disolverse roca, los flujos simulados son menores a los reales, y, por lo tanto, la porosidad generada debe considerarse como mínima.

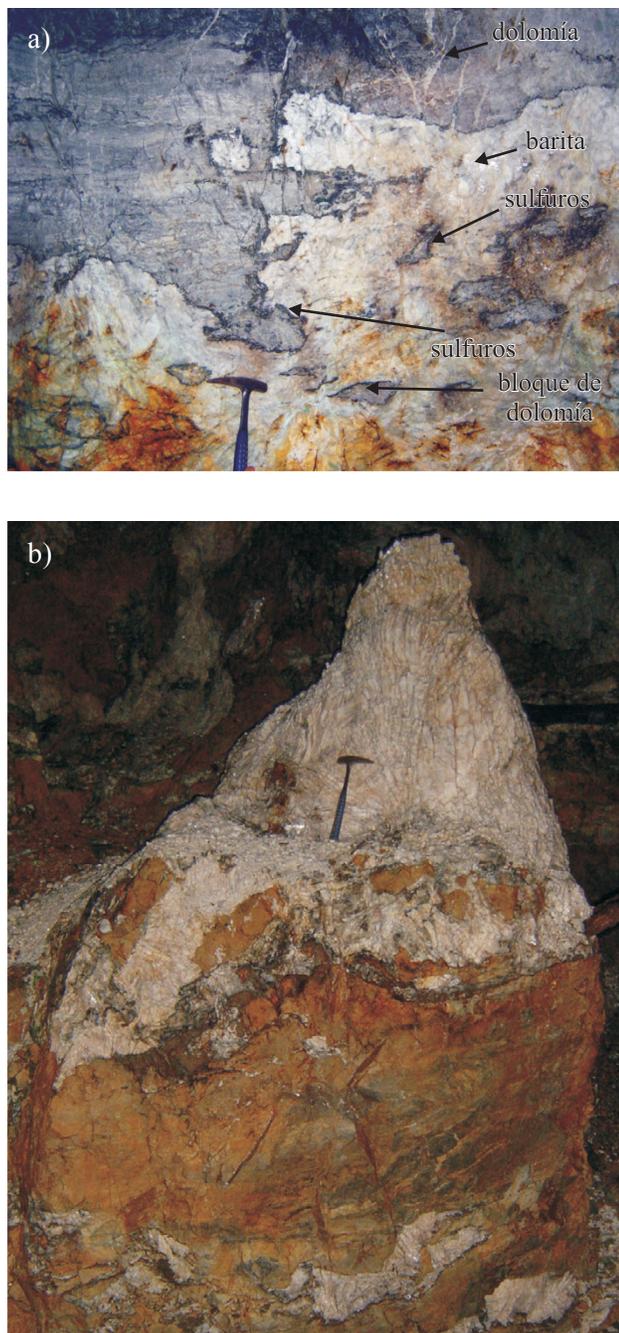


Figura 4. Fotografías del depósito de Rocabruna (Pirineo Oriental). a). Barita rellenando una cavidad en dolomías. Obsérvese la envuelta de sulfuros que corroen el encajante dolomítico y envuelven parcialmente los bloques dentro de la barita. b) Agregado radial de cristales métricos de barita y acumulación de bloques de la dolomía encajante en la base de la cavidad, ahora colmada por barita.

2.2. El sistema 2D general

El sistema físico elegido para los cálculos de transporte reactivo pretende ser una sección representativa de un MVT en general: es una sección rectangular estrecha (110m de alto y 26,5 m de ancho), donde se forma medio cuerpo

mineralizado (Figura 5a), limitada por una fractura en su lado derecho por la que fluye una salmuera. El contorno derecho corresponde a un plano de simetría, por lo cual sólo representamos la mitad del depósito. El resto de la sección contiene una roca carbonatada que será la encajante del yacimiento y en la que se encuentra un agua subterránea regional. Se asume que por debajo de la roca carbonatada se halla el acuífero profundo por el que circula la salmuera, y que por encima del carbonato y la sección representada se localiza un acuitardo, con lo que los dos contornos horizontales son impermeables, excepto en sus extremos derechos donde son cortados por la fractura. Esta sección se ha discretizado en una malla inhomogénea de elementos triangulares con 207 nudos, más fina hacia la zona de falla donde ocurren más cambios mineralógicos (Figura 5b).

A escala de depósito mineral los flujos de calor y de masa de fluido se estabilizan, desde un punto de vista geológico, en poco tiempo (Corbella *et al.* 2004), por lo que tanto el campo de temperaturas como de velocidades de las aguas se pueden considerar constantes. Así, la temperatura se ha fijado en 150°C, típica de MVTs (*e.g.* McLimans, 1977), y el régimen de velocidades es el que muestra la Figura 5c, donde el agua subterránea regional se mueve lentamente de izquierda a derecha y la salmuera de abajo a arriba, tal y como sucede cerca de los bordes de cuenca. Las velocidades que se utilizan son coherentes con las calculadas en modelos de flujo a escala de cuenca (Bethke, 1986; Garven *et al.*, 1993; Appold y Garven, 1999).

El sistema está compuesto por tres materiales de diferentes permeabilidades, y, por lo tanto, que contienen fluidos que circulan a diferentes velocidades: (1) la fractura, con permeabilidad muy alta, (2) la parte superior de la sección, con permeabilidad alta dentro de las típicas de rocas carbonatadas, y (3) la parte inferior de la sección, hidráulicamente independiente de la fractura, y que representaría una zona de menor permeabilidad, ya que confinaría el acuífero inferior.

2.3. Geoquímica de los fluidos en depósitos MVT

En el sistema se encuentran dos soluciones de composiciones distintas: un agua subterránea de baja salinidad y una salmuera hidrotermal. Los principales solutos que se consideran en los cálculos de transporte reactivo son aquellos encontrados en inclusiones fluidas dentro de diferentes minerales de depósitos MVT (*e.g.* McLimans, 1977) o deducidos a partir de reacciones químicas. Por ello, la lista de las especies utilizadas es la siguiente: Cl^- , Na^+ , $\text{CO}_2(\text{aq})$, Ca^{2+} , SO_4^{2-} , ZnOH^+ , K^+ , $\text{SiO}_2(\text{aq})$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, H^+ , e^- , $\text{O}_2(\text{aq})$, OH^- , $\text{CH}_4(\text{aq})$, HCO_3^- , $\text{NaCl}(\text{aq})$, $\text{CaCl}_2(\text{aq})$, CaCl^+ , CaHCO_3^+ , $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, HS^- , HSO_4^- , $\text{CaSO}_4(\text{aq})$, CO_3^{2-} , ZnHCO_3^+ , Zn^{2+} , ZnCl^+ , $\text{KCl}(\text{aq})$, $\text{NaHSiO}_3(\text{aq})$, HSiO_3^- , Al^{3+} y $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$, de las cuales las once primeras son los componentes (especies consideradas primarias para el cálculo numérico). Los únicos minerales incluidos son

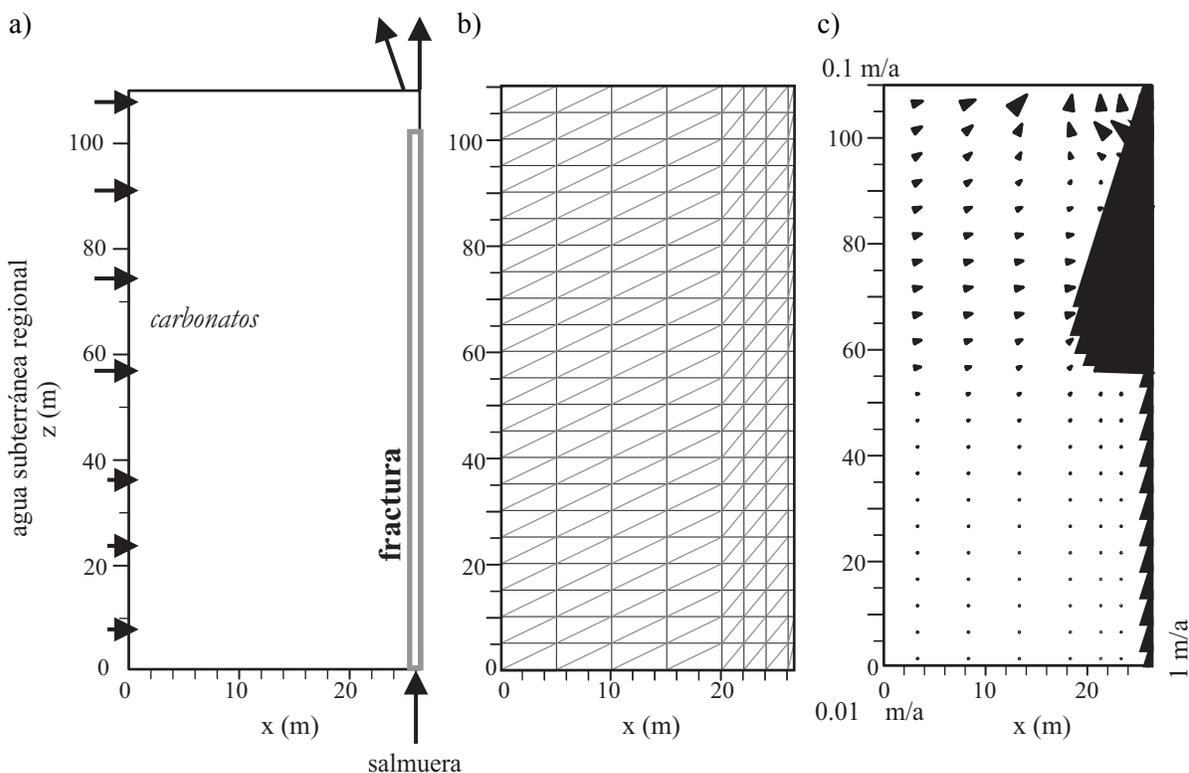


Figura 5. Sistema y condiciones de contorno para las simulaciones de transporte reactivo en un depósito representativo MVT. a) Sistema físico representativo de la zona de mineralización, que comprende (1) una fractura por la que la salmuera asciende a partir de (2) un acuífero de arenisca, (3) la roca carbonatada que encaja el yacimiento, y (4) una capa de arcillas fracturadas que limitan la circulación del agua subterránea regional a la roca carbonatada. b) Malla inhomogénea integrada por 252 triángulos rectángulos. c) Régimen de velocidades constante durante la simulación. El tamaño de la flecha es proporcional al logaritmo de la velocidad.

esfalerita y calcita, que representan la mena del yacimiento y la roca encajante, respectivamente.

Para la composición del agua subterránea se han considerado los datos empíricos de aguas de cuenca de Hanor (2001), a partir de los cuales se ha obtenido también la concentración total de cloro, sodio, calcio y pH. Para la concentración total de azufre se han tomado valores entre 10^{-10} (para simular aguas sin azufre) y 10^{-3} mol/kg. La concentración total de carbonato se ha calculado a partir del equilibrio con calcita, con el pH fijado inicialmente a 6,5. El estado de oxidación se ha variado en función del modelo conceptual que se ha probado: (1) para el modelo de adición de sulfuro se ha utilizado un valor de fugacidad de oxígeno (fO_2) de 10^{-51} bar, o sea condiciones reductoras, y (2) para el modelo de adición de sulfato, de carácter más oxidante, un valor de 10^{-42} bar (Tabla 1).

La concentración total de cloro, sodio, calcio y potasio de la salmuera hidrotermal se ha tomado a partir de los datos de inclusiones fluidas de McLimans (1977). Para la concentración total de azufre y carbono se han utilizado datos típicos de salmueras (Giordano y Barnes, 1981) limitando el carbono también al equilibrio con calcita. La salmuera se ha considerado siempre reducida, dentro del campo de estabilidad de hidrocarburos de cadena corta, y se le ha asignado un valor de fO_2 de 10^{-51} bar. El pH se ha mantenido

en 5,0 en base a al equilibrio moscovita-cuarzo-feldespatos potásico, observado por Heyl *et al.* (1959) en fracturas de alimentación de cuerpos mineralizados.

3. Resultados y discusión para depósitos MVT

Los resultados de los cálculos de transporte reactivo para un depósito MVT tipo se presentan en forma de diagramas de contornos con la cantidad de mineral precipitado o disuelto. Se compara el caso de mezcla de fluidos sin azufre ni metales (1 de Tabla 1) con los casos de adición de azufre reducido (2 de Tabla 1) y adición de azufre oxidado a sulfato (3 de Tabla 1). A pesar de que la mezcla y distribución de solutos llega al estado estacionario en unos 10.000 años, se presentan los diagramas al cabo de 150.000 años de tiempo de simulación, que es aproximadamente el lapso de tiempo en el que se forma un depósito mineral de esta tipología (Barnes, 1983).

3.1. Mezcla de soluciones estériles

El alcance de la mezcla de dos soluciones de distinta composición, aunque ambas equilibradas con carbonatos y

Tabla 1. Composición química de las soluciones iniciales.

Mezclas: (mol/kg, atm)	1. Estéril		2. Agua rica en H ₂ S y salmuera rica en Zn		3. Agua rica en SO ₄ ²⁻ y salmuera rica en Zn y Ba.	
	a	s	a	s	a	s
Cl	1.0	5.0	1.0	5.0	1.0	5.0
Na	0.99	3.5	0.99	3.5	0.99	3.5
Ca	0.05	0.5	0.05	0.5	0.05	0.5
C _{inorgánico} ¹	7×10 ⁻⁴	0.04	7×10 ⁻⁴	0.04	2×10 ⁻⁴	0.04
C _{orgánico}	5×10 ⁻⁴	0.02	5×10 ⁻⁴	0.02	5×10 ⁻²²	0.02
S	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰
Zn	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴
Ba	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴	10 ⁻¹⁰	10 ⁻²
K	5×10 ⁻³	0.3	5×10 ⁻³	0.3	5×10 ⁻³	0.3
fO ₂ (bar)	10 ⁻⁵¹	10 ⁻⁵¹	10 ⁻⁵¹	10 ⁻⁵¹	10 ⁻⁴²	10 ⁻⁵¹
pH	6.5	5.0	6.5	5.0	6.5	5.0

a: agua subterránea regional; s: salmuera. ¹ los valores de C_{inorgánico} se han calculado a partir del equilibrio de la solución con calcita.

sin cantidades significativas de azufre o metales, se muestra en la Figura 6a con los contornos de cloro, elemento conservativo en este sistema ya que no precipitan cloruros. En la Figura 6b se aprecia que, debido a la mezcla de fluidos, se produce tanto precipitación como disolución de calcita, pero en zonas separadas. La zona de disolución ocupa predominantemente la parte superior derecha de la sección, cerca de la zona de fractura donde la mezcla es más rica en salmuera que en agua subterránea. La precipitación de calcita ocurre alrededor de la zona de disolución.

Al cabo de 150.000 años, la máxima porosidad generada con las condiciones de esta simulación es de 0,6 m³ m⁻³ (Figura 6c), es decir un 60%, lo que es congruente con lo observado en depósitos MVT. Porosidades mayores se obtienen con un aumento del flujo o del tiempo de simulación, o con una composición química más contrastada entre los dos fluidos. De todos modos, el valor obtenido de porosidad debe considerarse mínimo ya que la permeabilidad y el flujo se han tomado como constantes con el tiempo cuando, en realidad, deberían aumentar con la porosidad.

Los resultados de esta simulación demuestran que la simple mezcla de soluciones de quimismo diferente puede dar lugar a la formación de porosidad en rocas carbonatadas sin necesidad de otros procesos, como la precipitación de sulfuros u oxidación de H₂S. Este modelo es coherente con la observación de brechas estériles asociadas a procesos mineralizantes en distritos mineros y a procesos de diagénesis de rocas carbonatadas.

3.2. Mezcla de agua subterránea rica en H₂S y de salmuera metalífera

El encuentro de dos soluciones equilibradas en calcita, siendo una de ellas una salmuera rica en metales y la otra un agua subterránea rica en sulfhídrico, provoca la

disolución de parte de la calcita en la zona de máxima mezcla así como precipitación de este mineral en otra zona más externa (Figura 7a). La zona de disolución es parecida en forma y extensión a la producida por la mezcla de soluciones estériles (caso 1, Figura 6). La porosidad así creada contribuye a una mezcla más eficaz, lo que a su vez genera a una mayor disolución, constituyendo un proceso de retroalimentación entre porosidad y mezcla de soluciones.

En la Figura 7b se presenta la precipitación de esfalerita (ZnS), mena mayoritaria en muchos MVTs y seleccionado como representativo de los sulfuros metálicos en los depósitos MVT. La precipitación tiene lugar en una zona localizada, de dimensiones mucho más reducidas que la de disolución de calcita, aunque coincidiendo con ella. Este hecho indica que no hay compensación entre la disolución de calcita y la precipitación de esfalerita (reacciones 1 y 3), y, por lo tanto, que la formación de cavidades en carbonatos no puede ser explicada completamente a partir de la precipitación de sulfuros.

3.3. Mezcla de agua subterránea rica en SO₄²⁻ y de salmuera metalífera

El resultado de la mezcla entre un agua subterránea sulfatada y una salmuera rica en metales se muestra en la Figura 8. Se obtienen zonas de disolución y de precipitación de carbonatos, localizadas en zonas parecidas a las de los casos anteriores (Figura 8a, comparar con Figuras 6 y 7). La disolución de carbonatos está, una vez más, controlada por el proceso de mezcla, aunque en este caso se observa una mayor precipitación de calcita. Ello es debido a que la reacción química total, que equivale a la suma de las reacciones (3) y (4), no produce un exceso de protones. La precipitación de esfalerita (Figura 8b) es parecida a la del modelo anterior.

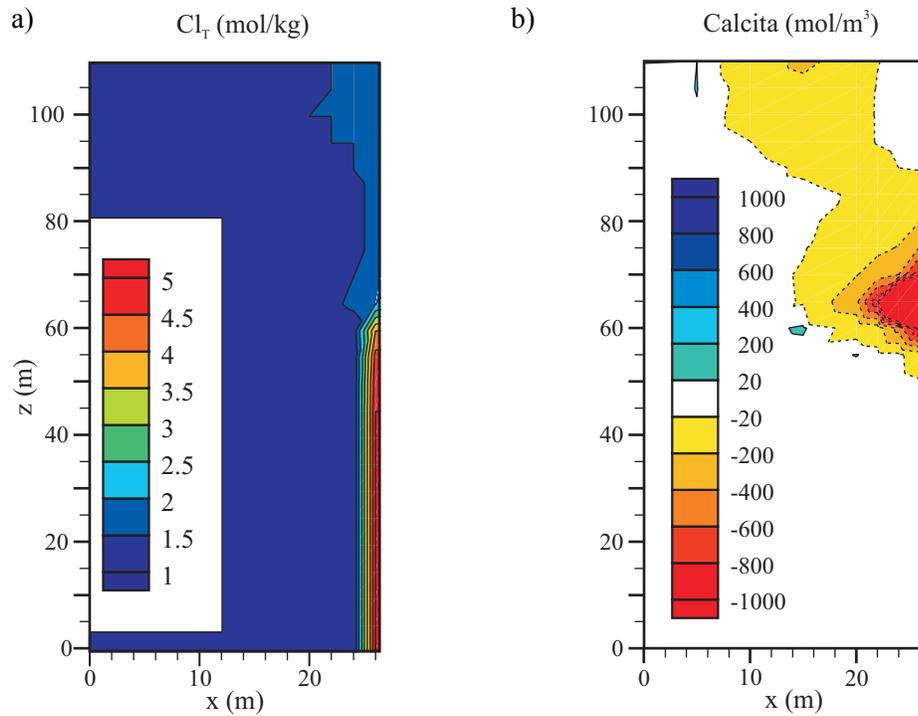


Figura 6. Diagramas de contorno resultado de la mezcla de soluciones estériles. a) Contornos de concentración de cloro en la mezcla. b). Contornos de calcita precipitada (colores azules) y disuelta (colores de amarillos a rojos).

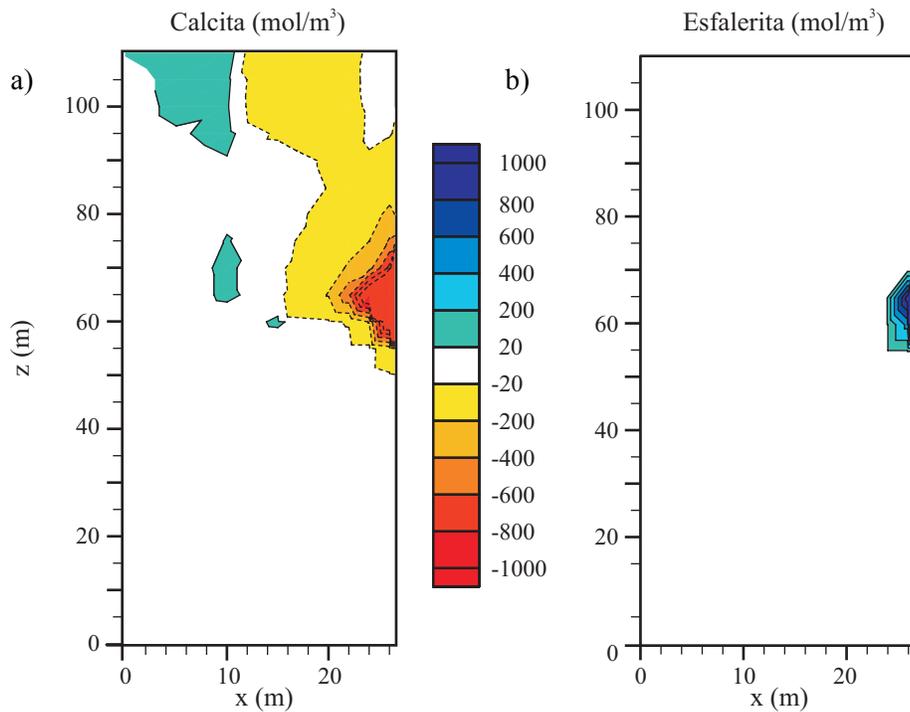


Figura 7. Diagramas de contorno resultado de la mezcla de agua subterránea rica en H₂S y de salmuera metalífera. a) Contornos de calcita precipitada (colores azules) y disuelta (colores de amarillos a rojos). b) Contornos de precipitación de esfalerita.

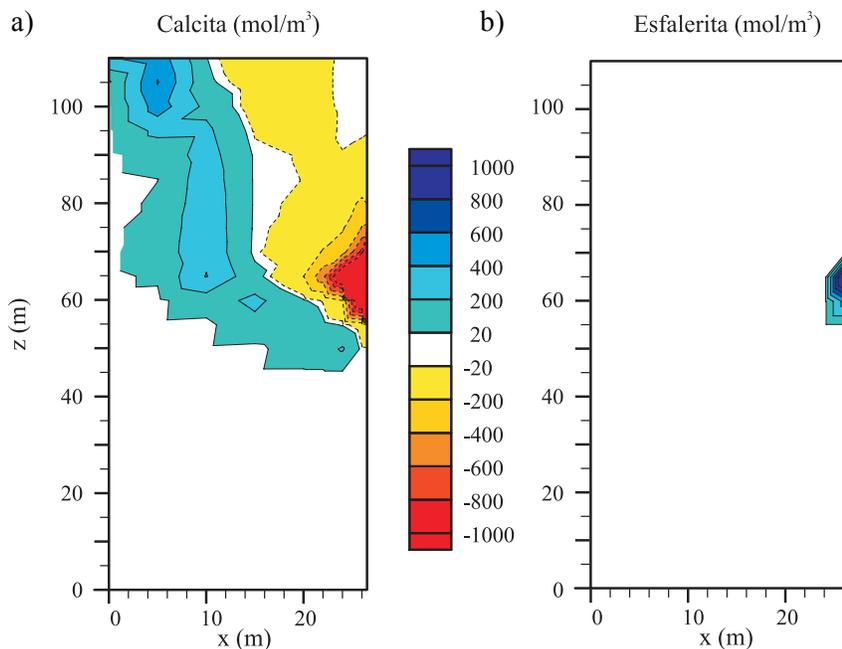


Figura 8. Diagramas de contorno resultado de la mezcla de agua subterránea rica en SO_4^{2-} y de salmuera metalífera. a) Contornos de calcita precipitada (colores azules) y disuelta (colores de amarillos a rojos). b) Contornos de precipitación de esfalerita.

3.4. Mezcla de soluciones estériles con predominancia de agua subterránea

El aumento del flujo total de agua subterránea en un orden de magnitud ($v_{\text{gw}}=1\text{m/a}$; Figura 9a) respecto al caso inicial (Figura 5c) se traduce en una invasión por agua subterránea de la mayor parte del sistema, tal y como se observa en el gráfico de contornos de concentración de cloro total (Figura 9b). Como consecuencia, la zona de encuentro de los dos fluidos o de máximo contraste de pH, concentración de Ca y salinidades es mucho más cercana a la falla, así que la zona de disolución de calcita es mucho más pequeña que en el caso anterior (Figura 9c). El resto de la sección está controlado por mezclas ricas en agua subterránea, y se produce la precipitación de calcita.

3.5. Sensibilidad al pH

El pH de los fluidos mineralizantes es uno de los parámetros de difícil precisión, y por ello se estudia el efecto de sus variaciones sobre la precipitación/disolución de calcita (Figura 10). Al estar ambas soluciones inicialmente saturadas en calcita, las variaciones de pH van ligadas a variaciones de la presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) y de la concentración de Ca. Esto conlleva interacciones complejas entre los tres efectos intrínsecos de la mezcla (algebraico, de fuerza iónica y de pH-pCO_2), que resultan en una menor cantidad de calcita disuelta y una mayor cantidad de calcita precipitada en condiciones de pH elevados (entre 5,5 y 7,0) en ambas soluciones (Figura 10). Además, un aumento en

la diferencia de pH entre las soluciones extremos aumenta tanto la proporción de disolución como de precipitación de calcita (Figura 10b y d).

A partir de los resultados obtenidos en los apartados 3.4 y 3.5, se puede concluir que el relleno de porosidad secundaria en rocas carbonatadas por otros carbonatos, un fenómeno común tanto en depósitos MVT como en reservorios de hidrocarburos, podría ser debido a variaciones temporales, ya sea en la composición de los fluidos (pH-pCO_2 o pH-Ca o salinidades), ya sea en el flujo de los fluidos. Las composiciones de los fluidos de cuenca suelen estar cercanas al equilibrio termodinámico con las asociaciones minerales de los sedimentos, las cuales no sufren variaciones importantes por períodos largos de tiempo, ya que los flujos de fluidos son lentos. En consecuencia, parece más plausible que haya cambios en los flujos relativos de los dos fluidos que componen la mezcla que no en la composición, sobre todo si tenemos en cuenta los efectos de la disolución/precipitación sobre la permeabilidad. Por todo ello, una zona de disolución de carbonatos puede devenir una zona de precipitación de los mismos cuando la mezcla se enriquece en agua subterránea regional.

4. Ejemplo: metodología en el estudio del depósito de Rocabrúna

4.1. El sistema 2D para los cálculos

En este caso se ha utilizado el mismo programa de transporte reactivo, pero la sección escogida consiste en

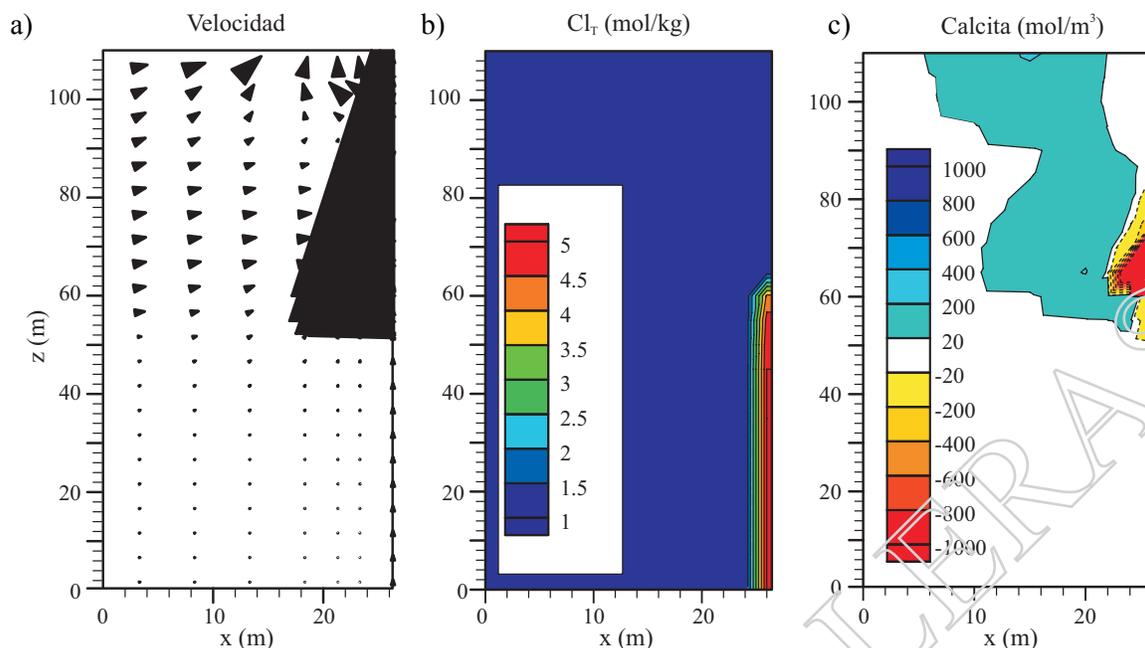


Figura 9. Mezcla de soluciones estériles con predominancia de agua subterránea. a) Diagrama de velocidades (el tamaño de las flechas es proporcional al logaritmo de la velocidad). b) Diagrama de contornos de concentración de cloro. c) Diagrama de contornos de calcita precipitada (colores azules) y disuelta (colores de amarillos a rojos).

una dolomía cuya porosidad inicial es 0,1 y dos fluidos que circulan a lo largo de fracturas que se cruzan en el centro. El sistema está constituido por un cuadrado de 10 x 10 metros, discretizado en una malla homogénea de 800 elementos triangulares. Dos zonas de alta porosidad y permeabilidad se intersectan en el centro de la sección (Figura 11) y, para simplificar los cálculos, se tomaron como vertical y horizontal.

Se asume que la dolomía encajante está inicialmente invadida por agua subterránea regional que circula horizontalmente de izquierda a derecha, y que una salmuera profunda circula por la fractura vertical en sentido ascendente. Para el caso inicial se han elegido flujos de $10 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ a través de las dos fracturas perpendiculares en tanto que, en el resto del sistema considerado, el flujo es nulo (Figura 11b). Así, dado que la fractura supera un 10% de la superficie vertical a ella, el flujo entrante total en cada contorno es de $1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, un valor habitual en sistemas hidrotermales profundos (Garvén y Freeze, 1984). Con estos valores de flujo, la conductividad térmica de los carbonatos y la escala a la que se realizan los cálculos, se asume que el agua regional, la salmuera y la roca encajante están equilibradas térmicamente ($\pm 10^\circ\text{C}$). Para las simulaciones se ha escogido una temperatura constante de 150°C .

4.2. Composición de los fluidos

Se considera que la salmuera transporta metales y bario, extraído de las rocas del basamento por las que ha circulado

(granitos y pelitas, principalmente). La asociación mineral moscovita, feldespato potásico y cuarzo, común tanto en granitos como en pelitas, confina el pH a un valor cercano a 5 a la temperatura de 150°C . Este valor está de acuerdo con los datos de aguas naturales de Hanor (2001) para valores de clorinidad de alrededor 5 mol/kg, y coincide con los valores determinados por Canals *et al.* (1999) para otros depósitos de barita del Pirineo Oriental. El potencial de oxidación se asume bajo, cerca del campo de estabilidad de los hidrocarburos y del azufre reducido, ya que estas rocas suelen contener grafito y sulfuros diseminados. Se utilizan diferentes valores de concentraciones de Zn (la esfalerita se utiliza también aquí como representativa de los sulfuros metálicos del depósito, ya que es el más sencillo de entre los más abundantes) dentro del rango aceptado para depósitos MVT (Barnes, 1979; Sverjensky, 1986) y una concentración de bario constante a 10^{-2} mol/kg . Dado que la salmuera circula en su recorrido final por dolomías, la concentración de carbonato total se ha calculado a partir del equilibrio con dolomita.

El agua subterránea que interviene en la mezcla se supone que es un agua regional profunda. Al no tener mucha información sobre este fluido, se asume una salinidad de 1 mol/kg de cloro, que corresponde a las aguas menos salinas medidas en inclusiones fluidas de yacimientos MVT (*e.g.* Grandia *et al.*, 2003). El resto de los solutos se ha obtenido a partir de las composiciones medias de fluidos de cuenca (Hanor, 2001). Dado que, de acuerdo con Hanor (2001), los fluidos de cuenca poco salinos son normalmente alcalinos, se ha seleccionado un pH de 6,5 (una unidad superior

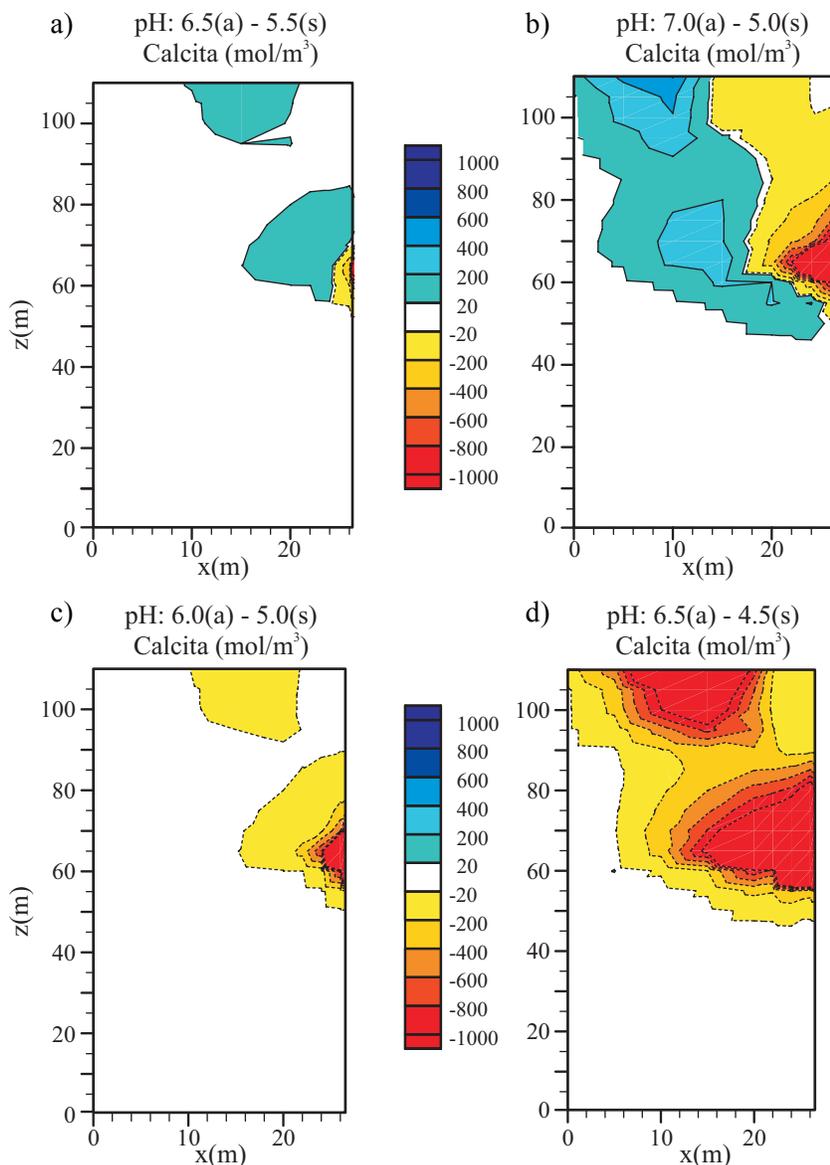


Figura 10. Sensibilidad al pH de las aguas de mezcla ilustrada con diagramas de contorno de precipitación (azules) /disolución (rojos y amarillos) de calcita. a) pH(agua subterránea)=6,5, pH(salmuera)=5,5. b) pH(agua subterránea)=7,0, pH(salmuera)=5,0. c) pH(agua subterránea)=6,0, pH(salmuera)=5,0. d) pH(agua subterránea)=6,5, pH(salmuera)=4,5.

al pH neutro a 150°C). El agua subterránea no puede ser muy reductora ya que debe de haber atravesado las capas rojas y evaporitas Triásicas que debían estar por encima del depósito. Esta agua sería la que transportaría el azufre (en forma de sulfato mayoritariamente) y está también equilibrada con la dolomía encajante.

5. Resultados y discusión

En este apartado se presentan simulaciones de transporte reactivo para explicar las texturas y la proporción de sulfuros-sulfatos-cavidad observados en el depósito de Rocabrana. Los resultados se ilustran igualmente por medio

de gráficos de contornos. Se muestran los casos de mezcla de soluciones estériles con distintos flujos de fluidos y de mezcla de soluciones mineralizantes.

5.1. Mezcla de soluciones estériles: karst hidrotermal

La mezcla de dos fluidos calientes equilibrados con dolomita pero a diferente pH y distintas concentraciones de solutos produce una intensa disolución de la dolomita encajante (Figura 12). Al cabo de 100.000 años de simulación, y con flujos similares para las dos soluciones que se mezclan, más de 10.000 moles de dolomita por metro cúbico de roca se han disueltos en la zona de intersección

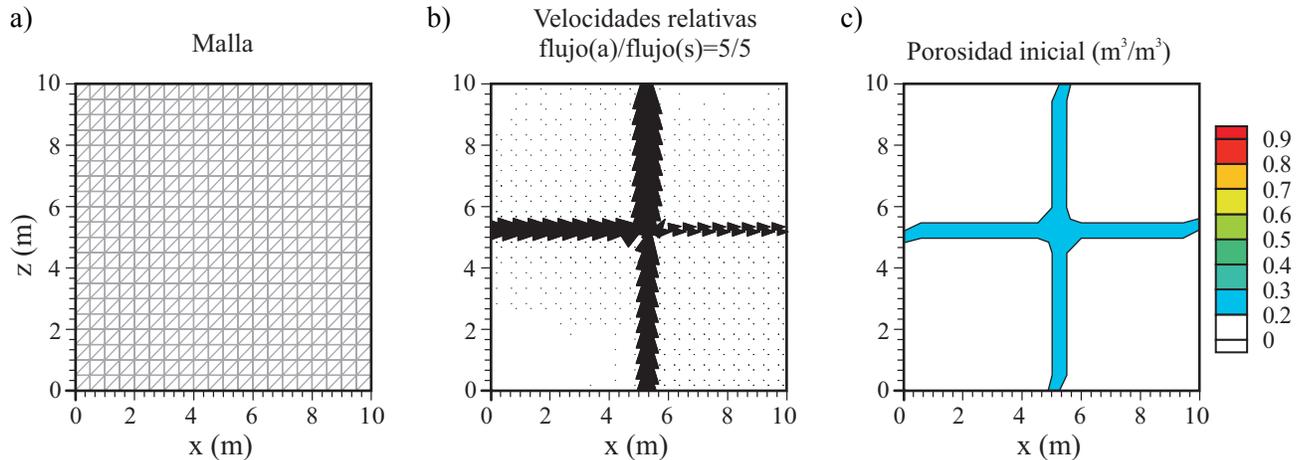


Figura 11. Sistema y condiciones de contorno para las simulaciones de transporte reactivo en Rocabruna, Pirineo Oriental. a) Malla homogénea integrada por 800 triángulos rectángulos. b) Velocidades relativas de un agua regional (horizontal) y una salmuera (vertical) que circulan una dolomía encajante a través de fracturas. c) Porosidad inicial del sistema que refleja las zonas de fracturas que se cruzan en el centro de la sección.

de las fracturas, produciendo un índice de porosidad superior a 0,8 y una cavidad de morfología aproximadamente equidimensional. Por lo tanto, no hay necesidad de invocar la existencia de un karst superficial, con los problemas de interpretación acerca de exhumación y enterramiento que eso conllevaría, ya que la porosidad en una dolomía puede ser generada por la mezcla de soluciones hidrotermales saturadas en dolomita.

5.2. Formación de cavidades inequidimensionales

La forma y tamaño de la zona de disolución varía con la proporción inicial de fluidos en la mezcla. Cuando el flujo de salmuera (vertical) es mayor que el de agua regional, la cavidad, o intersección de los planos vertical y horizontal, se desarrolla en dirección horizontal hacia la entrada de esta solución menos salina y más alcalina (Figura 13a). Al haber reducido uno de los flujos, el volumen de mezcla que se produce durante el mismo intervalo de tiempo es menor que en el caso anterior (Figura 12) y, por lo tanto, la porosidad generada también es menor. En el caso contrario, cuando se disminuye el flujo de salmuera respecto al de agua subterránea regional, la cavidad se desarrolla en sentido vertical (Figura 13b), o sea que el fluido de mayor flujo tiende a invadir el conducto del de menor flujo. Dado que el volumen de mezcla es menor, la porosidad creada es también menor que la obtenida en el caso de flujos de igual magnitud. Sin embargo, a pesar de que el volumen de mezcla es parecido en el presente modelo que en el anterior, aquí se produce una mayor disolución. Así, con las composiciones de fluidos utilizados en este trabajo, las mezclas más corrosivas para la dolomía encajante son aquellas que contienen una mayor proporción de la solución alcalina y diluida, respecto a la solución ácida y salina, por lo que parece predominar el efecto de fuerza iónica.

De acuerdo con estos resultados, las cavidades equidimensionales se formarían al mezclar los dos fluidos hidrotermales en proporciones parecidas, mientras que las cavidades ovaladas o alargadas se producirían cuando la mezcla estuviera dominada por uno de ellos. Se puede deducir también que, al contrario de lo cabría esperar, las interconexiones entre cavidades (es decir, la ampliación de diaclasas o planos de estratificación por disolución) se producen en áreas de bajo flujo.

5.3. Precipitación de sulfuros

La mezcla de un agua subterránea diluida, alcalina, rica en sulfhídrico y equilibrada con dolomita con una salmuera ácida, reducida, rica en metales (Zn y Ba) y también equilibrada con dolomita, causa la disolución del encajante dolomítico, debido a los efectos intrínsecos a la mezcla química (efectos de fuerza iónica y de pH-pCO_2), y la precipitación de sulfuros (Figura 14). La proporción de sulfuros precipitados respecto a la cavidad formada depende de la concentración de metales y azufre en las respectivas soluciones. En las condiciones de las simulaciones realizadas, se obtiene la proporción observada en Rocabruna (una media de 0,5% en volumen) para concentraciones de azufre o zinc de 10^{-5} mol/kg. Estos valores son muy pequeños en comparación con los de las salmueras de campos petrolíferos actuales (e.g. Giordano y Barnes, 1981), y probablemente es por ello que el depósito de Rocabruna es pobre en sulfuros.

La reacción de precipitación de sulfuros está acoplada a la de disolución de carbonatos por medio de los protones (reacciones 1 y 3); a su vez, estas reacciones van acompañadas de un incremento en la porosidad de la roca encajante ya que cada mol de dolomita (65 cm^3) es reemplazado por 2 moles de monosulfuros (esfalerita: $2 \times 24 \text{ cm}^3$) o 1 mol de disulfuros (calcopirita: 43 cm^3). La fina corrosión de

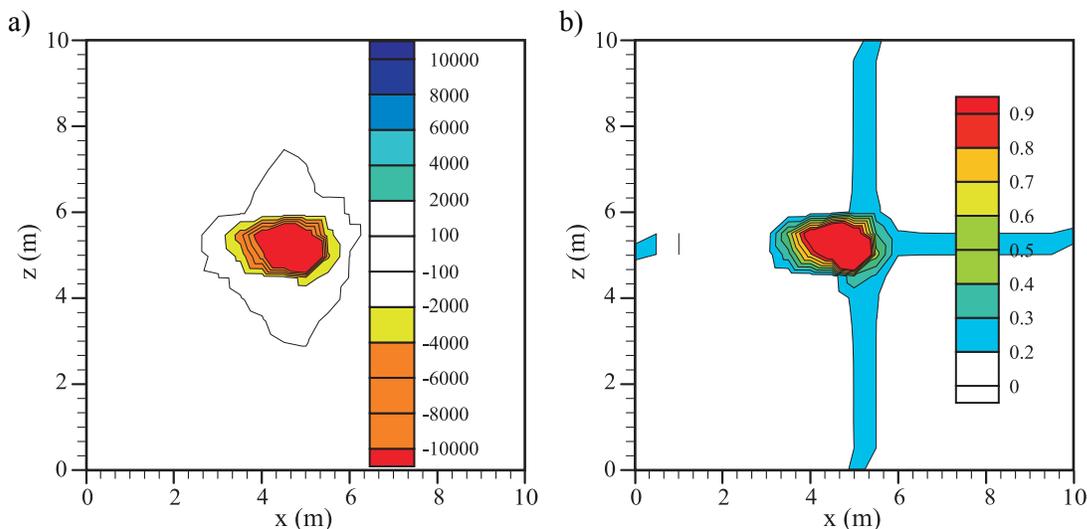


Figura 12. Mezcla de soluciones estériles y formación de karst hidrotermal ilustrada con diagramas de contornos. a) Contornos de dolomita precipitada (colores azules) y disuelta (colores amarillos a rojos). b) Contornos de porosidad total.

la dolomía en contacto con los sulfuros es probablemente debida a esta reacción acoplada y, aunque no contribuye directamente a la creación de la mayor parte de la cavidad, sí lo hace indirectamente al permitir el paso de la mezcla hasta el encajante, disolviendo así los sulfuros formados previamente y la dolomía.

5.4. Relleno de barita

La mezcla de un agua subterránea rica en sulfato, pero con algo de sulfhídrico ($(\sum \text{SO}_4^{2-} / \sum \text{H}_2\text{S}) = 2,5 \cdot 10^{11}$), con una salmuera rica en metales (Zn y Ba), ambas equilibradas con dolomita, resulta en la disolución del encajante dolomítico por los efectos de mezcla, más la precipitación de sulfuros y de barita. Con las concentraciones de bario en la salmuera de 10^{-2} mol/kg y 10^{-4} mol/kg de azufre total en el agua subterránea regional, la proporción de barita depositada en 100.000 años representa el 60% de la cavidad (Figura 15), una proporción comparable a la observada en Rocabruna.

La Figura 15 muestra que la disolución de dolomita y la precipitación de sulfuros y sulfatos son fenómenos contemporáneos, tal y como se observa en el depósito de Rocabruna, donde la barita de relleno incorpora fragmentos de encajante y de sulfuros. Con los flujos y concentraciones considerados en estos cálculos, la formación de la cavidad progresa más rápidamente que su colmatación por barita, lo que es consistente con la observación de grandes cristales de barita creciendo en espacios abiertos.

6. Conclusiones

En rocas carbonatadas, la mezcla de una salmuera ácida con un agua subterránea diluida y alcalina, ambas

saturadas en carbonatos y en un ambiente hidrotermal, desencadena un proceso de disolución del encajante. En algunos casos, además de disolución tiene lugar también precipitación de carbonatos en una zona adyacente a la de disolución. Este resultado es válido para un amplio rango de composiciones de los componentes de la mezcla y tanto para rocas carbonatadas compuestas por calcita como por dolomita. Por lo tanto, para explicar la presencia de un karst relleno de minerales hidrotermales no es necesario invocar la existencia de períodos de erosión y exhumación de los carbonatos y de su posterior enterramiento, ya que el desarrollo del karst o de la porosidad secundaria pueden haberse formado en profundidad y estar relacionados con el fenómeno hidrotermal.

La precipitación de sulfuros en cavidades y/o porosidad de rocas carbonatadas puede ser causada por la mezcla de soluciones que provocan la disolución siempre que una de ellas sea rica en sulfhídrico y otra en metales. Con las concentraciones de sulfhídrico y metales usuales en aguas de cuenca, el volumen de cavidad formada (o de roca disuelta) suele ser mayor al de sulfuros precipitados, con lo que los sulfuros no llegan a “blindar” completamente el encajante y el proceso de mezcla continua. Estos resultados concuerdan con las texturas observadas en diferentes yacimientos MVT en los que la relación volumétrica sulfuros/cavidad es variable, la mineralogía de relleno es diversa y el crecimiento de cristales en muchos casos se produce en espacios abiertos.

La reacción de precipitación de sulfuros metálicos se acopla a la de disolución del encajante carbonatado, causando también porosidad por el menor volumen molar de los sulfuros reemplazantes, pero esta reacción no es la generadora de las cavidades de acuerdo con las observaciones realizadas en yacimientos MVT y los cálculos efectuados. De todas maneras, el acoplamiento de las reacciones sí

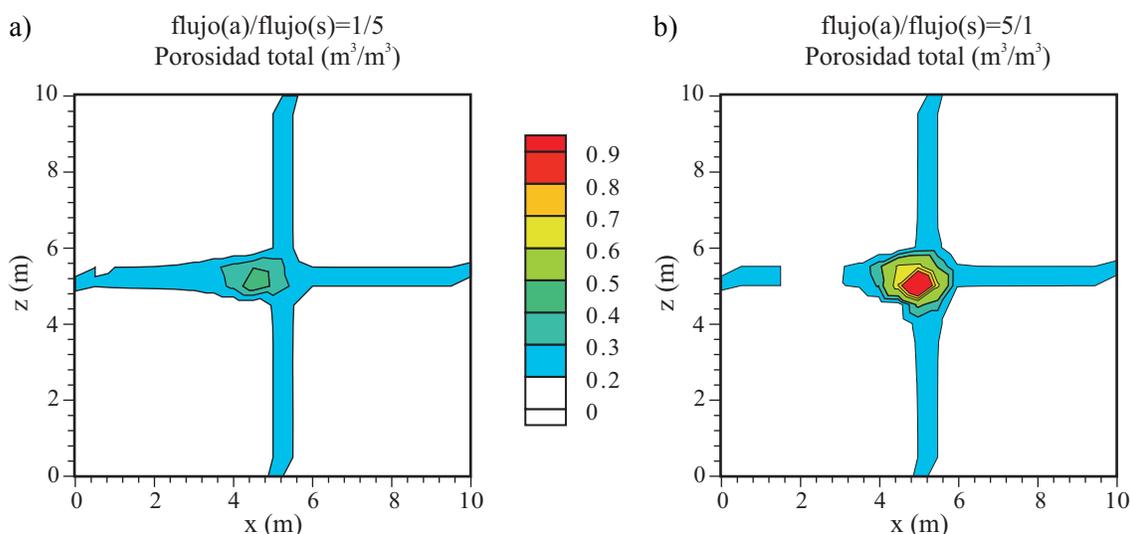


Figura 13. Formación de cavidades inequidimensionales por mezcla de soluciones estériles. a) Mezcla con predominio de salmuera (flujo vertical). b) Mezcla con predominio de agua regional (flujo horizontal).

que puede ser causante de disolución a escala reducida, la llamada corrosión del encajante, observada en detalle en Rocabruna.

En el caso que el potencial de oxidación sea ligeramente oxidante y predomine el ión sulfato sobre el sulfhídrico en uno de los fluidos, pueden precipitar sulfatos también como consecuencia de la mezcla de las soluciones hidrotermales. Por lo tanto, el mismo proceso de mezcla puede causar la generación de la cavidad, la precipitación de sulfuros y el relleno de sulfatos, simultáneamente. Asimismo, también se podría dolomitizar una caliza, formar fluorita, dichita y

sílice debido a procesos de mezcla (Salas *et al.* 2007).

La forma de la cavidad depende de la proporción presente en la mezcla de los fluidos extremos: la porosidad tiende a extenderse hacia el conducto por el que circula la solución de flujo inferior. Por esto, las zonas de interconexión entre cavidades, que suelen seguir planos de fractura o de estratificación, corresponden a zonas de baja velocidad de fluidos. Un pasaje vertical se forma cuando el flujo de agua subterránea horizontal es predominante en la mezcla, y el pasaje horizontal se desarrolla cuando predomina un flujo vertical de salmuera.

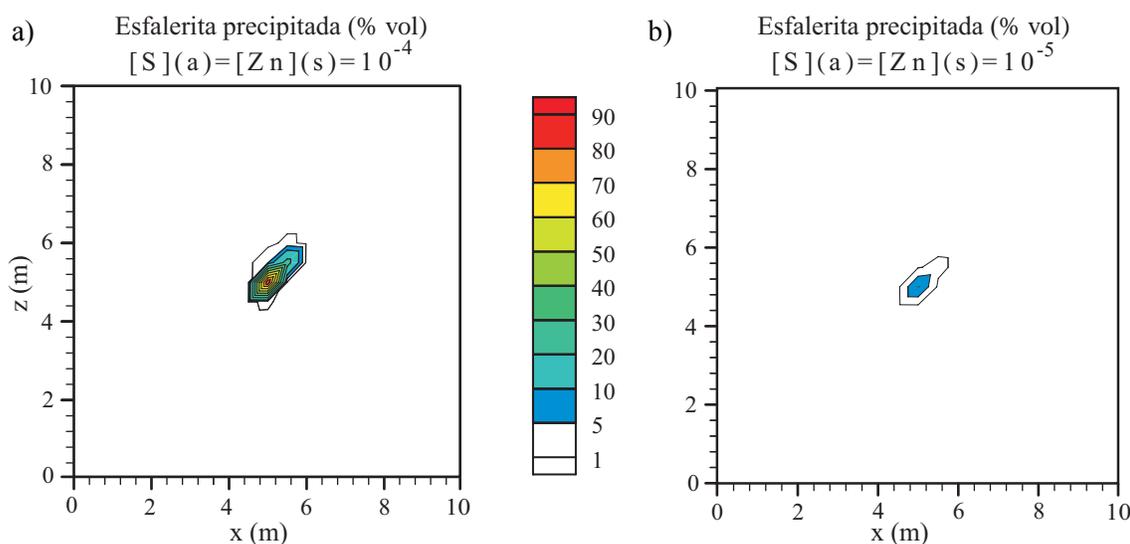


Figura 14. Precipitación de sulfuros por la mezcla de un agua subterránea diluida, alcalina, rica en sulfhídrico y equilibrada con dolomita con una salmuera ácida, reducida, rica en metales (Zn y Ba) y también equilibrada con dolomita. Diagramas de contornos de esfalerita precipitada, expresada como porcentaje en volumen: a) Concentraciones de S y Zn totales en el agua subterránea (a) y en la salmuera (s) de 10^{-4} mol/kg. b) Concentraciones de S y Zn totales en el agua subterránea (a) y en la salmuera (s) de 10^{-5} mol/kg.

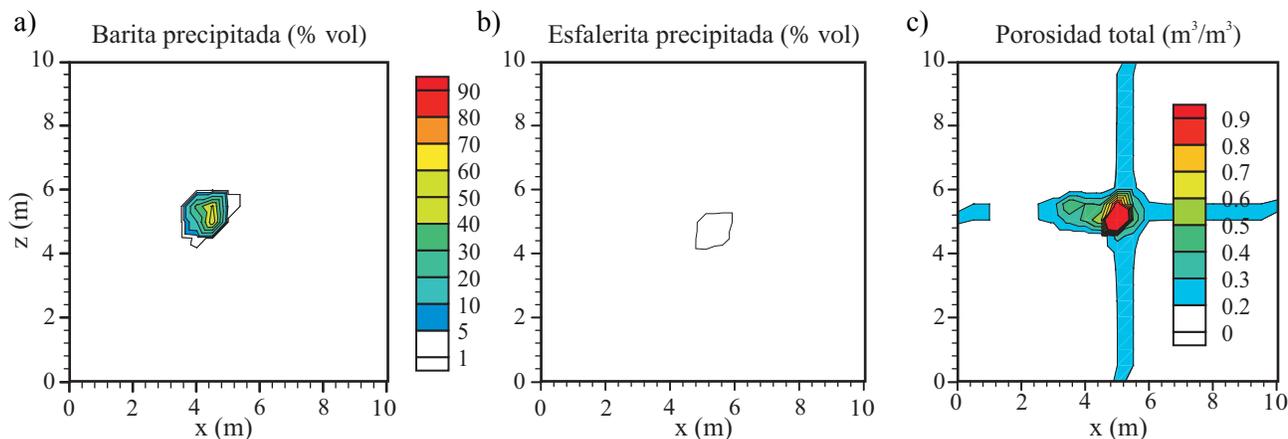


Figura 15. Relleno de barita debido a la mezcla de un agua subterránea rica en sulfato con una salmuera rica en metales (Zn y Ba), ambas equilibradas con dolomita. a) Diagrama de contornos de barita precipitada, expresada en % en volumen de cavidad. b). Diagrama de contornos de esfalerita precipitada, expresada en % en volumen de cavidad. c) Porosidad total.

Agradecimientos

Este trabajo se empezó a raíz del proyecto BTE2003-01346 del Ministerio de Educación y Ciencia de España. En el estudio se utiliza el programa RETRASO que fue financiado por ENRESA. Agradecemos al Dr. González-Partida y a un revisor anónimo, así como al editor Dr. Camprubí, la detallada revisión del manuscrito, ya que sus sugerencias, preguntas y comentarios han contribuido a la mejora del artículo.

Referencias bibliográficas

- Anderson, G.M., 1975, Precipitation of Mississippi Valley-type ores: *Economic Geology*, 70, 937-942.
- Anderson, G.M., Garven G., 1987, Sulfate-sulfide-carbonate associations in Mississippi Valley-type lead-zinc deposits: *Economic Geology*, 82, 482-488.
- Appold, M.S., Garven, G., 1999, The hydrology of ore formation in the Southeast Missouri District: numerical models of topography-driven fluid flow during the Ouachita Orogeny. *Economic Geology*, 94, 913-936.
- Appold, M.S., Garven, G., 2000, The hydrology of ore formation in the Southeast Missouri District: numerical models of topography-driven fluid flow during the Ouachita Orogeny: *Economic Geology*, 94, 913-936.
- Ayora, C., Taberner, C., Saaltink, M.W., Carrera, J., 1998, The genesis of dedolomites: a discussion based on textures and reactive transport modeling. *Journal of Hydrology*, 209, 346-365.
- Back, W., Hanshaw, B.B., Pyle, T.E., Plummer, L.N., Weidie, A.E., 1979, Geochemical significance of groundwater discharge and carbonate solution to the formation of Caleta Xel Ha, Quintana Roo, Mexico: *Water Resources Research*, 15, 1521-1535.
- Barnes, H.L., 1979, Solubilities of Ore Minerals, *In*: Barnes, H.L. (ed.), *Geochemistry of Hydrothermal ore deposits*: New York, Wiley and Sons, 404-460.
- Barnes, H.L., 1983, Ore Depositing Reactions in Mississippi Valley-Type Deposits, *In*: Kisvarsanyi, G., Grant, S.K., Pratt, W.P., Koenig, J.W., (eds.), *International conference on Mississippi Valley type lead-zinc deposits*, Proceedings volume: Rolla, University of Missouri-Rolla Press, 77-85.
- Bethke, C.M., 1986, Hydrologic constraints on the genesis of the Upper Mississippi Valley mineral district from Illinois basin brines. *Economic Geology*, 81, 233-249.
- Bottrell, S.H., Crowley, S., Self, C., 2001, Invasion of a karst aquifer by hydrothermal fluids: evidence from stable isotopic composition of cave mineralization: *Geofluids*, 1, 103-121.
- Brown, J.S., 1970, Mississippi Valley type lead-zinc ores: A review and sequel to the "Behre Symposium". *Mineralium Deposita*, 5, 103-119.
- Canals, A., Cardellach, E., Moritz, R., Soler, A., 1999, The influence of enclosing rock type on barite deposits, eastern Pyrenees, Spain: fluid inclusion and isotope (Sr, S, O, C) data: *Mineralium Deposita*, 34, 199-210.
- Corbella, M., Ayora, C., 2003, Role of fluid mixing in deep dissolution of carbonates: *Geologica Acta*, 1, 305-313 (available online at www.geologica-acta.com).
- Corbella, M., Ayora, C., Cardellach, E., 2004, Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulphide precipitation in Mississippi Valley-type deposits: *Mineralium Deposita*, 39, 344-357.
- Corbella, M., Ayora, C., Cardellach, E., Soler, A., 2006, Reactive transport modeling and hidrotermal karst genesis: The example of Rocabruna barite deposit (Eastern Pyrenees): *Chemical Geology*, 233, 113-125.
- Garven, G., Freeze, R.A., 1984, Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits: 2. Quantitative results: *American Journal of Science* 284, 1125-1174.
- Garven, G., Ge, S., Person, M.A., Sverjensky, D.A., 1993, Genesis of stratabound ore deposits in the midcontinent basins of North America. 1. The role of regional groundwater flow. *American Journal of Science*, 295, 497-568.
- Giordano, T.H., Barnes, H.L., 1981, Lead transport in Mississippi Valley-type ore solutions: *Economic Geology*, 76, 2200-2211.
- González-Sánchez, F., Puente-Solís, R., González-Partida, E., Camprubí, A., 2007, Estratigrafía del Noreste de México y su relación con los yacimientos estratoligados de fluorita, barita, celestina y Zn-Pb: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, LIX, 43-62.
- Grandia, F., Cardellach, E., Canals, A., Banks, D., 2003, Geochemistry of the fluids related to epigenetic carbonate-hosted Zn-Pb deposits in the Maestrat Basin (Eastern Spain): Fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidences: *Economic Geology*, 98, 933-954.
- Hanor, J.S., 2001, Reactive transport involving rock-buffered fluids of varying salinity: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3721-3732.
- Helgeson, H.L., Kirkham, D.H., 1974, Theoretical prediction of the

- thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II: Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *American Journal of Science*, 274, 1199-1261.
- Heyl, A.V., Agnew, A.F., Lyons, E.J., Behre, C.H., 1959, The Geology of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district: U.S. Geological Survey Professional Paper 309.
- Hill C.A., 1995, H₂S-related porosity and sulfuric acid oil-field karst, *In*: Budd, D.A., Saller, A.J., Harris, P.M. (eds), Unconformities and porosity in carbonate strata: AAPG Memoir 63.
- Kendrick, M.A., Burgess, R., Patrick, R.A.D., Turner, G., 2002 a, Hydrothermal fluid origins in a fluorite-rich Mississippi Valley-type district: combined noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the South Pennine ore field, United Kingdom: *Economic Geology*, 97, 435-451.
- Kendrick, M.A., Burgess, R., Leach, D., Patrick, R.A.D., 2002 b, Hydrothermal fluid origins in a fluorite-rich Mississippi Valley-type ore district: combined noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the Illinois-Kentucky fluorite district, Viburnum Trend, and Tri-State districts, mid-continent United States: *Economic Geology*, 97, 453-469.
- Kesler, S.E., 1996, Appalachian Mississippi Valley-type deposits: paleo-aquifers and brine provinces, *In*: Sangster, D.F. (ed.), Carbonate-hosted lead-zinc deposits: Society of Economic Geology Special Publication, 4, 29-57.
- Luttge, A., Winkler, U., Lasaga, A. C., 2003, An interferometric study of the dolomite dissolution: a new conceptual model for mineral dissolution: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1099-1116.
- McLimans, R.K., 1977, Geological, fluid inclusions, and stable isotopes studies of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district, Southwest Wisconsin: PhD thesis, Penn State University, 175 p
- Naumov, G.B., Ryzhenko, B.N., Khodakovsky, I.L., 1974, Handbook of thermodynamic data: U.S. Geological Survey, WRD-4-001.
- Ohle, E.L., 1980, Some considerations in determining the origin of ore deposits of the Mississippi Valley type- part II. *Economic Geology*, 75, 161-172.
- Plumlee, G.S., Leach, D.L., Hofstra, A.H., Landis, G.P., Rowan, E.L., Viets, J.G., 1994, Chemical reaction path modeling of ore deposition in Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits of the Ozark region, U.S. Midcontinent: *Economic Geology*, 89, 1361-1383.
- Saaltink, M.W., Ayora, C., Carrera, J., 1998, A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations: *Water Resources Research*, 34, 1649-1656.
- Saaltink, M.W., Batlle, F., Ayora, C., Carrera, J., Olivella, S., 2004, RETRASO, a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media: *Geologica Acta*, 2-3, 235-251 (available online at www.geologica-acta.com).
- Salas, J., Taberner, C., Esteban, M., Ayora, C., 2007, Hydrothermal dolomitization, mixing corrosion and deep burial porosity formation: numerical results from 1-D reactive transport models; *Geofluids*, 7, 99-111.
- Sandford, W.E., Konikow, L.F., 1989, Simulation of calcite dissolution and porosity changes in saltwater mixing zones in coastal aquifers: *Water Resources Research*, 25, 655-667.
- Sass-Gustkiewicz, M., Dzulynski, S., Ridge, J.D., 1982, The emplacement of zinc-lead sulfide ores in the Upper Silesian district - a contribution to the understanding of Mississippi Valley-type deposits: *Economic Geology*, 77, 392-412.
- Shelton, K.L., Bauer, R.M., Gregg, J.M., 1992, Fluid-inclusion studies of regionally extensive epigenetic dolomites, Bonnetterre Dolomite (Cambrian), southeast Missouri: evidence of multiple fluids during dolomitization and lead-zinc mineralization: *Geological Society of America Bulletin*, 104, 675-683.
- Soler, A., Ayora, C., 1985, La mineralització kàrstica (Ba, Cu, Pb, Zn, Sb) de Rocabrúna i de Can Pubill, Pirineu Oriental: geologia, morfologia i gènesi; *Acta Geologica Hispanica*, 20, 107-122.
- Steeffel, C.I., MacQuarrie, K.T.B., 1996, Approaches to modeling of reactive transport in porous media. *In*: Lichtner, P.C., Steefel, C.I., Oelkers, E.H., eds. *Reactive transport in porous media: Reviews in Mineralogy*, 34, 83-130.
- Sverjensky, D.A., 1986, Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14, 177-199.
- Teng, H.H., Dove, P.M., DeYoreo, J.J., 2000, Kinetics of calcite growth: surface processes and relationships to macroscopic rate laws: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2255-2266.
- Wigley, T.M., Plummer, L.N., 1976, Mixing of carbonate waters: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 989-995.
- Wolery, T.J., 1992, EQ3NR, a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide and related documentation (Version 7.0); Publication UCRL-MA-110662 Pt III, Lawrence Livermore Laboratory, Livermore, California, USA.

Manuscrito recibido: Abril 25, 2007

Manuscrito corregido recibido: Agosto 9, 2007

Manuscrito aceptado: Agosto 15, 2007