



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

COMPORTAMIENTO DE LOS FLUIDOS EN LA GENESIS DE
LOS MANTOS DE CELESTITA EN LA SIERRA DE
LOS ALAMITOS COAHUILA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R O G E O L O G O

P R E S E N T A :

A L D O R A M O S R O S I Q U E



DIRECTOR DE TESIS: DR. EDUARDO GONZALEZ PARTIDA

MEXICO, D.F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN
60-I-536

SR. ALDO RAMOS ROSIQUE
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor Dr. Eduardo González Partida y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero Geólogo:

**COMPORTAMIENTO DE LOS FLUIDOS EN LA GÉNESIS DE LOS MANTOS DE
CELESTITA EN LA SIERRA DE LOS ALAMITOS COAHUILA**

- I ANTECEDENTES
- II GEOLOGÍA REGIONAL Y LOCAL DE LOS MANTOS
- III METODOLOGÍA DE LAS INCLUSIONES FLUIDAS
- IV LOS YACIMIENTOS TIPO MISSISSIPPI VALLEY
- V RESULTADOS
- VI DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES
- VII REFERENCIAS

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cd. Universitaria, D. F., a 28 de mayo de 2004

EL DIRECTOR


M. en C. GERARDO FERRANDO BRAVO

GFB*JAGC*gtg

A los estudiantes de Geología

ÍNDICE

I ANTECEDENTES

1.1 Yacimientos de celestita en Coahuila	1
1.2 Características de la celestita	2
1.3 Producción y uso de la celestita	3
1.4 Aspectos teóricos acerca de la formación de yacimientos de celestita	5
1.4.1 Control de la solubilidad en la precipitación de minerales y en patrones de evaporación	6
1.4.1.1 Solubilidad de sulfatos de Na, K, Ca, Mg	6
1.4.1.2 Solubilidad de sulfatos de Ca y Sr	11
1.4.2 Texturas y fábricas minerales	15
1.4.3 Los halógenos en las inclusiones fluidas	18

II GEOLOGÍA REGIONAL Y LOCAL DE LOS MANTOS

2.1 Geología regional	21
2.2 Localización y geología local	23

III METODOLOGÍA DE LAS INCLUSIONES FLUIDAS

3.1 Inclusiones fluidas	28
3.2 Clasificación de las inclusiones fluidas	29
3.3 Método de estudio	33

IV LOS YACIMIENTOS TIPO MISSISSIPPI VALLEY

4.1 Definición	36
4.2 MVT clásico	36
4.3 Geoquímica de los fluidos mineralizantes	37
4.4 Modelos genéticos	39

V RESULTADOS

VI DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

6.1 Discusión	47
6.2 Conclusiones	51

VII REFERENCIAS

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Yacimientos de celestita en Coahuila.

En el estado de Coahuila existe un conjunto de depósitos minerales estratoligados compuestos esencialmente de celestita (SrSO_4), caracterizados por presentar texturas similares a "ritmitas", compuestas por bandas "claras" y "oscuras" de celestita alternadas. Estas texturas, junto con la presencia de abundante materia orgánica, sugieren que dichos mantos pudieron tener un origen a partir de salmueras de cuenca por procesos similares a los que originan los depósitos de tipo "Mississippi Valley" o "MVT" (Mississippi Valley-Type).

El trabajo de Kesler y Jones (1981) es el antecedente más moderno que existe sobre estos depósitos. Dichos autores llevaron a cabo el análisis de la composición isotópica en azufre y estroncio de muestras de barita y celestita de todo el estado de Coahuila y concluyen, con base en datos analíticos, que tanto los depósitos de celestita como de barita, probablemente se formaron a partir de elementos derivados de una cuenca sedimentaria durante procesos diagenéticos. Así mismo, proponen que el Ba y el Sr de la barita y la celestita, muy posiblemente provienen del lixiviado de rocas clásticas presentes en el basamento. Debido a la gran diversidad de tipologías que presentan los yacimientos de sulfatos en Coahuila, estas conclusiones son parciales. Estos depósitos ocurren como grandes remplazamientos epigenéticos y como relleno de cavidades en carbonatos marinos costeros y secuencias evaporíticas (Kesler y Jones 1981; Scholle et al., 1990)

El Consejo de Recursos Minerales (COREMI) hace referencia a estos yacimientos en la zona de las Sierras de la Paila y Alamitos en el distrito minero Paila-Alamitos. En dicho distrito existen yacimientos de celestita y fluorita, siendo la compañía minera La Valenciana, S. A., la única que opera regularmente; además de pequeños mineros que venden su producción a esta compañía. Las principales minas explotadas por minera La Valenciana son San Agustín y Piedras Negras. El COREMI reporta tres zonas en la región en la que los depósitos tienen una cierta forma. En la porción sur predominan los mantos, en el norte las vetas y en el centro existen tanto mantos como vetas. Ambos tipos de yacimientos se consideran hidrotermales, emplazados en rocas carbonatadas cretácicas, que rellenan fracturas (en el caso de las vetas) o remplazan a las calizas (el caso de cuerpos estratiformes). Los mantos tienen casi siempre una orientación horizontal con espesores variables de 0.4 a 1.2 m y longitudes de hasta 1000 m, con una ley de 90% de SrSO_4 ; se da el caso en que un manto grueso puede dividirse en dos delgados. Las vetas presentan espesores de 0.6 a 2.0 m. Tanto los mantos como las vetas son de carácter lenticular. La fluorita se presenta de color blanco y muy pocas veces en color púrpura, comúnmente en agregados cristalinos finos; mientras que la celestita ocurre en cristales azules y grandes. Los minerales de mena son celestita y fluorita y los de ganga incluyen barita, calcita, yeso y minerales arcillosos. El método de explotación de estos yacimientos siempre se ha llevado a cabo de forma subterránea, con frentes, cruceros, pozos y tiros; las obras siempre se realizan sobre el mineral.

El estudio del origen de este tipo de depósitos se ha de basar en el conocimiento previo de los diferentes procesos físicos y químicos que dan lugar a la formación de acumulaciones anómalas de sulfatos de cationes no comunes (p. ej. Sr, Ba).

1.2 Características de la celestita

La celestita es un sulfato de estroncio (SrSO_4) y cristaliza en el sistema ortorrómbico, de hábito comúnmente tabular paralelo a $\{001\}$ o prismático paralelo a "a" o "b" (figura 1.1). También se presenta en formas radiales, fibrosas o granulares. Con crucero en tres direcciones, uno paralelo a $\{001\}$ perfecto, otro paralelo a $\{210\}$ bien desarrollado y uno paralelo a $\{010\}$ mal desarrollado. Su dureza es de 3 a 3.5 y su gravedad específica de 3.95 a 3.97. Tiene un lustre de vítreo a perlado y su color es ligeramente azul, aunque puede ser blanco, incoloro, amarillo, raras veces verde o rojizo y a veces es fluorescente. Es transparente a traslúcida, con raya blanca. El bario puede sustituir al estroncio en la red cristalina, de tal forma que una solución sólida completa existe entre barita (BaSO_4) y celestita, aunque son raros los miembros intermedios. En temperaturas ordinarias sólo existe una serie limitada entre anhidrita (CaSO_4) y celestita (SrSO_4).

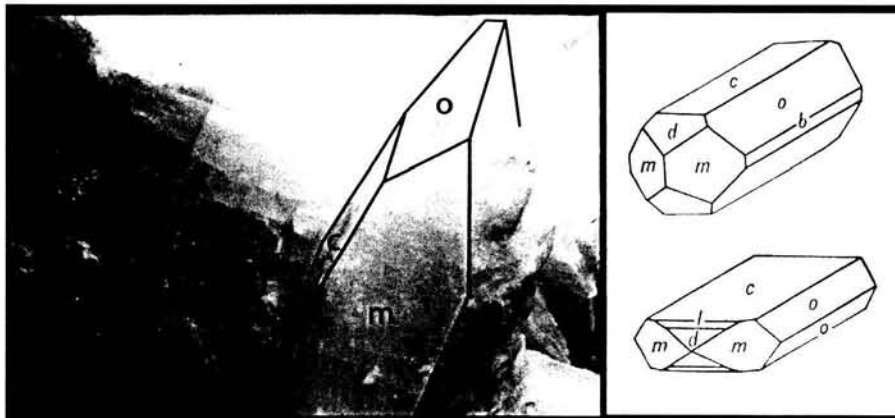


Figura 1.1. Cristales de celestita. Formas: c $\{001\}$, o $\{011\}$, d $\{101\}$, m $\{210\}$, l $\{104\}$.

La celestita es isoestructural con la barita y pueden ser confundidas, pero se diferencian por la menor gravedad específica de la celestita y por pruebas químicas de estroncio. El nombre *celestita* proviene del latín *caelestis* que significa *celestial*, en alusión al color azul pálido característico de los primeros especímenes descritos. La celestita es la principal mena de estroncio, que es el 15° elemento en abundancia del planeta. Sólo dos minerales contienen suficiente estroncio para ser económicamente atractivos: celestita y estroncianita (SrCO_3); la estroncianita es la más rentable, pues la celestita debe procesarse para obtener carbonato de estroncio, que es la forma en que más se usa el estroncio. Sin embargo, la celestita ocurre con mayor frecuencia en depósitos de tamaño atractivo para ser minados.

1.3 Producción y uso de la celestita

Los diversos usos del estroncio se describen en la tabla 1.1. El carbonato de estroncio, por ejemplo, produce alta fuerza coercitiva y resistividad térmica y eléctrica en imanes; mejora también la calidad del vidrio en pantallas de televisores, computadoras, sonares, radares e instrumentos de control y mejora el vidriado en cerámica; en pirotecnia, el nitrato de estroncio produce una flama roja brillante única; el estroncio metálico se usa en varias aleaciones y la celestita se utiliza para incrementar el peso de lodos de perforación de pozos petroleros.

Electrónica	En la manufactura de bulbos o válvulas electrónicas a color de televisión. En tubos de televisores forma una barrera de absorción de los rayos X que se originan y añade manejabilidad a la mezcla fundida del vidrio. Pequeñas cantidades de estroncio y sus aleaciones se usan para sacar restos de gases de tubos electrónicos. En la elaboración de tubos de rayos catódicos para producir los tres colores básicos, rojo, verde y azul. Otras aplicaciones son la producción de titanato, estanato y zirconato de estroncio para uso en electrónica, memorias de computadora, telecomunicaciones e industria automotriz.
Vidrio	El carbonato de estroncio se emplea en numerosas aplicaciones del vidrio utilizado en óptica, cristalería, iluminación, fibra de vidrio, vidrio de laboratorio y farmacéutico; mejora propiedades tales como el aumento de la dureza y de la resistencia al rayado, incremento del brillo y facilidad de pulido.
Imanes	El carbonato de estroncio es usado en la manufactura de ferrita magnética cerámica, ya que mejora la fuerza coercitiva y el grado de seguridad y eficacia en imanes usados en motores eléctricos de automóviles y altavoces, entre otros.
Cerámica	El carbonato de estroncio se utiliza en el vidriado y esmaltado de la cerámica para vajillas, refuerza su resistencia a la abrasión y al rayado y evita la formación de burbujas en el proceso de cocción, además de dar mayor brillo y de presentar, en algunos casos, mejor comportamiento que el plomo, sin riesgo de toxicidad.
Metalurgia	En la producción electrolítica de zinc, para que éste se deposite en el cátodo y elimine impurezas de plomo. El estroncio metálico es usado en diversas aleaciones y como agente modificante en la producción de aleaciones sílico-alumínicas hipoeutécticas.
Pirotecnia	Las sales de estroncio se usan en la preparación del nitrato de estroncio que se emplea como componente en la fabricación de fuegos artificiales, bengalas y trazadores.
Productos químicos	El nitrato de estroncio con su color rojo brillante es usado en señalamientos luminosos; el fosfato de estroncio usado para hacer luces fluorescentes; el cloruro de estroncio se usa en la manufactura de pasta dental. Para eliminar sulfatos en el tratamiento de aguas residuales.
Pinturas	Para la manufactura de pigmentos para pinturas y para pinturas de extensión y esmaltes; protege a los pigmentos contra la corrosión. Se emplea en la fabricación de cromato de estroncio que es un inhibidor de la corrosión.
Perforación de pozos	Para incrementar el peso a los lodos de perforación.
Farmacéutica	En la fabricación de medicamentos.
Alimentos	Para la extracción de azúcar en la refinería de remolacha.
Siderurgia	Para desulfurizar el acero.
Textil	En la manufactura de sosa cáustica para elaborar un producto muy puro para la fabricación de rayón.
Hule	Para relleno en hule.

Tabla 1.1. Principales usos del estroncio en varias industrias (Informe de la Minería Mexicana 2002, Secretaría de Economía).

México es un productor líder de celestita en el mundo (ver Tabla 1.2), con la producción del estado de Coahuila y en mucho menor proporción la de Zacatecas, lo que sitúa a Coahuila como líder productor de celestita en el país y en el mundo.

La producción de celestita a nivel mundial en el 2002, fue de 314,000 t, volumen inferior en 15% al de 2001. La mayor parte de este descenso se debió al menor volumen de celestita producido en México, el cual bajó de 146 a 109 mil t, entre 2001 y 2002 (Anuario Estadístico de la Minería Mexicana del COREMI), para una caída de 25% a causa del deterioro del mercado externo por la menor demanda de EU y la competencia de China en el mercado europeo y asiático.

Existen dos empresas productoras de carbonato de estroncio en México: Solvay Química y Minera, SA de CV. operada por CPC y Compañía Minera la Valenciana, S.A. de C.V. (CMV). La mayor parte de la importación de estroncio de EU proviene de México. Los principales productores de celestita en el mundo son México, España, Turquía; seguidos por China. México exporta celestita y sus derivados a países como Singapur (92.7%), básicamente como carbonato de estroncio; E.U. (4.1%), como carbonato de estroncio, óxido, hidróxido y peróxido de estroncio y mineral de celestita; y a Japón (3.2%) como carbonato de estroncio.

LUGAR	2000	%	LUGAR	2001	%	LUGAR	2002	%
1°	celestita	46	1°	plata	15	1°	plata	14.7
	plata	15	2°	celestita	29	2°	celestita	29.9
	bismuto	31		bismuto	22		bismuto	28.2
2°	fluorita	14		fluorita	14		fluorita	13.9
4°	cadmio		3°	arsénico	6.8	4°	cadmio	7.5
	arsénico			cadmio	6.7		wollastonita	7.1
	molibdeno		4°	wollastonita	10.2	5°	plomo	4.8
	grafito		5°	grafito	3.2		barita	2.7
5°	zinc		6°	zinc	4.8		grafito	1.7
	plomo			plomo	4.6	6°	zinc	5.0
	diatomita			molibdeno	4.2		diatomita	3.5
7°	sal			sal	4.0		molibdeno	2.7
8°	feldespato			diatomita	3.6	8°	manganeso	1.2
	manganeso			barita	2.1	9°	feldespato	3.4
	barita		8°	manganeso	1.4	10°	yeso	3.5
9°	yeso		9°	feldespato	3.6		cobre	2.5
11°	cobre			yeso	3.5			
			11°	cobre	2.8			

Tabla 1.2. Participación de México en la producción minera mundial de 2000 a 2002 (Dirección General de Minas, junio 2003, Secretaría de Economía).

Según el informe de la minería mexicana 2002, de la Secretaría de Economía, el valor promedio de la celestita importada de México en el 2001 y 2002 fue de US\$ 63/ton, el del carbonato de estroncio fue de US\$ 0.55/kg y el del nitrato de estroncio fue de US\$ 3.07/kg. En 2002, España fue el principal país productor de este mineral a nivel internacional con una participación de 43%; seguido de México, cuya participación se redujo de 46 a 30%, y China, con una proporción de 15%.

El aumento en la producción de celestita de algunos países y en consecuencia los precios bajos, han obligado a los productores mexicanos a modificar sus estrategias de producción, cerrando temporalmente algunas minas, para operar aquellas que les brindan mayores ventajas. Como resultado de dicha sobreoferta de celestita en el mercado internacional, las exportaciones mexicanas de este mineral en el 2002 mostraron una reducción de 24% en relación a 2001 y 74% menor respecto a 1996.

Como se mencionó, recientemente la capacidad de producción de carbonato de estroncio de China ha aumentado y se comercializa en Asia y Europa, causando caídas en los precios de celestita y carbonato de estroncio; lo que ha llevado también a empresas competidoras a cerrar minas. Sin embargo, las reservas de celestita chinas son más pequeñas y de menor calidad que las de México, España o Turquía.

La demanda de carbonato de estroncio en el mercado de tubos de televisión se mantiene creciente; China, Europa y Norteamérica son los principales mercados para estos aparatos y presentan los principales mercados potenciales para la industria de la celestita. Eventualmente, la tecnología de pantallas planas de plasma disminuirá la demanda de carbonato de estroncio para pantallas de televisión, por lo que una alternativa para esta industria podría ser el plantear y realizar proyectos de investigación sobre usos alternativos de este mineral con el fin de encontrar nuevas aplicaciones y contrarrestar la caída del consumo.

En el presente trabajo se estudia la mina de celestita El Venado, ubicada en la sierra de Los Alamitos, en el estado de Coahuila. Esta mina pertenece a un conjunto de yacimientos de pequeñas dimensiones que actualmente no son explotados y que pertenecen a pequeños mineros del municipio de Cuatrociénegas de Carranza, en Coahuila, quienes han desarrollado sus minas a pequeña escala y que amablemente permitieron el acceso a sus minas para poder realizar varios trabajos, incluida la presente tesis.

Únicamente la compañía minera La Valenciana instaló una planta de beneficio por flotación en la Estación Marte, por lo que gran parte de la producción de este distrito es absorbida por esta planta, la cual exporta casi en su totalidad sus productos beneficiados.

1.4 Aspectos teóricos acerca de la formación de yacimientos de celestita

Los depósitos de celestita de este tipo, se relacionan con rocas carbonatadas y con secuencias evaporíticas. Con el fin de comprender mejor los mecanismos por los cuales se forman dichos yacimientos, es necesario primero contemplar conceptos como la solubilidad de la celestita y de minerales evaporíticos, para poder entender los mecanismos de precipitación que pueden dar origen a depósitos importantes de celestita en Coahuila. También es necesario conocer el comportamiento de los

halógenos disueltos en los fluidos atrapados en las inclusiones fluidas, ya que constituyen un elemento más para comprender el origen de las soluciones mineralizantes.

1.4.1 Control de la solubilidad en la precipitación de minerales y en patrones de evaporación.

Los depósitos evaporíticos preservan mucha información de las condiciones pasadas de la superficie terrestre, igualmente son indicadores sensibles del ambiente de depósito y del clima, registrados en una gran variedad de estructuras sedimentarias producidas mecánica y químicamente. Exclusivo de los depósitos evaporíticos es el registro que guardan de la hidroquímica de aguas superficiales, que incluye al agua marina. Los sulfatos son especialmente importantes en la comprensión de la hidroquímica de aguas superficiales antiguas. La mineralogía de los depósitos evaporíticos depende de la composición química del agua fuente. Hardie y Eugster (1970) desarrollaron el concepto de "división química" (chemical divides) para explicar la evolución de la composición de salmueras en lagos salinos no marinos. Dicho concepto se basa en la precipitación temprana de minerales relativamente insolubles como la calcita y el yeso y se utiliza para determinar la firma química final de las salmueras y la mineralogía de los depósitos evaporíticos formados a partir de éstas. Spencer y Hardie (1990) han utilizado el concepto de "división química" para explicar también la química del agua marina.

Los depósitos evaporíticos se forman gracias a la evaporación de aguas superficiales que tienen disueltos cationes de Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ principalmente y que son derivados del intemperismo químico de la corteza. La abundancia de estos cationes depende de su abundancia relativa en rocas de la corteza y de la solubilidad de los minerales que los contienen.

1.4.1.1 Solubilidad de sulfatos de Na-K-Ca-Mg.

La composición química y la solubilidad de varias sales sulfatadas de Na-K-Ca-Mg se presentan en la Tabla 1.3. Existe un número limitado de minerales en este sistema químico y los minerales varían desde simples sales anhidras como la anhidrita, arcanita y thenardita, a sales hidratadas simples como el yeso, mirabilita y una serie de sulfatos hidratados de Mg desde kieserita a epsomita. También existen sales mezcladas constituidas por sulfatos de casi todos los pares de cationes (todos menos Ca-Mg) como la polihalita, que contiene Ca, K y Mg con sulfato. Pocas sales tienen al sulfato en combinación con carbonato o cloruro. La más común de éstas es la sal de sulfato-carbonato-Na: burkeita y la de sulfato-carbonato-Mg: kainita.

"División Química" en el sistema Ca^{2+} - SO_4^{2-} - HCO_3^- .

En la Figura 1.2 se ilustra el concepto de "división química" con un diagrama ternario para el sistema Ca^{2+} - SO_4^{2-} - HCO_3^- . Las unidades usadas para este diagrama son los equivalentes, que sitúan a la composición de la calcita en el punto medio de la línea Ca^{2+} - HCO_3^- y a la del yeso en el punto medio de la línea Ca^{2+} - SO_4^{2-} . Los *campos de estabilidad primaria* para la calcita y el yeso fueron calculados con el modelo termoquímico de Harvie et al. (1984). Debido a que la calcita es mucho menos soluble que el yeso, la mayor parte del diagrama está ocupada por el campo de estabilidad primaria de la calcita,

mientras que el del yeso se encuentra restringido a una pequeña banda a lo largo de la línea $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$. El mineral que precipita primero a partir de una composición de agua dada, es determinado por el campo de estabilidad primaria. Así, la calcita es el primer mineral en precipitar a partir de aguas cuya composición se encuentra en la mayor parte del triángulo de la figura 1.2. Una vez que un mineral comienza a precipitar, la composición del fluido se sitúa lejos de la composición de ese mineral en el diagrama. Esto produce dos "divisiones químicas" en el sistema $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-HCO}_3^-$. Uno está a lo largo de la línea calcita- SO_4^{2-} y el otro a lo largo de la línea calcita-yeso. Estas "divisiones químicas" separan el diagrama en tres campos diferentes: salmueras alcalinas, salmueras con cloruro de Ca y salmueras neutrales.

Mineral	Abreviación	Fórmula química	Molalidad	G/kg H ₂ O
yeso	gy	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0153	2.08
anhidrita	an	CaSO_4	0.0229	3.11
singenita	sy	$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.1528	23.68
polihalita	po	$\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.3913	55.37
glauberita	gl	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$	0.8534	118.20
arcanita	ar	K_2SO_4	0.6927	120.53
apthitalita	ap	$\text{Na}_4\text{K}_4(\text{SO}_4)_2$	1.118	185.74
eugsterita	eu	$\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.927	268.50
mirabilita	mi	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1.940	273.54
picromerita	pi	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.959	287.97
epsomita	ep	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2.986	358.32
leonita	le	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.514	369.56
hexahidrita	hx	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3.565	427.80
pentahidrita	pe	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4.320	518.40
thenardita	th	Na_2SO_4	3.687	519.87
blödita	bl	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4.004	522.52
starkeita	st	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5.032	603.84
kieserita	ks	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5.619	674.28
		Sales de aniones mezclados		
burkeita	bu	$\text{Na}_2(\text{SO}_4)_2\text{CO}_3$		
kainita	ka	$\text{KMgCl SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		

Tabla 1.3. Sulfatos comunes de Ca-, K-, Mg- y Na-, de acuerdo a su solubilidad en agua. La solubilidad de los minerales en molalidad y gramos por kilogramo de agua es calculada por medio del modelo termoquímico de Harvie et al. (1984).

formarse por una retro-reacción del yeso y la anhidrita con salmueras evolucionadas. Nótese que la composición del agua de mar moderna se ubica en el campo neutral.

Para una composición química de agua dada, secuencias de precipitación pueden ser predichas con un modelo termoquímico útil para salmueras. Varios diagramas ternarios para el sistema $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$, calculados con el modelo termoquímico de Harvie et al. (1984), pueden explicar la variabilidad de este sistema. La figura 1.3 ilustra el comportamiento del sistema Na-K-Mg-sulfato, cuando está saturado de cloruro y con saturación de calcita y yeso (o anhidrita). Dicho sistema se ubica cerca de la línea yeso-calcita de la figura 1.2. En el diagrama ternario de la figura 1.3, las curvas univariantes para la halita-silvita, halita-carnalita y silvita-carnalita se muestran como referencia. El campo de estabilidad primaria para el sulfato de K-Ca singenita ocupa la mayor parte del diagrama. No existe un campo de estabilidad primaria para la mirabilita en el sistema saturado de cloruro y los campos de la glauberita y polihalita son mucho mayores que en un sistema libre de cloruro; además hay campos de estabilidad primaria para la blodita, hexahidrita y kieserita.

La mineralogía de los sulfatos en evaporitas es muy compleja, sin embargo algunas generalizaciones pueden hacerse, debido a que los sulfatos de Ca son relativamente insolubles, la concentración relativa de Ca^{2+} en aguas en evaporación, tiene una gran influencia en los sulfatos que pueden formarse. En sistemas con alto contenido de Ca^{2+} con aguas con cloruro de Ca, los únicos sulfatos esperados como precipitados sólidos son yeso y anhidrita. En sistemas bajos en Ca^{2+} con aguas alcalinas, los sulfatos de Ca no son esperados como precipitados sólidos, la evaporación de esta agua probablemente resultará en la precipitación de sulfatos simples de Na, K y Mg con o sin sulfatos de K-Mg. La evaporación de aguas con una moderada cantidad de Ca^{2+} (salmueras neutrales), probablemente producirá sulfatos de Ca, junto con sulfatos con cationes mezclados de Ca conteniendo Na, K y Mg.

La mineralogía de depósitos evaporíticos puede proporcionar la composición de aguas superficiales antiguas, lo cual depende de la magnitud de la evaporación y de los minerales precipitados y preservados. Por ejemplo, casi cualquier agua superficial precipitará calcita (figura 1.2) y aguas con cloruro de Ca y neutrales precipitarán calcita seguida de yeso. La presencia de más sales solubles constriñe la composición del agua inicial, como resultado, la mineralogía de los depósitos evaporíticos que contienen las sales más solubles con K y/o Mg, es de particular interés. La asociación de sulfatos es un elemento importante en el entendimiento de la composición de aguas antiguas.

Spencer y Hardie (1990) presentaron un modelo simple para la composición de agua marina moderna como una mezcla en equilibrio de agua de río con salmueras de dorsales meso-oceánicas. Este modelo de mezcla es mostrado en la figura 1.4. El modelo propone que si la proporción de las aguas en la mezcla cambia, la composición en el agua marina cambia también. Un flujo mayor de agua de una dorsal sitúa la composición química del agua marina hacia el vértice Ca del diagrama, mientras que uno menor, la retira de dicho vértice. Los cambios en la composición del agua marina resultan en diferencias en la secuencia mineral predicha, como se ve en la tabla 1.4.

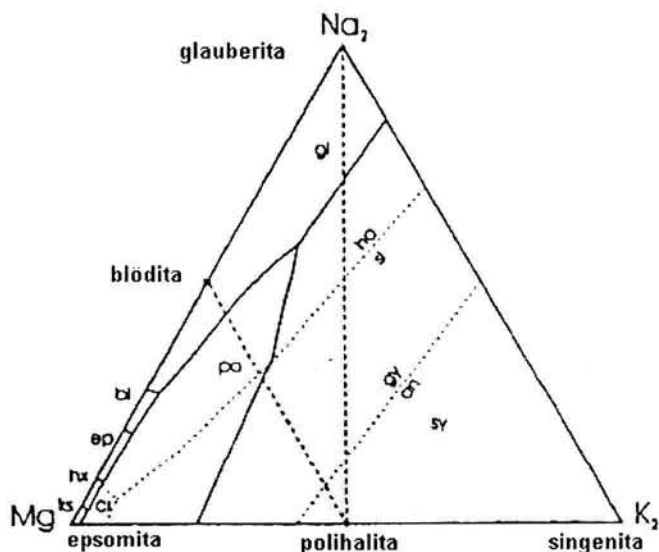


Figura 1.3. Diagrama de fase ternario para salmueras cuya composición se encuentra en el campo neutral de la Figura 1.2, saturadas con respecto a la calcita y al yeso (o anhidrita) y a una sal clorurada. El diagrama fue calculado con el modelo termoquímico de Harvie et al. (1984). Abreviaciones de sulfatos en la Tabla 1.3 y para cloruros en la Tabla 1.4.

A. 0.96	B. 1.0	C. 1.05	D. 1.10	E. 1.25
calcita	calcita	calcita	calcita	calcita
cc+yeso	cc+yeso	cc+yeso	cc+yeso	cc+yeso
cc+anhidrita	cc+anhidrita	cc+anhidrita	cc+anhidrita	cc+anhidrita
cc+an+glauberita	cc+an+halita	cc+an+halita	cc+an+halita	cc+an+halita
cc+gl	cc+an+ha+glauberita	cc+an+ha+polihalita	cc+an+ha+silvita	cc+an+ha+silvita
cc+gl+halita	cc+an+ha	cc+an+ha+po+silvita	cc+an+ha+si+carnalita	cc+an+ha+si+carnalita
cc+ha+an	cc+an+ha+polihalita	cc+an+ha+po+si+carnalita	cc+an+ha+cr	cc+an+ha+cr
cc+gl+ha+an	cc+an+ha+po+epsomita	cc+an+ha+po+cr	cc+an+ha+cr+bischofita	cc+an+ha+cr+antarctita
cc+ha+an+polihalita	cc+an+ha+po+hexahidrita	cc+an+ha+po+cr+kieserita	cc+an+ha+cr+bi+tachyhidrita	cc+an+ha+cr+at+tachyhidrita
cc+ha+po	cc+an+ha+po+kieserita	cc+an+ha+cr+ks+bischofita		
cc+ha+po+epsomita	cc+an+ha+po+ks+carnalita	Fórmulas y abreviaciones minerales no dadas en la tabla 1.3 antarctita $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at bischofita $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bi calcita CaCO_3 cc carnalita $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cr halita NaCl ha silvita KCl si tachyhidrita $\text{CaMg}_2\text{Cl}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ tc		
cc+ha+po+hexahidrita	cc+an+ha+ks+carnalita			
cc+ha+po+kieserita	cc+an+ha+ks+cr+bischofita			
cc+ha+po+ks+kainita				
cc+ha+po+ks+ka+an				
cc+ha+ks+an+carnalita				
cc+ha+ks+an+cr+bischofita				

Tabla 1.4. Secuencias de precipitación calculadas para la evaporación de agua marina con diferentes proporciones de agua de río y salmueras de dorsal meso-oceánica (Spencer y Hardie 1990). A es para mezclas de agua de río con un 96% del aporte de dorsal meso-oceánica actual, B es para el agua marina moderna, C, D y E son para mezclas de agua de río con 5, 10 y 25% más agua de dorsal que en el agua marina moderna. Las abreviaciones son las mismas que en la Tabla 1.3, excepto para los cloruros que se muestran en el recuadro; los nombres de los minerales se dan completos para su aparición inicial, y son abreviados subsecuentemente.

de la anhidrita, bassanita y yeso. Los datos de Blount y Dickson (1969) en la Figura 1.6 muestran que la solubilidad de la anhidrita pasa a través de un máximo con el aumento en la concentración de NaCl hasta temperaturas de 175°C. En soluciones 2 m NaCl, la solubilidad menor está probablemente cerca de 400°C y en soluciones 6 m NaCl cerca de los 250°C. A temperaturas por debajo de estos valores mínimos, la solubilidad de la anhidrita es retrógrada. Mientras que a temperaturas más altas se hace progradante.

En la mayoría de las soluciones hidrotermales, la concentración de calcio es probablemente diferente a la del sulfato. La adición de sales como Na_2SO_4 disminuye la solubilidad de la anhidrita, y las especies complejas como $\text{CaSO}_4(\text{aq})$, CaSO_4 , y $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ son importantes portadores de sulfato en soluciones ricas en calcio y de calcio en soluciones ricas en sulfato.

La solubilidad de la anhidrita es retrógrada en esencialmente todas las soluciones hidrotermales que participan en la formación de yacimientos hidrotermales de baja temperatura. La ebullición y el aumento del pH de la solución en la dirección de flujo, provocan la saturación con respecto a anhidrita de la solución, pero su efecto no es tan pronunciado como con la calcita. El aumento en la concentración de Ca, debido a reacciones con la roca encajonante en el intervalo de temperaturas que caracterizan a los yacimientos hidrotermales de baja temperatura es aparentemente menor. La ausencia virtual de anhidrita como ganga en casi todos los yacimientos hidrotermales de baja temperatura no debe ser, por tanto, una sorpresa.

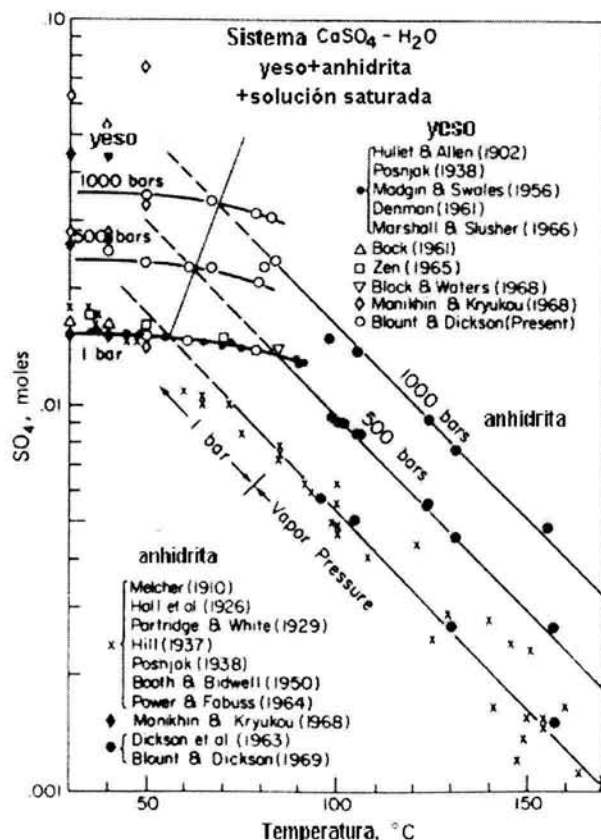


Figura 1.5. La solubilidad del yeso y la anhidrita en el sistema $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 1 bar de presión de vapor de la solución, a 500 bar y a 1000 bar. La línea que conecta la intersección de las curvas isobáricas es la proyección en el plano composición-temperatura de la curva que separa el campo del yeso-líquido del de anhidrita-líquido (Blount y Dickson, 1973).

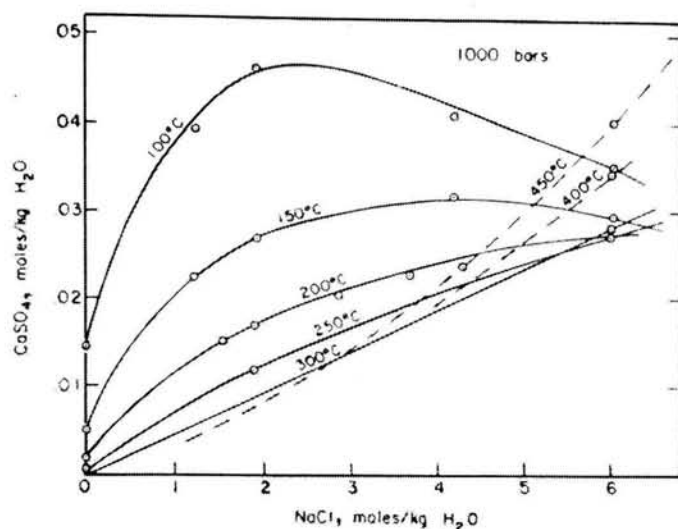


Figura 1.6. La solubilidad de la anhidrita en el sistema $\text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$; las líneas sombreadas se basan en extrapolación de los datos (Blount y Dickson, 1969).

Si el agua marina es calentada, la saturación con respecto a la anhidrita es alcanzada a aproximadamente 110°C a lo largo de la curva de presión de vapor (Glater y Schwartz, 1976), por encima de esta temperatura la anhidrita comienza a precipitar. La precipitación de anhidrita es limitada por la concentración inicial de calcio.

Solubilidad de la celestita.

El comportamiento de la celestita en soluciones acuosas es similar al de la anhidrita. Su solubilidad es retrógrada excepto a temperaturas encima de 373°C y posiblemente menores a 20°C; y aumenta en la manera esperada con el aumento de las concentraciones de NaCl (Strübel, 1966) y con el aumento de la presión total (North, 1974). Los datos de Strubel son mostrados en la Figura 1.7. La solubilidad de la celestita es menor, aproximadamente por un orden de magnitud, que la de la anhidrita.

En el sedimento y en la presencia de soluciones, como el agua marina, que tienen altos contenidos de sulfato, la precipitación de celestita es frecuentemente el resultado de la recrystalización de aragonita o de calcita rica en magnesio. En depósitos hidrotermales, la celestita es relativamente un mineral raro. Su escasez en depósitos hidrotermales de baja temperatura es con seguridad debida a su solubilidad retrógrada por debajo de los 250°C. El agua marina se satura con respecto a celestita por calentamiento a aproximadamente 110°C; por lo que se espera que la celestita ocurra como un constituyente menor, junto con anhidrita, en sistemas hidrotermales donde el agua marina ha sido calentada por encima de 110°C. Probablemente pequeñas cantidades de celestita también acompañen a la anhidrita en pórfidos de cobre, a menos que la co-precipitación de Sr^{2+} con anhidrita prevenga la aparición de una fase separada de SrSO_4 .

Existe hoy gran cantidad de datos acerca de la solubilidad de los minerales. La tabla 1.5 enlista cuatro categorías de mecanismos. El simple enfriamiento incluye el efecto de todos los procesos que

dependen sólo de la química de soluciones hidrotermales durante el enfriamiento. La ebullición involucra procesos que acompañan la separación de un solo fluido en dos o más fluidos. Reacciones con la roca encajonante y vetas minerales, incluyen reacciones de intercambio de cationes y metasomatismo de H^+ y reacciones que afectan el estado de oxidación de las soluciones hidrotermales. La mezcla incluye la interacción de soluciones someras (meteóricas, connatas y agua marina) entre ellas y con soluciones profundas (metamórficas e hidrotermales magmáticas).

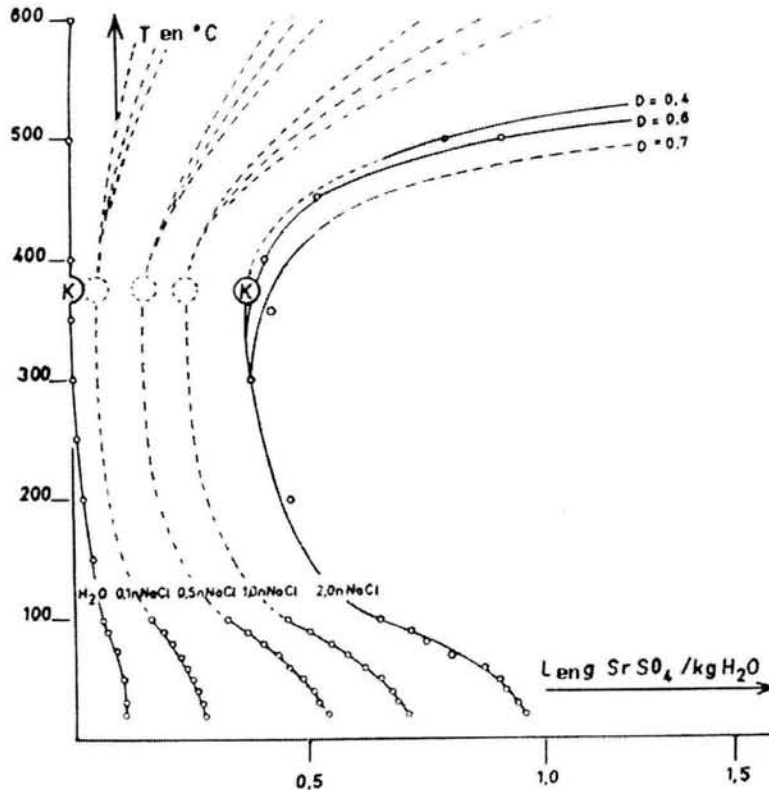


Figura 1.7. La solubilidad de la celestita en agua y en soluciones con $NaCl$ (Strübel, 1967).

El simple enfriamiento es importante principalmente para minerales con solubilidad progradante. El cuarzo, fluorita y barita caen en este grupo, la anhidrita también a temperaturas mayores que aproximadamente $350^{\circ}C$, y la celestita por arriba de los $373^{\circ}C$ y por debajo de los $20^{\circ}C$. La precipitación de anhidrita en yacimientos de mayor temperatura (pórfidos de cobre p.e.) puede estar más relacionada a la pérdida de SO_2 por la reacción con el agua durante el enfriamiento, que debido a su solubilidad progradante en soluciones salinas a altas temperaturas.

Mecanismo de precipitación	cuarzo	fluorita	calcita	Dolomita	Estron-cianita	witherita	anhidrita	celestita	barita
1. Enfriamiento simple									
T > 350 °C	1	1	?	?			1		
T < 350 °C	1	1							1
2. Calentamiento simple							1		
3. Ebullición			1	1			?		
4. Reacciones con roca encajonante y menas anteriores									
a)reacciones catión-cati3n (incluyendo metasomatismo de H ⁺)	1	1	1	1	1	1	1	1	?
b)reacciones redox			?	?	?	?	?	?	?
5.Mezcla de soluciones		?	?	?	?	?		?	?

Tabla 1.5. Los mecanismos importantes para la precipitaci3n de minerales de ganga en sistemas hidrotermales

La mezcla de soluciones es un mecanismo de precipitaci3n atractivo pues casi todo puede ser explicado con la apropiada elecci3n de ingredientes. Varios estudios recientes tienen fuertemente indicada la presencia de m3s de un tipo de soluci3n durante la formaci3n de yacimientos individuales, y es probable que esa mezcla haya jugado un rol en la precipitaci3n de casi todos los minerales de ganga en al menos algunos yacimientos.

1.4.2 Texturas y f3bricas minerales.

Hardie et al. (1985) y Spencer y Lowenstein (1988) presentan discusiones de aspectos petrogr3ficos de evaporitas m3s exhaustivos, a continuaci3n se indican criterios para interpretar texturas sindeposicionales que ayuden a determinar la secuencia de cristalizaci3n durante la evaporaci3n.

Criterios para poder determinar caracter3sticas sindeposicionales

Caracter3sticas sindeposicionales en dep3sitos evapor3ticos incluyen: (a) texturas y f3bricas del armaz3n cristalino producidas por la precipitaci3n qu3mica de los minerales *in-situ*, (b) estructuras sedimentarias mec3nicas con texturas y f3bricas cl3sticas y (c) evidencias de disoluci3n, reprecipitaci3n y cementaci3n en la superficie o en un ambiente cercano a la superficie.

Las f3bricas del armaz3n cristalino son diagn3stico del crecimiento *in-situ* de cristales en espacios abiertos y se forman mientras el cristal crece a partir del substrato en el fondo de las salmueras. Las texturas son com3nmente preservadas en dep3sitos de yeso modernos y antiguos (Schaller y Henderson 1932). En esencia, estos cristales crecen como cementos, rellenan vacuolas. Las f3bricas producidas son el resultado del crecimiento competitivo de cristales en una salmuera saturada (Figura

1.8). Este crecimiento resulta en cristales elongados y orientados verticalmente. La fábrica dominante conforma una estructura bandeada, con crecimiento cristalino sintaxial con cristales que tienden a engrosarse y ensancharse hacia arriba.

Debido a que las fábricas del almacén cristalino son producidas por el mismo mecanismo que los cementantes, por ejemplo el crecimiento competitivo de cristales en una vacuola, los mismos criterios documentados por Bathurst (1975) para el reconocimiento de cementación en carbonatos, pueden ser aplicados para identificar estas fábricas en evaporitas. Aunque estos criterios podrían ser aplicados a cualquier mineral sulfatado, los siguientes son comúnmente encontrados en el yeso:

1. Prismas con orientación vertical con terminaciones cristalinas euedrales en la parte superior. En el yeso son comunes las maclas "cola de golondrina";
2. Engrosamiento y ensanchamiento de los cristales hacia la parte superior, donde la base de los cristales se ubica en el sustrato y sus caras laterales son compartidas;
3. Cristales que se originan a partir de un sustrato común y lateralmente continuo. Para el yeso, el almacén cristalino comúnmente se construye por nucleación en un sustrato clástico;
4. Sedimento que sobreyace al almacén cristalino, que aumenta su espesor en los puntos bajos y se adelgaza en los puntos altos de los cristales demuestra que los cristales crecieron antes de que se depositara el sedimento sobreyacente;
5. La presencia de superficies de disolución o erosión que truncan el almacén cristalino, y actúan como sustrato para crecimiento cristalino posterior.

Las estructuras sedimentarias mecánicas, que son comunes en depósitos clásticos como resultado de procesos hidrodinámicos, son también comunes en depósitos evaporíticos. Esto es particularmente cierto para sulfatos de calcio como el yeso y la anhidrita (Dellwig 1968). Las características más comunes son estratificación y estructuras en forma de capas, pero otras estructuras sedimentarias están presentes también. La identificación de estas estructuras sedimentarias no solo es importante para determinar el aspecto primario de las evaporitas, sino también para obtener información acerca de los procesos envueltos en el depósito y la interpretación del ambiente de depósito.

Las texturas clásticas, consistentes en un almacén de granos con contactos puntuales, como en los típicamente asociados a sedimentos siliciclásticos, pueden ser usadas para establecer la naturaleza clástica primaria de depósitos evaporíticos. Estas texturas, que son comunes en depósitos de yeso, resultan de la erosión, retrabajo y clasificación hidrodinámica de cristales euedrales y subedrales. Estas fábricas son preservadas en muchos depósitos de yeso y pueden ser observadas como remanentes donde el yeso ha sido reemplazado por anhidrita o sulfatos mezclados de Ca tales como la glauberita o polihalita.

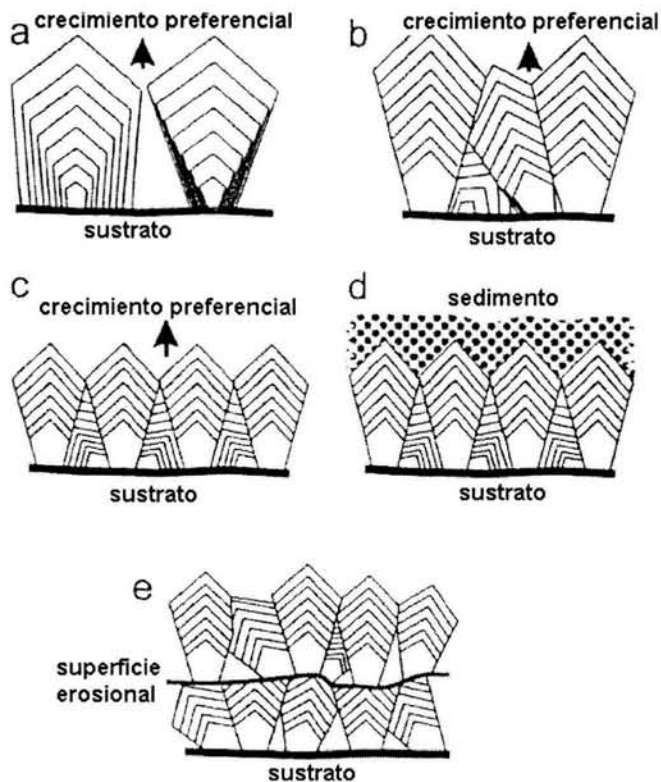


Figura 1.8. Diagramas esquemáticos de fábricas de armazones cristalinos como se describen en el texto. El diagrama ilustra (a) prismas orientados verticalmente con terminaciones euedrales; (b) engrosamiento y ensanchamiento en sentido vertical hacia arriba, los cristales con la base en el sustrato y con caras laterales compartidas; (c) cristales que se originan a partir de un sustrato común lateralmente continuo; (d) sedimento por encima del armazón cristalino cuyo espesor se ensancha en los puntos bajos, y se adelgaza en los puntos altos de los cristales y (e) superficies de disolución o erosión que truncan el armazón cristalino.

Las características de disolución – reprecipitación indican fluctuaciones en la composición del agua superficial mientras un mineral crece o se acumulan capas. Estas características son comunes en depósitos de yeso – anhidrita (ver Hardie y Eugster 1971). Lowenstein y Hardie (1985) discutieron las evidencias para disolución y reprecipitación sindepositacional. Existen dos tipos de características encontradas. Una consiste en truncamientos irregulares y suaves a lo largo de una cobertura por lodo, cúmulos de cristales, o cristales orientados verticalmente. Las otras consisten en terminaciones cristalinas euedrales, seguidas de sobrecrecimiento sintaxial.

Las sales dependientes de la temperatura, que tienen intervalos de temperatura de estabilidad restringida son una opción atractiva en la decisión por un origen sindepositacional o por sepultamiento. Hay un extenso traslape entre temperaturas experimentadas por ambientes de depósito primarios y ambientes secundarios de sepultamiento. Muchas salmueras en evaporitas modernas se mantienen a temperaturas debajo de los 40°C (como las del sabkha del golfo Pérsico; Butler 1970a). Sin embargo, temperaturas cerca de los 50°C (debido al calentamiento del sol) han sido medidas en salmueras exhalativas someras y estratificadas (Hudec y Sonnenfeld 1974). Stewart (1963) reportó temperaturas entre 60-70°C para algunos cuerpos someros de salmueras, y valores mayores a 100°C son alcanzados en descargas hidrotermales de sistemas geotérmicos activos (Holwerda y Hutchinson 1968). Temperaturas de sedimentos superficiales en planicies de sal comúnmente exceden los 50°C en el verano (Butler 1970b). Bajo un gradiente geotérmico normal, temperaturas de 50°C son alcanzadas a una

profundidad de alrededor de 900-m, y de 100°C alrededor de 2400-m. Este traslape en las temperaturas ambientales significa que sales de "alta temperatura" como la langbeinita $[K_2Mg_2(SO_4)_3]$, löweitea $[Na_{12}Mg_7(SO_4)_{13} \cdot 15H_2O]$ y vanthoffita $[Na_6Mg(SO_4)_4]$, son estables sólo a temperaturas mayores a 40-50°C (Stewart 1963) y pueden ser tanto de origen sindeposicional o por sepultamiento.

1.4.3 Los halógenos en las inclusiones fluidas

El análisis preciso de la cantidad de Na-Br-Cl-I en una inclusión fluida se realiza mediante el método de *crush-leach*, por medio de la metodología descrita por Bottrell et al., (1988) y aplicando las mejoras propuestas por Yardley et al. (1993).

Los elementos del grupo de los halógenos son muy buenos trazadores del origen de soluciones debido a la naturaleza conservativa que tienen el cloro y el bromo en solución. El yodo es menos conservativo y puede intercambiarse fácilmente en reacciones agua-roca, sobre todo en presencia de materia orgánica. Del mismo modo, la mayoría de las soluciones que circulan en la corteza contienen sodio disuelto y su concentración puede variar según el origen de dichas soluciones como por la precipitación de minerales que contengan Na a partir de las mismas. Estos datos pueden ser evaluados gráficamente en diagramas del tipo Br vs Cl, $\log(Br/Cl)$ vs $\log(I/Cl)$ y (Na/Br) vs (Cl/Br) así como al compararlos con la composición media del agua marina, salmueras de cuenca, aguas magmáticas, aguas en sistemas geotérmicos y la evolución del agua marina en evaporación (Trilla i Cambra, et al, 2004).

Los halógenos son constituyentes muy importantes en aguas de formación sedimentarias. El cloro es usualmente el anión más común, pues representa más del 90% dentro de este grupo de elementos. Se considera un comportamiento conservativo por parte de los halógenos gracias a que no intervienen en interacciones diagenéticas agua-roca y debido a que en rocas sedimentarias clásticas y carbonatadas, prácticamente no existen minerales halogenados formadores de las mismas. Sin embargo, las interacciones agua-roca en las que están implicados cuerpos de sal, son una circunstancia en la que el comportamiento conservativo no ocurre. Además de los minerales evaporíticos, el Cl se encuentra en cantidades pequeñas en minerales hidroxilados, como las micas o el apatito, pero dichos minerales producen posiblemente muy poco efecto en la concentración de Cl en aguas de formación sedimentarias. El bromo y el yodo son considerados como elementos no formadores de minerales en cuencas sedimentarias, pero pueden concentrarse en rocas arcillosas ricas en materia orgánica. El flúor existe bajo la forma de fluorita y es probablemente el único elemento de este grupo que puede interactuar de forma importante con la roca encajonante.

Tanto las concentraciones absolutas como las relaciones entre halógenos se han utilizado como trazadores del movimiento de los fluidos, el cual puede relacionarse con la formación de cementos y la consecuente pérdida de porosidad en yacimientos de hidrocarburos, así como para localizar y reconocer depósitos del tipo MVT (como es el caso de esta tesis), al actuar estas soluciones como fluidos mineralizantes.

La concentración de halógenos en aguas de formación sedimentaria es entonces, un aspecto importante a estudiar para entender el origen de soluciones atrapadas, por ejemplo, como inclusiones fluidas en algún mineral.

Concentración de halógenos en aguas de formación sedimentaria

El Cl es el elemento que se presenta en concentraciones mayores, varía entre <100 y >250,000 ppm. La concentración de Cl refleja la salinidad total del agua de formación. En cuanto al Br, su concentración en aguas de formación varía de <1 a >6,000 ppm. El F y el I se presentan en menor concentración. El I varía entre <0.001 a >100 ppm; el F varía entre <1 a 30 ppm.

Covariación de los halógenos

Si se representan las concentraciones de Cl y Br de los fluidos en cuestión en un diagrama log/log se observa una gran correlación, demostrando que no existen interacciones agua-roca durante la diagénesis y también la naturaleza conservativa de ambos elementos en aguas de formación sedimentaria. Por otra parte, la mayoría de las soluciones que circulan en la corteza contienen Na, cuya concentración varía tanto en función del origen de las soluciones como por las reacciones de intercambio Na-Ca que pueden ocurrir en ambientes diagenéticos.

Controles geológicos sobre los halógenos

Los halógenos no muestran variabilidad alguna en cuanto al tipo de cuenca sedimentaria en la cual se concentran, por lo que las aguas de formación no tienen influencia del ambiente geotectónico. No se ha observado relación alguna entre la litología del yacimiento que contiene a la solución de cuenca y la concentración de halógenos. Tanto una roca clástica como una carbonatada puede tener la misma concentración de Cl, Br, I y F.

Procesos que afectan la concentración de los halógenos

Evaporación de agua marina. La concentración de los halógenos durante la evaporación está controlada por los coeficientes de partición entre los diferentes elementos con respecto a los minerales que precipitan. El Cl y el Br se concentran en la solución residual a medida que ésta se evapora, hasta el punto en que la halita comienza a precipitar. En ese momento el Br es excluido de la estructura de la halita y su concentración aumenta en el agua más rápidamente que la del Cl. Mientras más avanza la evaporación, cristalizan la carnalita y la silvita, cuyo coeficiente de partición es mayor con el Br que en el caso de la halita, por lo que la pendiente de la recta de correlación Cl/Br disminuye. El I presenta coeficientes de partición muy bajos con las sales que se precipitan, de tal forma que este halógeno se enriquece en el líquido.

Dilución por aguas meteóricas

La dilución por agua meteórica de agua marina que ha sufrido algún grado de evaporación, tiene sólo el efecto de reducir proporcionalmente las concentraciones de los halógenos. Las aguas de formación con concentraciones de Cl menores que el agua de mar, siguen la traza de la recta de dilución meteórica del Cl-Br.

CAPÍTULO II

GEOLOGÍA REGIONAL Y LOCAL DE LOS MANTOS

2.1 Geología regional.

La distribución de yacimientos de celestita en Coahuila, en el norte de México, coincide con la posición de elementos paleogeográficos jurásicos relacionados a las cuencas petroleras de Sabinas y Chihuahua (ver Figura 2.1). Durante el Jurásico una transgresión marina cubrió la parte norte de México y el ambiente tectónico para el depósito de rocas jurásicas y cretácicas comenzó a desarrollarse con cuencas someras y plataformas estables que controlan el patrón de sedimentación para formaciones sedimentarias. Complejos de rocas paleozoicas que no fueron cubiertos hasta el Aptiano tardío – Albiano, formaron la plataforma de Coahuila. En el mismo momento, la cuenca de Sabinas recibió más de 1200 m de sedimentos clásticos, carbonatos y algunas evaporitas (Formación Yesos Minas Viejas, Zuloaga, La Caja, Menchaca, San Marcos y Taraises).

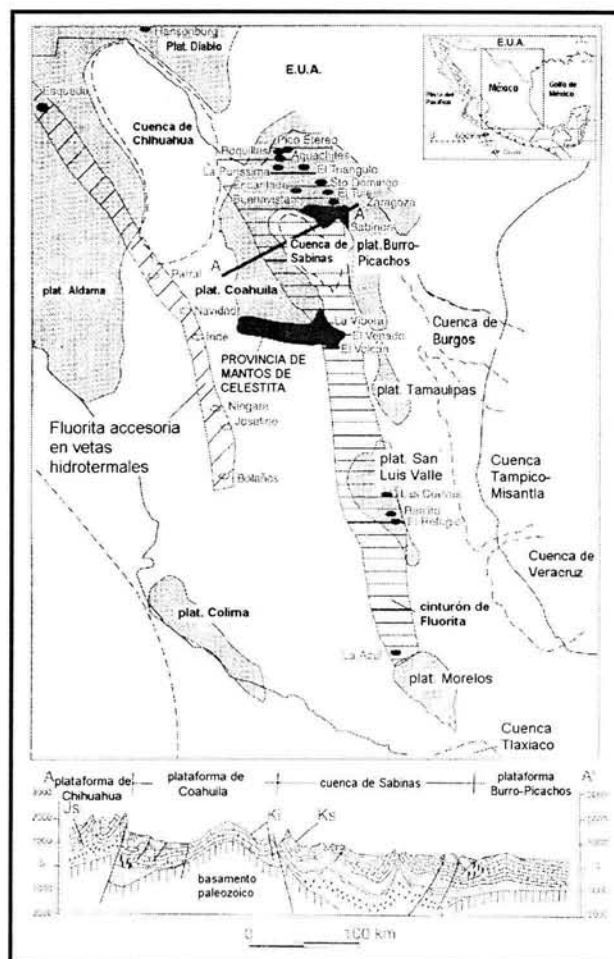


Figura 2.1. Mapa paleogeográfico del Cretácico temprano de México. Las paleo-plataformas se aprecian en color gris, las provincias de mantos de celestita aparecen en campos negros. Puntos negros señalan los principales depósitos de fluorita y las franjas de fluorita se muestran con áreas de líneas horizontales. Cuencas petroleras se enmarcan con líneas punteadas. Puntos grises indican venas hidrotermales con fluorita accesoria. (González-Partida et. al, 2003).

El Cretácico se caracterizó por el crecimiento de una extensa plataforma con un arrecife bien desarrollado en su orilla (Fm. Cupido) de hasta 880 m de espesor. Plataformas mayores, separadas por una cuenca más profunda, se desarrollaron durante el Cretácico Tardío. La Fm. Aurora, un arrecife calcáreo con un espesor de 600 m se depositó sobre la Fm. La Peña, que es una secuencia de lutitas y lutitas calcáreas de 20-60 m de espesor que descansa sobre la Fm. Cupido. El Grupo Wachita (90 m de lutitas y calizas), incluye a las formaciones Georgetown, Del Río y Buda. Hacia el fin del Cretácico, el material terrígeno aumentó y dominó sobre los carbonatos. Estos terrígenos se formaron por la erosión de nuevas tierras altas producidas por las etapas tempranas de la orogenia Laramide, que se extendió desde el Turoniano hasta el Terciario medio. El aceite en estas cuencas se formó a partir de rocas jurásicas y migró hacia almacenes en el Terciario temprano y medio. Mapas paleogeográficos y secciones han sido publicados por López-Ramos (1980), Padilla y Sánchez (1985, 1986).

Los efectos de la orogenia Laramide en la cuenca de Sabinas se distinguen de los de otras regiones por una deformación más fuerte. Dos estilos de plegamiento principales caracterizan su patrón estructural: (1) pliegues anticlinales elongados y asimétricos, con ejes burdamente paralelos a los elementos positivos; y (2) anticlinales en forma de domos con pendientes pronunciadas. Estas estructuras están relacionadas a la deformación plástica de las evaporitas jurásicas (yeso y sal).

El Terciario comenzó con una intensa actividad magmática y una tectónica extensional. El magmatismo alcalino del Oligoceno está bien documentado en Texas y el norte de México. De acuerdo con Clark et al. (1982), se ha reportado actividad magmática alcalina (30-39 Ma) en el norte de México, temporalmente relacionado con fallamiento extensional de la provincia de Cuencas y Sierras (Basin and Range province). Price y Henry (1984) sugirieron que el traslape entre fallamiento extensional y magmatismo alcalino (30-32 Ma) coincide con un cambio regional en la composición magmática (de calcoalcalino a alcalino). La historia cenozoica de la provincia Trans Pecos puede ser resumida como sigue: (1) plegamiento e intrusiones ígneas laramídicos; (2) abundante actividad magmática causada por subducción; (3) tectónica extensional intracontinental formando la provincia de Cuencas y Sierras.

En la parte central de México, los cuerpos mineralizados de fluorita, celestita, fosforita, barita y dolomita, están en relación cercana a los bordes de plataformas cretácicas (ver Figura 2.1), en lo que constituye la provincia de fluorita más grande del mundo, y que comprende a la plataforma de Morelos (yacimiento La Azul), el borde de la plataforma de San Luis Valles (yacimientos de El Refugio, El Realito y Las Cuevas), el borde de la plataforma de Tamaulipas (varios prospectos), la plataforma Burro-Picachos (yacimientos de fluorita con algo de celestita y de barita; así como los de Zaragoza, El Tule, Sto. Domingo, El Triángulo, Aguachiles, Cuatro Palmas, Boquillas, Pico Etéreo, La Encantada-Buenavista)

Las plataformas de Coahuila y de Burro-Picachos representan una de las regiones de yacimientos de celestita más grandes en el mundo, con más de 400 mantos de celestita reportados.

México es productor líder a nivel mundial de celestita, la principal mena de estroncio, y toda la producción proviene de esta provincia.

2.2 Localización y Geología local.

La sierra de Los Alamitos se encuentra al sur del estado de Coahuila, a 100 km al NW de la ciudad de Saltillo, abarca parte de los municipios de General Cepeda, Parras, Cuatrociénegas y San Pedro de las Colonias. Sus coordenadas son $25^{\circ} 43' 37''$ y $26^{\circ} 32' 44''$ de Latitud Norte y $101^{\circ} 24' 14''$ y los $102^{\circ} 36' 22''$ de Longitud Oeste. La región está constituida casi en su totalidad por rocas sedimentarias. Las rocas ígneas que afloran en la región se localizan en la cercanía del ejido Loś Cuates de Australia. La columna estratigráfica de dicha zona está compuesta por las Formaciones Acatita del Cretácico Inferior, las rocas terciarias continentales del Conglomerado Sabinas y la Formación Ahuichila, así como de los basaltos cuaternarios de la Lava Esperanza (Monografía Geológico Minera, Consejo de Recursos Minerales, 1993). En la figura 2.2 se observa la localización del área de estudio y en la figura 2.3 se aprecia la geología de la sierra de Los Alamitos.

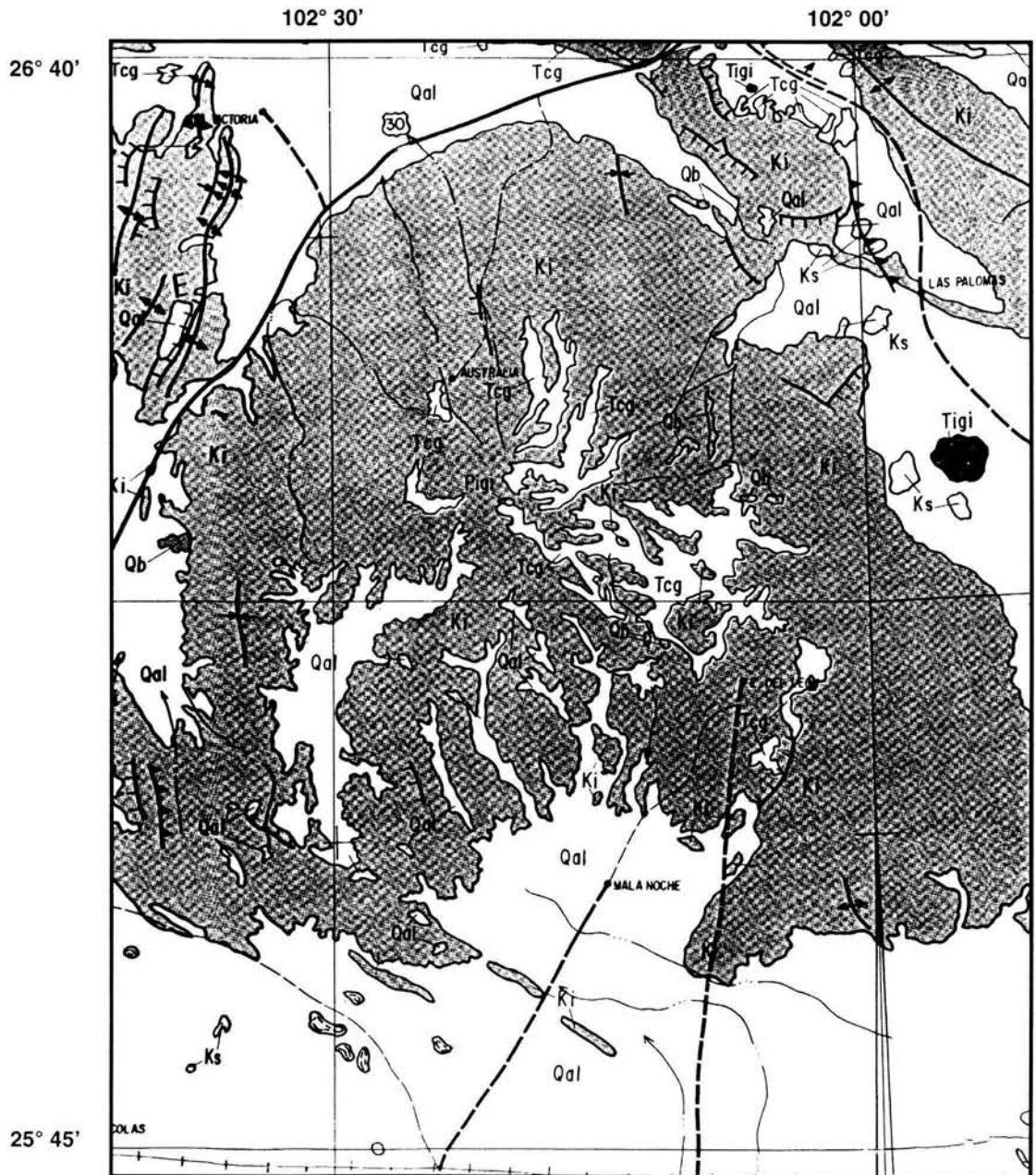


Figura 2.2 Localización del área de estudio

Las rocas predominantes son las calizas de la Formación Acatita, que consisten en una interestratificación de calizas, yeso, dolomía y anhidrita (Humphrey, 1956), cuya distribución se restringe a la Plataforma de Coahuila, y que tiene su límite echado abajo, al interdigitarse con facies arrecifales. Al sureste de la Plataforma de Coahuila, la Formación Acatita está constituida por estratos de caliza, caliza dolomítica, dolomía y yeso, con cantidades subordinadas de pedernal en forma de nódulos. Las calizas dolomíticas presentan una textura sacaroide de color gris oscuro. En general se observa la predominancia de yesos en la Formación Acatita en lo que pudiera haber sido el relieve más alto de la preexistente Plataforma de Coahuila, cambiando gradualmente hacia los bordes a dolomías, con intercalaciones de yesos y calizas de plataforma dolomitizadas. Como rasgo

sobresaliente conviene indicar la continuidad de la dolomitización, echado abajo, en las facies arrecifales (porción oriental de la sierra de San Marcos), y en menor proporción, en la de mar abierto (sierras de los Alamos y la Gavia). Por su posición estratigráfica, la Formación Acatita se considera del Albiano Inferior y Medio, es correlacionable con la porción inferior del alineamiento arrecifal de la Formación Biseca; así mismo con la parte media y superior de la Formación Aurora propuesta por Humphrey (1956), para el noreste de México.

En la sierra de Los Alamitos existen varias minas de celestita como la de El Venado (estudiada en este trabajo), El Diablo, La Tinaja, La Víbora, El Lucero y El Volcán. La zona de estos yacimientos se localiza entre los $26^{\circ} 16'$ y $26^{\circ} 19'$ de Latitud Norte y los $102^{\circ} 22'$ y $102^{\circ} 26'$ de Longitud Oeste. Administrativamente, dicha zona pertenece al municipio de San Pedro de las Colonias. Los cuerpos mineralizados son estratoligados, concordantes a la estratificación y están alojados en calizas de la Formación Acatita. El espesor de estos mantos es en promedio de 3 m, con longitudes que rebasan los 100 m, constituidos esencialmente de bandas claras y oscuras de celestita texturalmente similares a "ritmitas", así como de celestita masiva, con presencia de yeso y calcita. Los mantos generalmente son horizontales o con buzamientos muy leves (de 10° a 25°), debido a que en la zona no existe una deformación significativa. En la roca encajonante y de manera adyacente a la mineralización, se aprecia una dolomitización. La guía de la mineralización está representada por el contacto estratigráfico de la base de la Formación Acatita, compuesta por evaporitas, debido a que es en dichos horizontes evaporíticos en donde ocurre el reemplazamiento de los sulfatos de calcio por sulfatos de estroncio. En la figura 2.4 se pueden apreciar las características principales de los mantos. En la figura 2.5 puede verse un mapa de la zona específica donde se encuentran las minas así como secciones que ilustran la geometría del yacimiento.



- | | |
|-----|--|
| Qal | CUATERNARIO CONTINENTAL. Depósitos aluviales. Formación Mayrán |
| Qb | CUATERNARIO VOLCÁNICO. Derrames de basalto. Lava Esperanzas |
| Tcg | TERCIARIO CONTINENTAL. Conglomerados y brechas. Conglomerado Sabinas, Formación Ahuichila |
| Ks | CRETÁCICO SUPERIOR. Calizas fosilíferas, margas, areniscas, lutitas y limolitas con carbón |
| Ki | CRETÁCICO INFERIOR. Calizas de plataforma y arrecifales. Formación Acatita |
| | ROCAS ÍGNEAS INTRUSIVAS TERCIARIAS. |

Figura 2.3. Geología de la sierra de Los Alamos,
Monografía Geológico Minera, Consejo de Recursos Minerales, 1993



a) Carácter estratoligado del yacimiento, se aprecia la leve deformación y el método de explotación. De lado a lado en la fotografía hay 200 m



b) Acercamiento a la entrada de uno de los socavones.

c) Dentro de la mina, en la parte inferior, la mineralización consiste de bandas claras y oscuras de celestita de espesor de 1-2.5 cm con abundante presencia de materia orgánica, texturalmente similares a ritmitas; esta parte tiene un espesor promedio de 1.2 m.

En la parte superior existe celestita masiva, con cristales de hábito radial de tamaños decimétricos, esta parte cuenta con un espesor promedio de 1.5 m.



Figura 2.4. Características del yacimiento. a) carácter estratoligado del depósito y sistema de explotación, b) entrada de la mina. c) características de la mineralización.

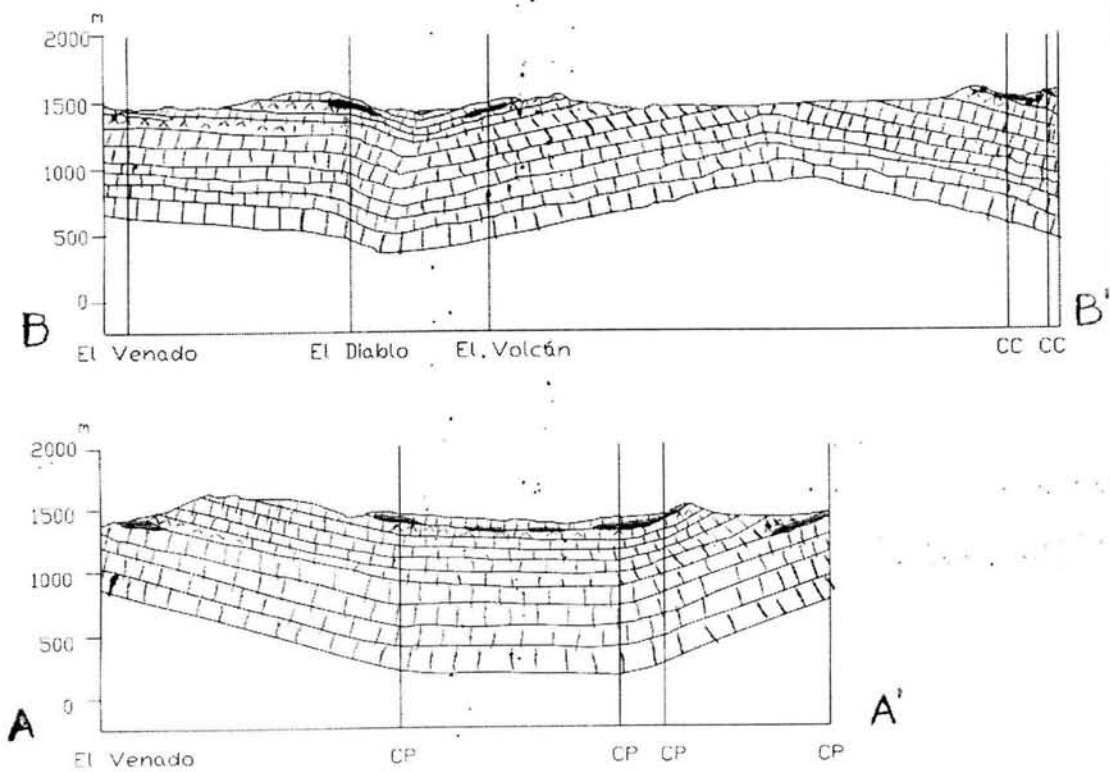
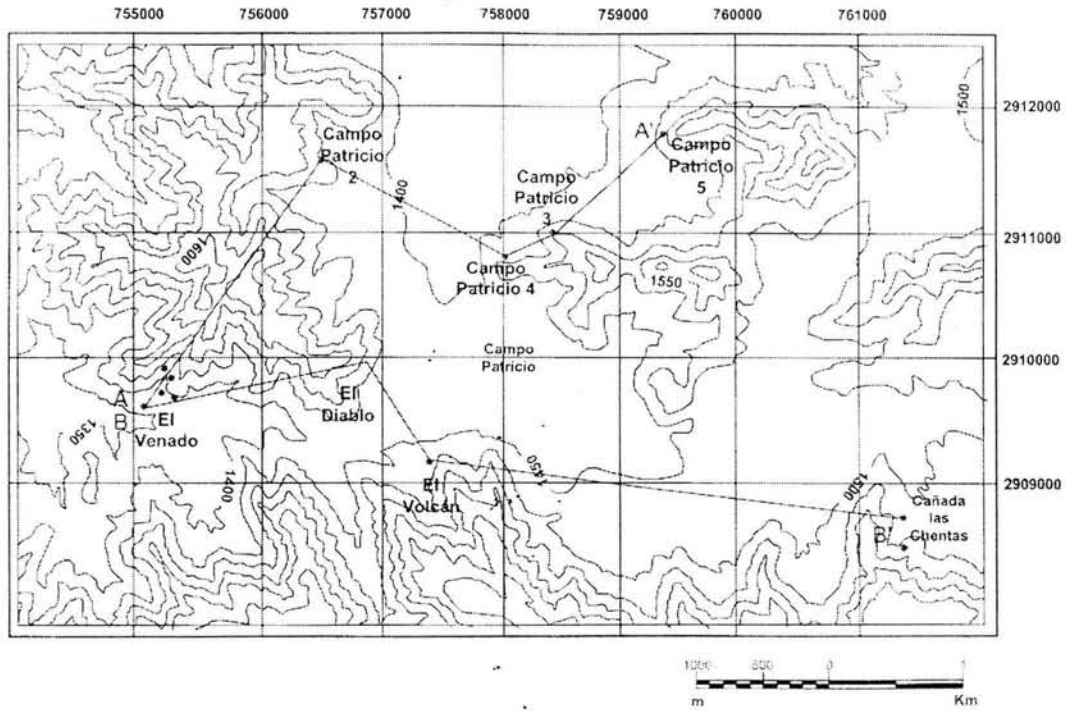


Figura 2.5. Mapa con la localización de la mina El Venado, así como otras minas vecinas. También se aprecian dos secciones locales en donde se observa la geometría de los mantos.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE LAS INCLUSIONES FLUIDAS

3.1 Inclusiones fluidas.

Cuando se forma un cristal, parte de los fluidos que participan en los procesos de su crecimiento puede quedar atrapada dentro de la red cristalina en pequeñas cavidades llamadas *inclusiones fluidas* cuyo tamaño varía de submicroscópicas hasta varios cientos de μm de diámetro (usualmente menores a $100 \mu\text{m}$); su masa es típicamente del orden de nanogramos a femtogramos. Cualquier fluido puede quedar atrapado, ya sea aceite, gas o agua. Una vez atrapado el fluido se supone que la cavidad permanece hermética y químicamente inerte, por lo que las características fisicoquímicas del fluido, tales como la composición y la densidad, no se modifican, de tal forma que las inclusiones fluidas se comportan como cavidades de paredes rígidas que actúan como pequeñísimos sistemas termodinámicos cerrados (Roedder, 1984).

Se asume que estos fluidos eran homogéneos en el momento de quedar atrapados en una inclusión. Si el entrapamiento ocurrió a temperaturas elevadas, cuando la temperatura desciende, se produce una contracción mayor en el líquido que en el mineral anfitrión, por lo que se crea un vacío que es ocupado por el vapor saturante de la solución aprisionada. La burbuja va evolucionando desde la temperatura de atrapamiento hasta la temperatura ambiental. Sorby (1858), propuso que se podría calcular la temperatura de atrapamiento calentando la inclusión y observando cuando desaparece la burbuja, esto es, cuando el contenido de la inclusión se homogeniza en una sola fase. Así mismo, si la solubilidad de los sólidos disueltos en el fluido capturado disminuye al bajar la temperatura, pueden precipitar minerales llamados *minerales hijo* ("*daughter minerals*") como halita (NaCl), silvita (KCl), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhidrita (CaSO_4), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), calcopirita (CuFeS_2), nacolita (NaHCO_3), carbonatos de Ca y Mg, que conforman fases sólidas dentro de la inclusión. Es claro que a mayor variedad de minerales hijo, la solución atrapada fue más compleja.

Si existe material sólido presente en el fluido, puede quedar atrapado mecánicamente por el cristal encajonante como una *inclusión sólida*; usualmente algo de fluido es atrapado también mientras el cristal engloba a dicho sólido. Se asume también que una vez formadas, el contenido de las inclusiones representa a la solución a partir de la cual creció el mineral, que no hubo efectos que causaran el entrapamiento de algún fluido atípico y que no ha habido flujo de la solución hacia afuera o dentro de la inclusión. De tal modo que los fluidos atrapados aportan información de la composición y el estado físico de las soluciones mineralizantes originales. Consecuentemente, el estudio de las inclusiones fluidas es relevante para la comprensión de muchos procesos del subsuelo en los que los fluidos toman parte, como el transporte y depósito de menas, generación y migración de petróleo, vulcanismo explosivo, energía geotérmica, mecánica de sismos, petrogénesis de rocas ígneas, metamórficas y diagenéticas, transporte de contaminantes (incluyendo radionucleidos) y más. Estas hipótesis han sido la base de muchos trabajos posteriores y se aplican todavía en el estudio de las inclusiones.

En la figura 3.1 pueden apreciarse diferentes tipos de inclusiones fluidas. Esto es, inclusiones monofásicas, con sólo una fase gaseosa presente; bifásicas, con una fase líquida y otra de vapor; y polifásicas, en las que se ven minerales hijo y presencia de dos líquidos inmiscibles.

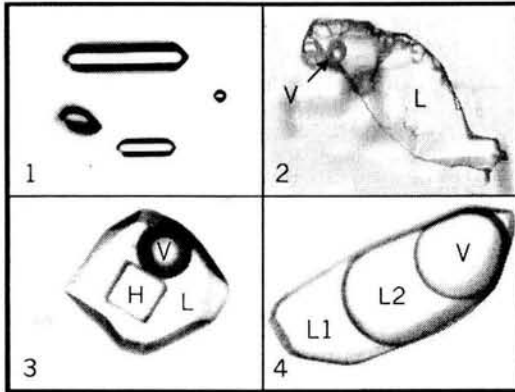


Figura 3.1. Varios tipos de inclusiones fluidas. 1) inclusiones unifásicas gaseosas en cuarzo; 2) inclusión bifásica con una fase líquida (L) y otra de vapor (V), en calcita; 3) inclusión polifásica, con una fase líquida (L), una de vapor (V) y una de halita (H) como mineral hijo, en cuarzo; 4) inclusión trifásica con dos fases líquidas inmiscibles (L1) y (L2) y una de vapor (V), en cuarzo.

3.2 Clasificación de las inclusiones fluidas.

Han sido muchos los intentos realizados para establecer una clasificación que agrupe a todas las inclusiones fluidas. Los criterios que se utilizan normalmente para ello se basan en la composición, origen y/o proporción relativa de las fases presentes (Ermakow, 1950 y 1969; Roedder, 1962, 1963, 1972, 1976, 1979a y b, 1981, 1984; Poty, 1969; Touret, 1977). Actualmente se emplea indistintamente cualquiera de estos criterios, pues resulta difícil y a veces imposible tener toda la información necesaria para encuadrar las inclusiones dentro de los tipos establecidos.

El criterio más utilizado se basa en el origen. Las inclusiones fluidas pertenecen rara vez a una sola generación y por ello, las soluciones pueden mostrar grandes diferencias de composición entre el fluido primario inicial y el final secundario.

Roedder (1976, 1981, 1984) establece ciertos parámetros geométricos y morfológicos para distinguir la cronología de las inclusiones, aunque ninguno de ellos es definitivo. A partir de observaciones microscópicas se pueden distinguir tres tipos genéticos de inclusiones: *primarias*, *secundarias* y *pseudosecundarias*.

a) Inclusiones primarias.

Cualquier proceso que interfiera con la formación de un cristal perfecto puede causar el atrapamiento de inclusiones primarias. Cuando los cristales crecen en un medio fluido de naturaleza homogénea, se forman irregularidades de crecimiento capaces de atrapar pequeñas porciones del fluido. El sellado de tales irregularidades da lugar a la formación de las inclusiones fluidas primarias, las cuales se localizan en el avance de las caras, aristas y vértices del cristal. Estas inclusiones son las más representativas de las condiciones termodinámicas presentes en el momento del atrapamiento. Al ser accidentes en el proceso de crecimiento, se distribuyen al azar.

Roedder (1979a y b, 1981, 1984) define los mecanismos más comunes de captura de fluidos que se pueden presentar durante el crecimiento cristalino (ver figura 3.2) y resalta, sin embargo, que se desconoce el o los mecanismos involucrados en la formación de varias inclusiones primarias.

El crecimiento rápido de un mineral puede dar lugar a la formación de un cristal con bordes esqueléticos o dendríticos; si a este episodio sucede otro de crecimiento más lento, pueden quedar atrapadas en el cristal inclusiones de tamaño variado (ver figura 3.2a). La disolución parcial de un mineral preexistente produce numerosas entrantes en la superficie cristalina. Cuando continúa el crecimiento, se pueden formar inclusiones grandes o bandas de inclusiones pequeñas, en las irregularidades de la superficie (ver figura 3.2b). Las capas sucesivas que forman el cristal no son estrictamente planas aunque el flujo de fluido sea uniforme, normalmente se fijan sobre ellas gérmenes de tamaño diferente que forma, en la superficie, vacíos y cavidades donde puede quedar aprisionado el fluido que rodea al cristal (ver figura 3.2c).

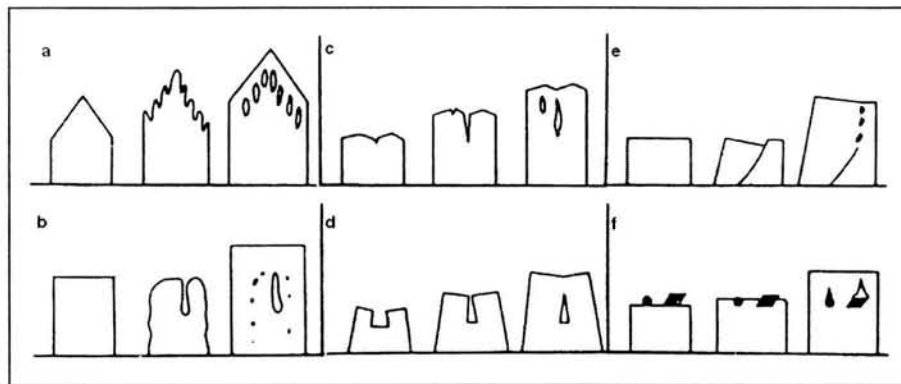


Figura 3.2. Mecanismos de captura de inclusiones fluidas primarias. (a) El crecimiento rápido dendrítico es cubierto por un crecimiento sólido. (b) La disolución parcial de un cristal preexistente forma una entrante y una superficie curva, ambas provocan captura de inclusiones durante el crecimiento renovado. (c) Las inclusiones son capturadas entre espirales de crecimiento individuales y a veces en el centro de ellas. (d) El crecimiento subparalelo de cristales provoca captura de inclusiones. (e) Una fractura en la superficie de un cristal en crecimiento provoca desarrollo imperfecto y captura de inclusiones. (f) Cualquier objeto sólido en la superficie de un cristal en crecimiento, puede ser englobado como inclusión sólida y puede también entramparse algo de fluido con él.

El crecimiento subparalelo de cristales atrapa inclusiones (ver figura 3.2d). Una fractura en la superficie de un cristal en crecimiento, es una imperfección que puede resultar en un subsiguiente desarrollo irregular y en la formación de inclusiones dentro del crecimiento imperfecto por encima de la fractura (ver figura 3.2e). Cuando algún objeto sólido se fija a la superficie de un cristal en vías de crecimiento, puede quedar englobado como inclusión sólida y capturar al mismo tiempo alguna inclusión fluida (ver figura 2f).

b) Inclusiones secundarias.

Todas las inclusiones primarias están rodeadas por el mineral anfitrión que estaba en formación al mismo tiempo en que la inclusión fue capturada. Las inclusiones secundarias son aquellas que se forman por cualquier proceso posterior a la cristalización de la mayor parte del mineral encajonante. Así

pues, si un cristal se fractura en presencia de un fluido en el que tiene una solubilidad finita, el fluido penetra en la fractura y comienza una disolución y recristalización del mineral encajonante, reduce la superficie y causa el atrapamiento de un conjunto de nuevas inclusiones secundarias por un proceso llamado de estrangulamiento ó "necking down" como se muestra en la figura 3.3. Aunque el cristal que rodea a estas inclusiones se formó al mismo tiempo que la captura del fluido, la mayoría del cristal encajonante no, por lo que el significado del término "inclusión secundaria" es aparente.

Wilking y Barkas (1978) han subdividido las inclusiones secundarias en dos tipos, las que se crean por deformación frágil (cicatrización de fracturas) y las que resultan de una deformación dúctil. Wilking propuso el término inclusiones de exsolución para aquellas que se forman por una migración de fluidos durante los procesos de deformación dúctil. Los nuevos fluidos pueden venir de fuera del cristal o bien proceder de una liberación del fluido original. Estas imperfecciones normalmente no están distribuidas al azar.

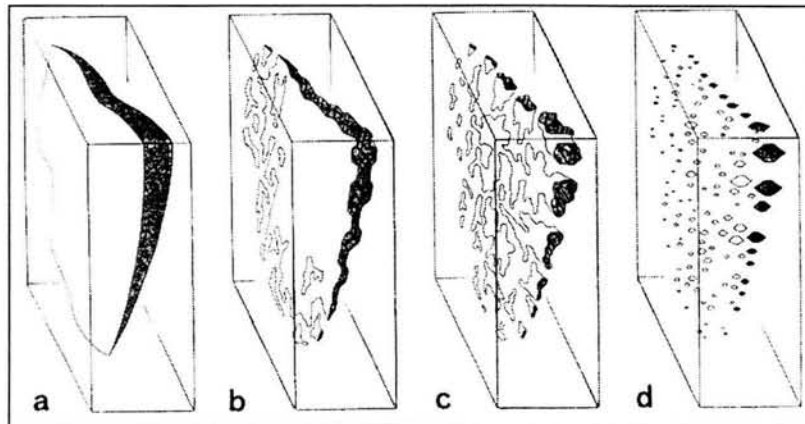


Figura 3.3. Cicatrización de una fractura en un cristal de cuarzo que da lugar a la formación de inclusiones secundarias. Si este proceso ocurre al tiempo que desciende la temperatura, las inclusiones individuales pueden tener relaciones gas/líquido variables (Roedder, 1984).

El estudio de las inclusiones fluidas de diversas fracturas, ayuda a determinar y comparar los diferentes fluidos que han interactuado con una roca, así como la cronología de los mismos.

c) *Inclusiones pseudosecundarias.*

Si un cristal se fractura durante su crecimiento, los fluidos nutrientes que podrían quedar atrapados como inclusiones primarias en las orillas del cristal, entran dentro de la fractura y quedan atrapados en el interior del cristal. Debido a que estas inclusiones parecen secundarias pero se forman durante el crecimiento del mineral anfitrión, se denominan inclusiones pseudosecundarias y representan un traslape entre las inclusiones primarias y secundarias. Fueron reconocidas primero por Ermakov (1950) quien las nombró primario-secundarias. Para poder definir exactamente estas inclusiones, es necesario que estén bien delimitadas las fracturas dentro del cristal (figura 3.4). Las inclusiones primarias y pseudosecundarias reflejan el fluido presente durante el crecimiento del cristal, mientras que las

inclusiones secundarias corresponden a soluciones posteriores posiblemente no relacionadas con los fluidos responsables del crecimiento cristalino.

Las características que permiten distinguir las inclusiones primarias de las secundarias son muy ambiguas. En general, las inclusiones primarias aparecen aisladas o se desarrollan a favor de los planos cristalográficos, mientras que las secundarias se disponen a lo largo de fracturas recrystalizadas. En un cristal idiomorfo, las inclusiones primarias se encuentran aisladas, con formas características, y dispuestas según las superficies de crecimiento del mineral encajonante. Las inclusiones pseudosecundarias aparecen diferentemente orientadas, pero cronológicamente se encuentran todas dentro de las zonas de crecimiento del cristal. Las inclusiones secundarias atraviesan el cristal con orientaciones irregulares. (figura 3.5A).

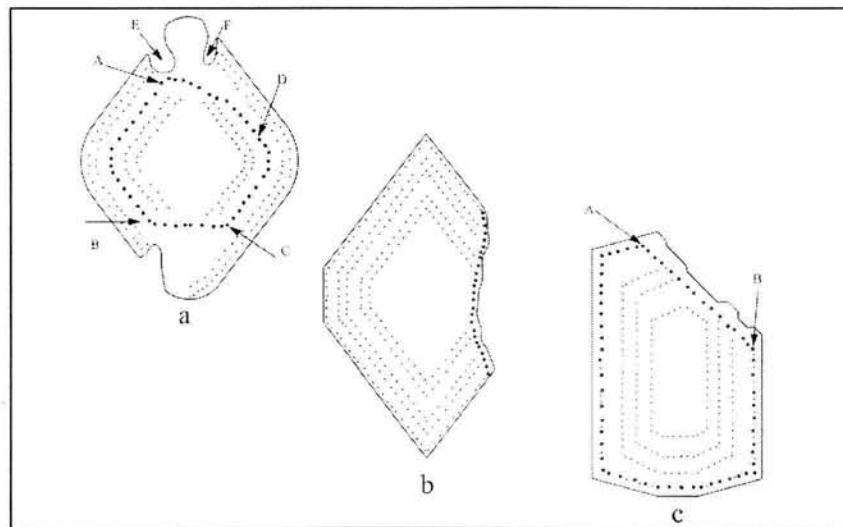


Figura 3.4. Inclusiones pseudosecundarias (Ermakov, 1950): a) Confinadas a la superficie de soldadura de un cristal (sectores AD y BC). O bien singenéticas, con inclusiones primarias regeneradas (sectores AB y CD) restringidas en este último caso o superficies débilmente atacadas. E y F espacios primarios, asociados con corrosiones globulares múltiples. b) Confinadas a superficies de corrosión planas. c) Asociadas con superficies de corrosión debidas a la exfoliación.

El problema se complica en los minerales que constituyen las rocas masivas pues los planos de crecimiento nunca son visibles y la cronología se define con respecto al borde de granos. Las inclusiones primarias aparecen o bien aisladas dentro de los granos, con formas características y de gran tamaño o en el borde de los granos. Las inclusiones secundarias atraviesan los bordes de grano según fracturas cicatrizadas o recrystalizadas, son mucho más abundantes y tienen menor tamaño. También se pueden disponer según los planos de exfoliación y mostrar formas muy irregulares (figura 3.5B).

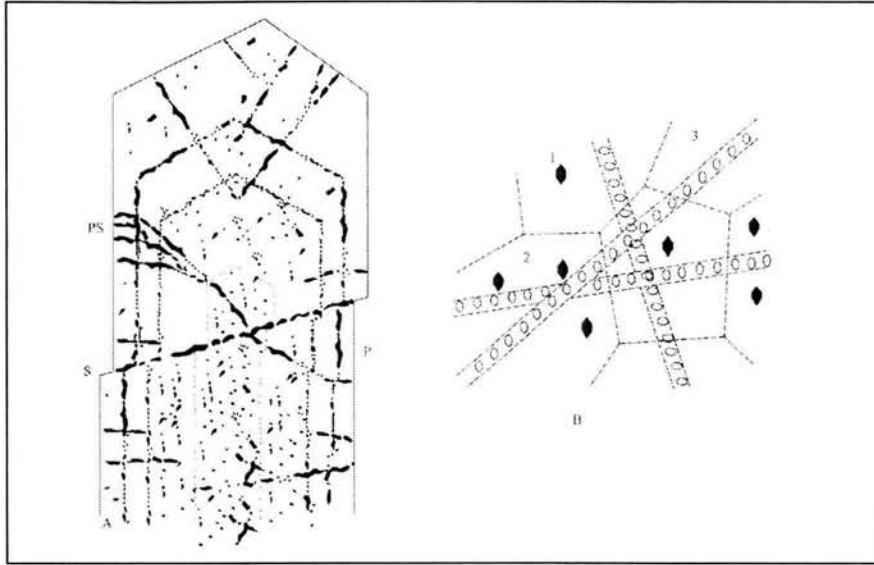


Figura 3.5. Inclusiones primarias y secundarias: A) En cristales idiomorfos: p = primaria; s = secundaria; ps = pseudosecondaria (Eadington y Wilkins, 1980). B) En rocas masivas: 1) Inclusiones aisladas en granos. 2) Inclusiones a lo largo del borde del grano. 3) Líneas de inclusiones a lo largo de fracturas cicatrizadas (Touret, 1977).

3.3 Método de estudio.

Para caracterizar la salmuera atrapada en las inclusiones fluidas se usa la técnica de *microtermometría*, la cual consiste en la medida de las temperaturas a las que se producen cambios de fase en las inclusiones cuando éstas se someten a un progresivo aumento o decremento de la temperatura a partir de la temperatura ambiente. El análisis se realiza con la ayuda de un microscopio petrográfico de luz transmitida sobre el cual se coloca una *platina térmica* que permite el calentamiento de especímenes hasta +600°C y el enfriamiento hasta -200°C. Dicha platina está conectada a una consola de medida y regulación electrónica en la que las variaciones de temperatura son controladas automática o manualmente. La disposición de estos equipos para el estudio microtermométrico puede observarse en la figura 3.6.

En el interior de la platina térmica existe un sensor de platino conectado al regulador que mide instantánea y continuamente la temperatura de la muestra. Éste aparece en un tablero digital de cuatro dígitos con una resolución de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. La platina dispone de dos componentes ópticos importantes: el filtro de rayos infrarrojos y las dos lentes condensadoras. El primero evita el calentamiento que la fuente luminosa puede producir sobre la muestra, mientras que las lentes mejoran la visión al aumentar el contraste entre las inclusiones y el mineral que las alberga. La figura 3.7 muestra una sección esquematizada de la platina térmica.



Figura 3.6. Equipo microtermométrico con platina refrigeradora-calentadora Chaixmecca

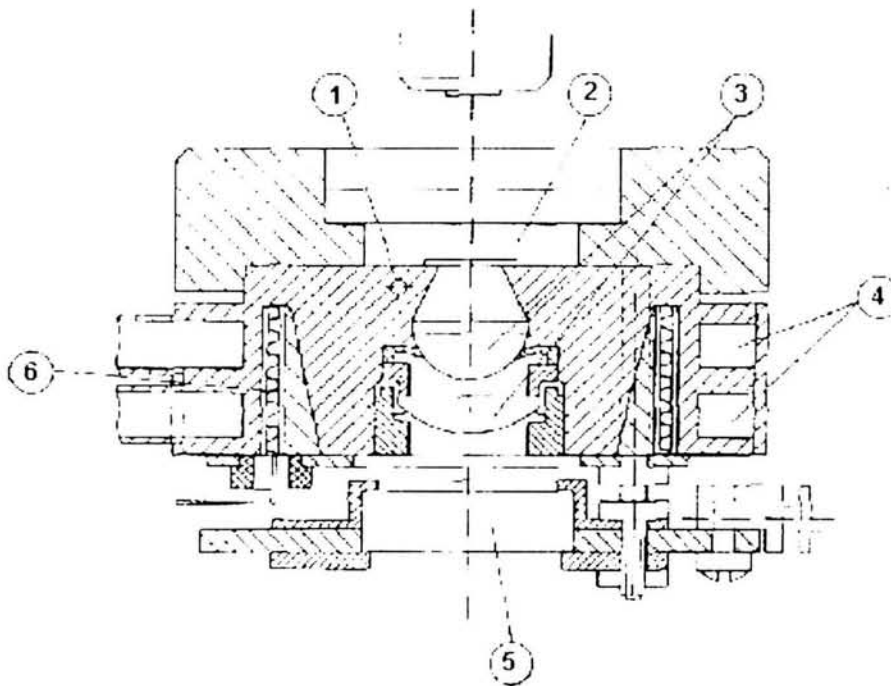


Figura 3.7. Corte esquemático de la platina calentadora-refrigeradora Chaixmecca (Poty et al., 1976): 1) Sonda de resistencia de platino. 2) Cámara en la que se deposita la muestra. 3) Condensadores ópticos. 4) Dispositivos para la circulación de nitrógeno líquido. 5) Filtro de rayos infrarrojos. 6) Resistencias eléctricas para producir el calentamiento.

El calentamiento (+25 a +600°C) se realiza por medio de una resistencia eléctrica (18 v / 8.5 A) incorporada a la platina, la temperatura se controla con un reóstato (Variac) situado en la consola (ver figura 6). La muestra está aislada de la atmósfera por una cubierta metálica y una lente de sílice pulida, los cuales cierran una cámara con gradientes verticales y horizontales mínimos. Para que el objetivo no se caliente con el calor desprendido de la cámara, se le rodea con un serpentín de refrigeración por el que pasa una corriente de agua. Es necesario un calentamiento lento para que no se produzca un equilibrio metaestable en el interior de las inclusiones.

El enfriamiento se provoca por una circulación de nitrógeno gaseoso proveniente de un recipiente lleno de nitrógeno líquido (- 196 °C), en el cual se introduce una resistencia eléctrica controlada por un autotransformador de regulación continua. Por este método se consigue alcanzar temperaturas próximas a - 150°C, con un gran consumo de nitrógeno líquido. La muestra y el objetivo están aislados de la atmósfera por la cubierta metálica y un tubo de plástico que enlaza el objetivo con la platina. Para lograr un cierre hermético se coloca un aislante de plástico alrededor del objetivo, y para evitar la condensación de agua sobre la preparación, se ponen varios granos de gel de sílice a su alrededor.

El primer paso consiste en reconocer con ayuda del microscopio petrográfico, el carácter primario, pseudosecundario o secundario de las inclusiones, pues únicamente las primarias son las que se utilizan en el estudio, al ser las más representativas de los fluidos mineralizantes. Posteriormente se hace una descripción detallada de las mismas, lo que incluye su forma, tamaño y fases presentes. También se debe de tomar en cuenta la posible existencia de fenómenos perturbadores como: estrangulamiento, escape y relleno de fluido (leakage), metaestabilidad, agrandamiento (stretching) y decrepitación, que den idea de procesos post-atrapamiento. Una vez seleccionadas las inclusiones a estudiar, se coloca la muestra en la platina térmica y se procede a efectuar las mediciones microtermométricas. Mediante la disminución progresiva de la temperatura (hasta -200°C) se provoca la solidificación de las fases líquidas, con el objeto de observar, mientras la temperatura regresa por sí misma a la temperatura ambiente, la fusión del último cristal de hielo formado dentro de la inclusión y registrar la Temperatura de Fusión (Tf) del fluido atrapado, la cual está en función de su salinidad y permite el cálculo del porcentaje de sales disueltas en la fase acuosa.

Al aumentar la temperatura (hasta 650°C) se logra la homogenización en una sola fase (líquida o gaseosa) de las diferentes fases presentes en la inclusión, con el objeto de registrar la Temperatura de homogenización (Th), que representa la temperatura mínima a la cual estaban los fluidos que formaron al cristal estudiado. Los procesos de enfriamiento y calentamiento de las muestras se realizan a una velocidad lenta (aproximadamente 1°C por minuto) a fin de permitir el equilibrio de las fases y observar los fenómenos de fusión y homogenización.

Las temperaturas de fusión dan valores indicativos sobre la salinidad, mientras que las temperaturas de homogeneización se consideran temperaturas de formación de las inclusiones siempre que la presión durante su captura no haya excedido la presión de vapor de equilibrio de la solución. En el caso contrario será necesario introducir correcciones de temperatura debidas a la presión.

CAPÍTULO IV

LOS YACIMIENTOS TIPO MISSISSIPPI VALLEY

4.1 Definición

Inicialmente, el término "Mississippi Valley Type" (MVT), se utilizó en referencia al conjunto de depósitos de Zn-Pb localizados en la cuenca del río Mississippi, en Estados Unidos. Sin embargo, hoy constituye una tipología en la que pueden ubicarse yacimientos en todo el mundo de Zn-Pb-F y otras sustancias, ya que se forman por los mismos procesos básicos.

Los depósitos tipo MVT, junto con los SEDEX y VMS, constituían el 65% de las reservas mundiales de zinc y el 77% de las de plomo a finales de los años 80. Su importancia económica ha despertado el interés por conocer los procesos que forman a estos yacimientos. Aún así, aspectos básicos que tienen que ver con el origen de estos depósitos son todavía controversiales, como los mecanismos de flujo de los fluidos mineralizantes, el ambiente tectónico al que responden y los procesos de precipitación.

Los yacimientos que son normalmente identificados como tipo Mississippi Valley, son epigenéticos y normalmente estratoligados, formados por soluciones hidrotermales de baja temperatura y presión, con o sin presencia de hidrocarburos (Tritlla et al., 2005).

La controversia se debe a que no todas las características se cumplen para todos los depósitos. Si se toma en cuenta la paragénesis mineral y la clase de soluciones que dan origen a estos yacimientos, surgen varios sub-tipos además de los clásicamente referidos a esta tipología. Existen por ejemplo, yacimientos estratoligados tanto en rocas carbonatadas como en siliciclásticas; así como yacimientos de Pb-Zn-Ag-Ba-F en fracturas. Existen diferencias mineralógicas en las menas metálicas, entre los depósitos estratoligados, que se deben probablemente a la variación química que ocurre en los fluidos mineralizantes, cuando estos interactúan con acuíferos contenidos en carbonatos o siliciclastos (Sverjensky, 1984). Los yacimientos filonianos de baja temperatura, constituyen también otro grupo, debido a que muy probablemente se formaron por mecanismos de depósito similares a los estratoligados, a partir de soluciones muy parecidas en cuanto a su origen, temperatura y salinidad, solo que el tipo de porosidad que aloja la mineralización es distinta.

4.2 MVT clásico.

Los yacimientos llamados "carbonate hosted" son los clásicamente conocidos como MVT y se refieren específicamente a depósitos de Zn-Pb-Cu (Beatty et al., 1990). Sin embargo, pueden incluirse aquí depósitos de otros metales (Tritlla y Canals, 1997; Tritlla et al., 2004). Los distritos más importantes históricamente en donde ocurren estos depósitos, son el de Tri-State, entre los estados de Missouri y Oklahoma, los de Wisconsin e Illinois y los de Tennessee.

Texturalmente, la presencia de dolomita en "silla de montar" ("saddle dolomite", Radke y Mathis, 1980) aporta mucha información acerca de las condiciones de precipitación, ya que se forma bajo condiciones específicas de temperatura ($>60^{\circ}\text{C}$) a partir de salmueras y es un producto típico de la reducción termoquímica del sulfato (TSR, que puede ser provocada por la actividad bacteriogénica).

Otro aspecto textural asociado a los yacimientos MVT, es la ocurrencia de "ritmitas" (Diagenetic Crystallization Rhythmites, DCR), conocidas también como texturas "zebra". La ritmicidad ocurre, según Fontboté (1993), por la presencia de diferentes generaciones de carbonatos que corresponden a bandas alternadas claras y oscuras. Las bandas oscuras, en donde el reemplazamiento de la fábrica sedimentaria original, no ha sido completo, están compuestas por un agregado de grano fino-medio de dolomita con o sin esfalerita y con pirita subordinada. Las bandas claras donde el reemplazamiento ha sido total, corresponden a bandas de cristales de dolomita o esfalerita. Dicha textura rítmica puede presentarse también en minerales como barita y fluorita, ankerita y siderita, magnesita dolomita, pirita y esfalerita. Así como también celestita, yeso, apatita, hematita, talco, cinabrio, tetraedrita, calcopirita, bornita, estibinita, arsenopirita y, más raramente, scheelita y bismutinita. En la tabla 4.1, se enumeran las características principales que presentan los yacimientos MVT.

4.3 Geoquímica de los fluidos mineralizantes.

Las inclusiones fluidas son normalmente abundantes en los minerales que forman estos depósitos, y se han estudiado en calcita, dolomita, fluorita, barita, cuarzo, y esfalerita. Dichas inclusiones por lo general son muy simples, generalmente bifásicas, con una fase líquida y otra pequeña de vapor que ocupa $<10\%$ del volumen de la inclusión, a veces acompañadas por inclusiones monofásicas acuosas o de petróleo. La primera fusión claramente observable, suele aparecer entre los -50 a los -55°C , correspondiente con el punto eutéctico estable del sistema $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$. La última fase en fundir puede ser hielo o hidrohalita, lo que depende de la salinidad total de la inclusión. La medición precisa de la temperatura de fusión de ambos sólidos (hielo e hidrohalita) permite estimar la relación $\text{NaCl} / \text{CaCl}_2$. Las temperaturas de homogenización son generalmente menores a 150°C , aunque existen excepciones (Tritlla y Cardellach, 1997). Las salinidades son a menudo mayores al 15 % en peso eq. NaCl y la presencia de materia orgánica en forma de inclusiones de hidrocarburos y/o bitumen es común (González-Partida et al., 2003; Tritlla et al., 2004).

1	Suelen presentarse en series carbonatadas de plataforma, de espesor variable
2	Son mineralizaciones epigenéticas de sulfuros de zinc y plomo (esfalerita y galena), acompañados de sulfuros de hierro (pirita y marcasita) y carbonatos (calcita y dolomita). Pueden también aparecer barita, fluorita, calcopirita y cuarzo, que pueden llegar a ser localmente abundantes o, en algunos casos, llegar a constituir la mayor parte de la mineralización. La relación $Zn/(Zn+Pb)$ suele estar comprendida entre 0.6 y 1.0 y casi siempre se cumple que $Zn > Pb \gg Cu$.
3	En muchas distritos, estos depósitos están acompañados de hidrocarburos, a menudo bajo la forma de bitumen o bien en inclusiones fluidas de hidrocarburos líquidos y sólidos atrapados en los minerales que constituyen el depósito.
4	La morfología de los depósitos puede ser muy variada y consiste en mantos de reemplazamiento, masivos a bandeados; relleno de cavidades, a veces de origen kárstico (karst hidrotermal); cementos de brechas hidráulicas o de colapso; cementos que ocupan antiguos biostromas, a menudo de rudistas o coralinos; relleno de fracturas o filones; etc. Estos depósitos suelen estar limitados a un solo nivel estratigráfico, generalmente dolomitizado, aunque esto no siempre se cumple.
5	Los distritos suelen estar formados por un número elevado de depósitos de pequeño tonelaje ($< 2 \cdot 10^6$ Mt), con leyes máximas alrededor del 10% de Zn+Pb. La distribución de estos yacimientos suele estar controlada por elementos estratigráficos (límites litológicos, cambios de facies, presencia de karst), estructurales (fracturas, cabalgamientos, brechas tectónicas, etc) o la combinación de ambos; se localizan siempre en unos niveles determinados, de ahí su carácter estratoligado.
6	Estos yacimientos suelen aparecer encajonados en series estratigráficas carbonatadas, generalmente dolomitizadas.
7	Se forman a poca profundidad (generalmente inferior a 1500 m), a menudo en altos estructurales.
8	Genéticamente, no están asociados a rocas ígneas.
9	Están asociados en la mayoría de los casos a regímenes tectónicos tanto compresionales (EU) como extensionales (algunos depósitos europeos).
10	No aparecen exclusivamente en periodos geológicos concretos, sino que se conocen desde el Proterozoico (Canadá, Sudáfrica) hasta tiempos recientes.
11	Estos depósitos se han formado a partir de soluciones de cuenca similares a las aguas de formación petroleras, con temperaturas determinadas mediante inclusiones fluidas en cuarzo, esfalerita, dolomita, barita, calcita y fluorita, que se sitúan entre 80 y 200°C y salinidades de hasta el 30% en peso en NaCl y CaCl ₂ esencialmente. El mecanismo más viable para el transporte de zinc y plomo es mediante complejos clorurados; el flúor se puede transportar mediante complejos de Mg y Ca (Spirakis, 1988; Tritlla et al., 2004). A menudo, los fluidos acuosos están acompañados por metano, hidrocarburos líquidos y bitumen.

Tabla 4.1. Características de los yacimientos tipo Mississippi Valley. (Tritlla et al, 2005).

La fase gaseosa de las inclusiones fluidas, suele contener CO₂ y CH₄ en concentraciones variables, de hasta algunas unidades de % molar (Roedder, 1984, González-Partida et al., 2003). En la fase líquida, los cationes presentes en orden de abundancia son: Na, Ca >> K, Mg, Fe y B, característicamente con una alta relación Na/K de alrededor de 20 % en peso.

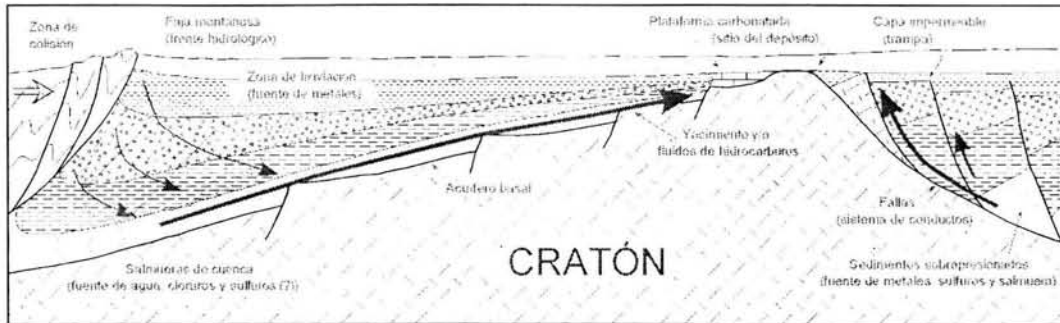
Debido a la gran similitud que guardan los fluidos atrapados en inclusiones fluidas en yacimientos tipo MVT con la composición de salmueras petroleras, como la alta salinidad, alta densidad y la riqueza en CaCl₂, diversos autores han concluido que dichos fluidos mineralizantes son verdaderas salmueras de cuenca (Sverjensky, 1984; Roedder, 1984; Hanor, 2004; Tritlla y Cardellach, 1997).

4.4 Modelos genéticos.

Existen cuatro modelos que explican tanto los mecanismos de transporte de los metales por las soluciones mineralizantes, como los mecanismos de depósito de los yacimientos.

1. Uno de los más aceptados es el que supone un transporte por separado de los metales y el sulfato, en dos fluidos diferentes. La mineralización ocurre en donde ambos fluidos se mezclan (Beales, 1975).
2. En este modelo el sulfato y los metales son transportados por la misma solución y la precipitación se da por la reducción del sulfato en el momento en que materia orgánica o cualquier otro agente reductor, interactúa con la solución mineralizante (Barton, 1967).
3. Este modelo propone que los metales y el sulfato son transportados en estado reducido en una misma solución con un pH bajo, de tal modo que la precipitación ocurre por un incremento en el pH, por una dilución del fluido mineralizante o por un enfriamiento del mismo (Anderson, 1983).
4. El cuarto modelo propone que los metales son transportados mediante complejos orgánicos (Barnes, 1983) en salmueras neutras o alcalinas y que la precipitación es consecuencia de una disminución del pH o de una oxidación de la solución.

El modelo más aceptado para explicar el origen de la solución mineralizante y los mecanismos de su movilización, es el que involucra aguas meteóricas que, después de infiltrarse al subsuelo, evolucionan, constituyendo soluciones mineralizantes. Su flujo sería provocado esencialmente por variaciones en los niveles piezométricos de la cuenca (Garven, 1985) así como también por cambios en la densidad debidos al calentamiento de los fluidos como consecuencia de un gradiente geotérmico anómalo. Otros autores proponen la compactación de la cuenca como un mecanismo que daría lugar a un flujo continuo de la solución mineralizante. Para explicar la conservación de la temperatura de la solución durante centenares de kilómetros, Sharp (1978) y Cathels & Smith (1983) proponen un flujo episódico de la solución hacia la roca carbonatada, como consecuencia de una sobrepresión. En la figura 4.1 se ilustra el modo en que circulan los fluidos mineralizantes que forman los yacimientos tipo MVT.



Sistema mineral MVT (modificado de Sverjensky, 1984)

Figura 4.1 Sistema hidrotermal MVT. Se ilustra el flujo de los fluidos mineralizantes, así como la zonas de lixiviación, que son la fuente de los metales. También se nota la relación con el flujo de hidrocarburos. Se denotan las fallas como conductos del flujo mineralizante y la presencia de un alto estructural, como lo es una plataforma carbonatada, como sitio donde ocurre el depósito de las menas.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

Se estudiaron inclusiones fluidas primarias bifásicas en cristales de celestita y calcita provenientes de diferentes puntos del yacimiento. La mayoría de las inclusiones son unifásicas y están compuestas por una fase líquida de salmuera, pero las que además tienen una fase de vapor, son las que se analizaron con microtermometría. También hay inclusiones decrepitadas y otras que han sufrido agrandamiento (stretching), por lo que sólo las temperaturas de homogenización menores se tomaron en cuenta en el análisis, al ser las que mejor representan el fluido original.

Se colectaron seis muestras de celestita y dos de calcita del cuerpo mineralizado de la mina El Venado. La localización de las muestras y su descripción, se observan en la figura 5.1 y en la tabla 5.1 respectivamente. Las muestras consisten en láminas doblemente pulidas de 60 μm de espesor. El equipo utilizado fue una platina térmica Chaixmecca. También se tienen datos de análisis de halógenos en muestras de la mina El Venado realizados anteriormente, aunque en muestras distintas a las usadas para microtermometría en el presente trabajo; dichos análisis fueron realizados en el Laboratorio de Geofluidos de la Escuela de Ciencias de la Tierra, en la Universidad de Leeds en Inglaterra y fueron facilitados por el Dr Jordi Tritlla i Cambra.

Cada muestra contiene numerosas inclusiones bifásicas para ser estudiadas. Las inclusiones fluidas en los cristales de celestita pueden verse en la figura 5.2.

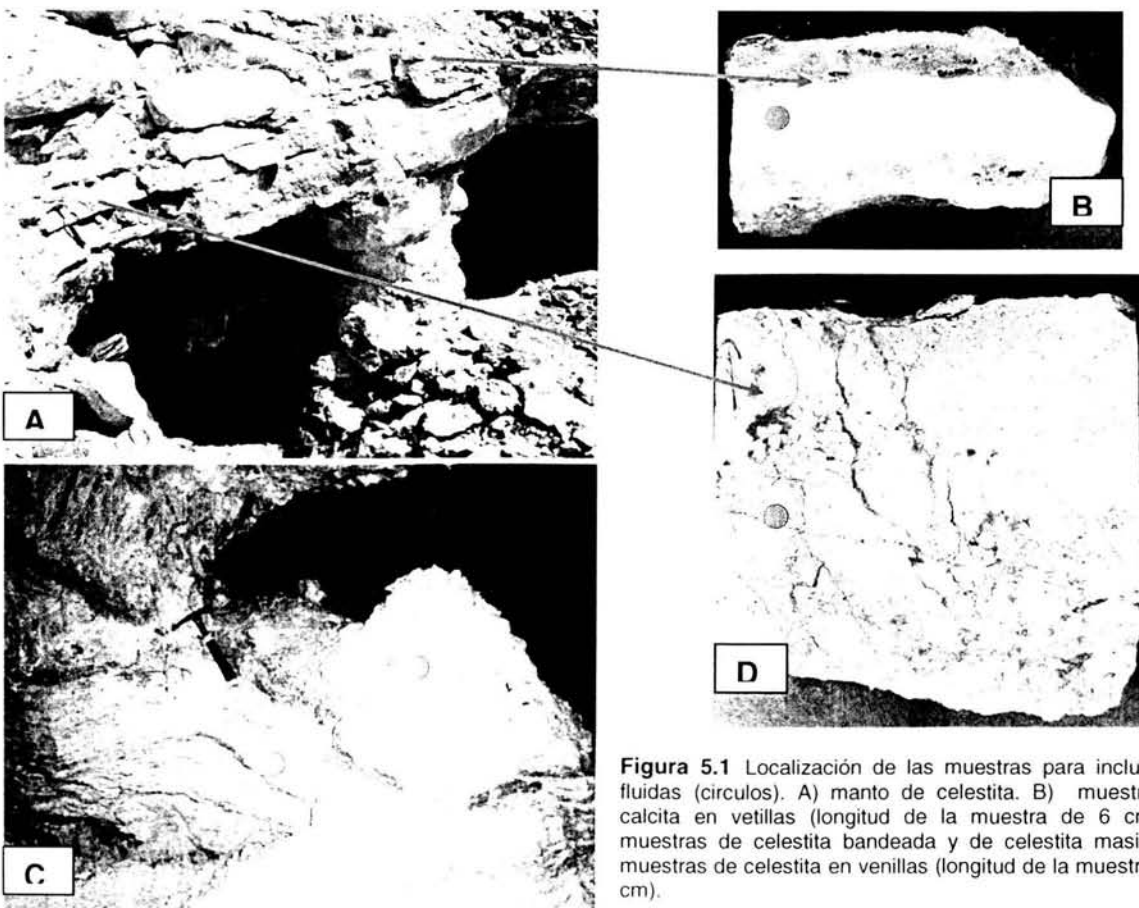


Figura 5.1 Localización de las muestras para inclusiones fluidas (círculos). A) manto de celestita. B) muestras de calcita en vetillas (longitud de la muestra de 6 cm). C) muestras de celestita bandeada y de celestita masiva. D) muestras de celestita en venillas (longitud de la muestra de 7 cm).

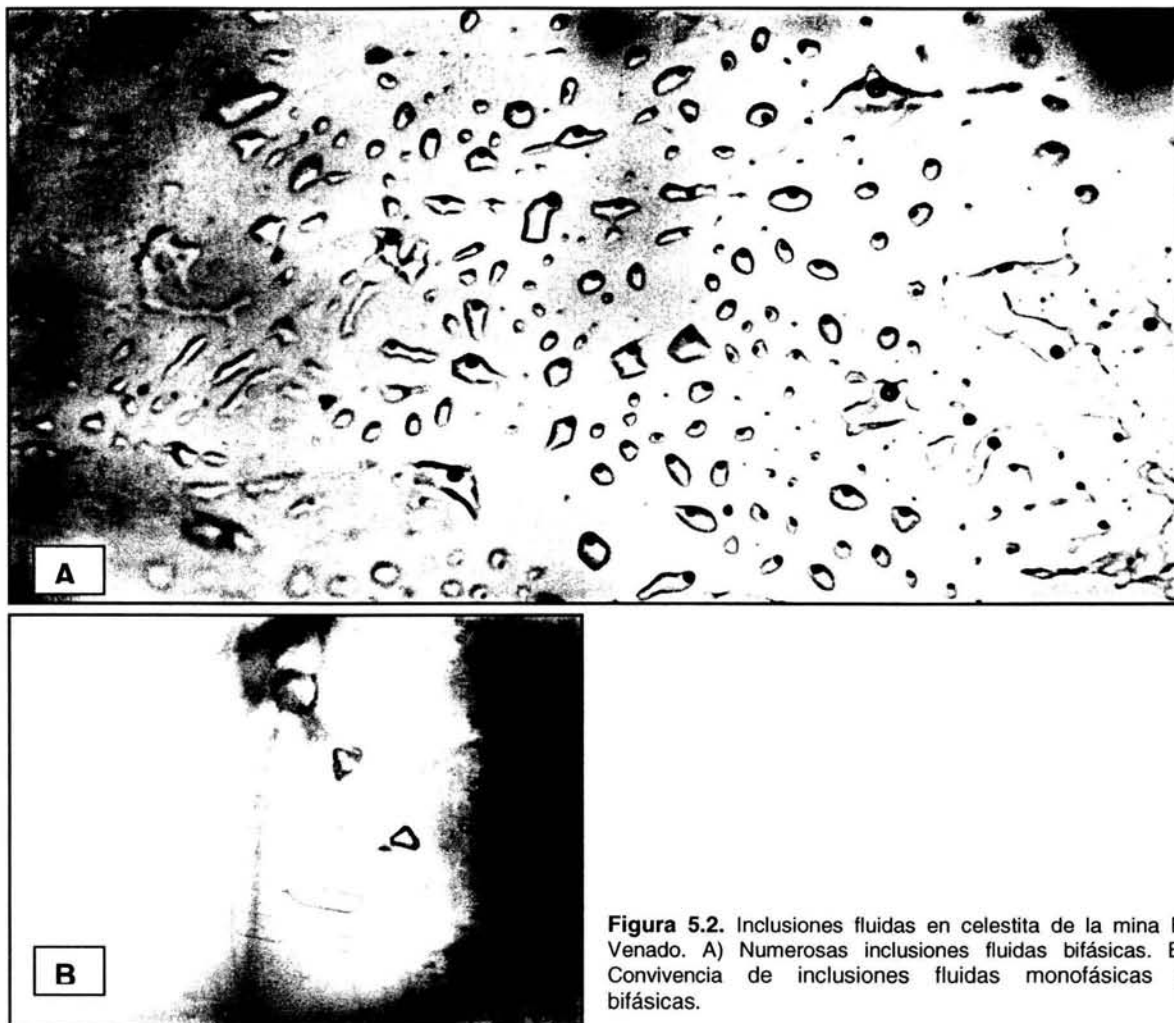


Figura 5.2. Inclusiones fluidas en celestita de la mina El Venado. A) Numerosas inclusiones fluidas bifásicas. B) Convivencia de inclusiones fluidas monofásicas y bifásicas.

Los resultados del análisis microtermométrico se presentan en la tabla 5.2, en donde puede verse el número de inclusiones analizadas por muestra, así como las salinidades calculadas para las temperaturas de fusión medidas. El sistema agua-NaCl es en el que se encuentra la salmuera atrapada en las inclusiones y es con base en éste, como se calcularon las salinidades.

El análisis de halógenos realizado en muestras de celestita de la mina El Venado se presenta en la tabla 5.3. Esta información es útil para tratar los datos en la gráfica de la figura 5.3, en donde también se muestran estudios de estos elementos para los depósitos de fluorita de La Encantada-Buenavista, Coahuila (González Partida, et al., 2003), así como estudios de halógenos para el agua marina y su evaporación.

Una buena forma de observar el carácter de los fluidos mineralizantes atrapados en las inclusiones fluidas, es el analizar las mediciones obtenidas a partir de la microtermometría en un gráfico Th vs. Tf (Th = temperatura de homogenización, Tf = temperatura de fusión). En la figura 5.4 se presenta dicho gráfico para las muestras analizadas en esta tesis, así como su comparación con los intervalos de temperaturas reportadas para yacimientos tipo Mississippi Valley según Roedder (1984).

MUESTRA	CLAVE	DESCRIPCIÓN
1	VEN-102	Mineralización bandeada ("ritmitas"), de celestita (ver figura 5.1 C)
2	VEN-103	Mineralización masiva de celestita (ver figura 5.1 C)
3	VEN-112	Celestita en vetillas en la caliza encajonante (ver figura 5.1 D)
4	VEN-113	Mineralización masiva de celestita en el fondo del socavón (ver figura 5.1 C)
5	VEN-114	Celestita en fractura, localizada a 50 m por encima del techo del socavón, similar a la muestra de la figura 5.1 D, pero el tamaño de la fractura es mayor (40 cm de espesor)
6	VEN-301	Calcita en vetillas en la caliza encajonante (ver figura 5.1 B)
7	VEN-301A	Calcita en vetillas en la caliza encajonante (ver figura 5.1 B)
8	VEN-302	Celestita en vetillas en la caliza encajonante, en el mismo sitio de VEN-301

Tabla 5.1 Descripción de las muestras colectadas para el análisis microtermométrico

Muestra	Intervalo de Th °C	Th promedio °C	n	Intervalo de Tf °C	Tf promedio °C	Salinidad wt% NaCl	Tipo de IF	Mineral
1 VEN-102	115.7 - 159.4	132.4	11	de -15.8 a -3.8	-8.1	11.8	Lw + V	SrSO ₄
2 VEN-103	147.8 - 198.3	170.1	3	de -9.8 a -9.5	-9.6	13.5	Lw + V	SrSO ₄
3 VEN-112	81 - 112	92.5	16	de -12.6 a -1.4	-7.8	11.5	Lw + V	SrSO ₄
4 VEN-113	115.4 - 195.2	163.8	13	de -10.8 a -1.3	-7.2	10.7	Lw + V	SrSO ₄
5 VEN-114	98.4 - 153.5	119.8	3	de -13.3 a -6.7	-9.9	13.8	Lw + V	SrSO ₄
6 VEN-301	79.5 - 94.8	86.6	3	de -10.9 a -6.4	-8.7	12.5	Lw + V	CaCO ₃
7 VEN-301A	70 - 155.2	101	24	de -11.5 a -2	-7.8	11.5	Lw + V	CaCO ₃
8 VEN-302	80.4 - 179.4	100.5	9	de -9.5 a -5.6	-7.6	11.2	Lw + V	SrSO ₄

Tabla 5.2 Resultados obtenidos a partir del estudio microtermométrico de un total de 82 inclusiones fluidas contenidas en ocho muestras, seis de celestita y dos de calcita; colectadas del yacimiento de celestita de la mina El Venado, en la sierra de Los Alamos, Coahuila.

	Cl / Br molar	Na / Br molar
MO El Venado	202	124
El Venado	351	228

Tabla 5.3 Resultados del análisis de halógenos en las inclusiones fluidas de la celestita de la mina El Venado. Los datos se presentan en relaciones molares. MO = Materia orgánica, proveniente de la zona de mineralización rítmica. (Geofluids Laboratory, School of Earth Sciences, The University of Leeds, UK)

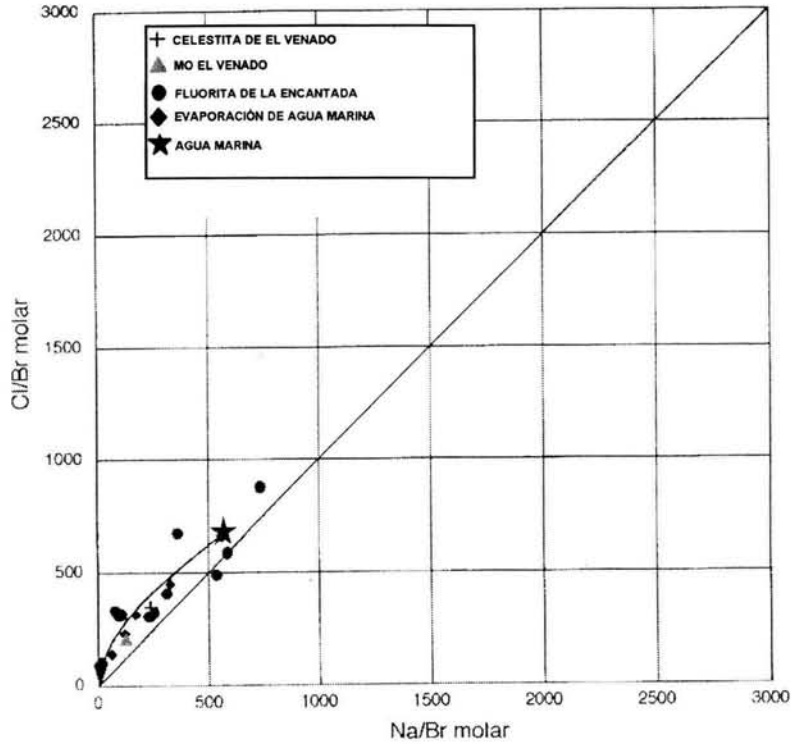


Figura 5.3 Relaciones de Na/Br vs. Cl/Br de las inclusiones fluidas en la celestita de la mina El Venado y en la fluorita de La Encantada (González-Partida et al., 2003)

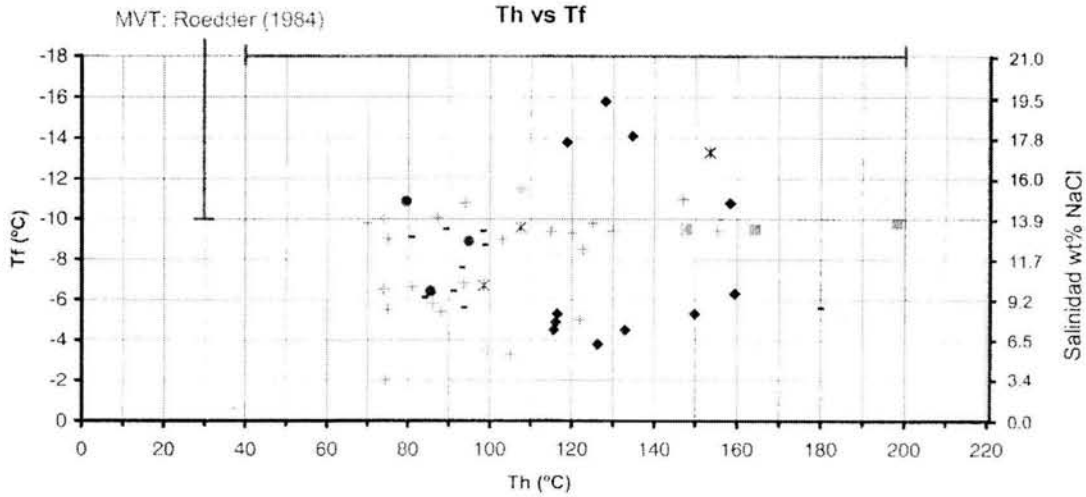


Figura 5.4 Diagrama Th vs. Tf de las inclusiones fluidas en la celestita de la mina El Venado. Se aprecia como los resultados obtenidos en este trabajo se encuentran dentro del intervalo de yacimientos MVT.

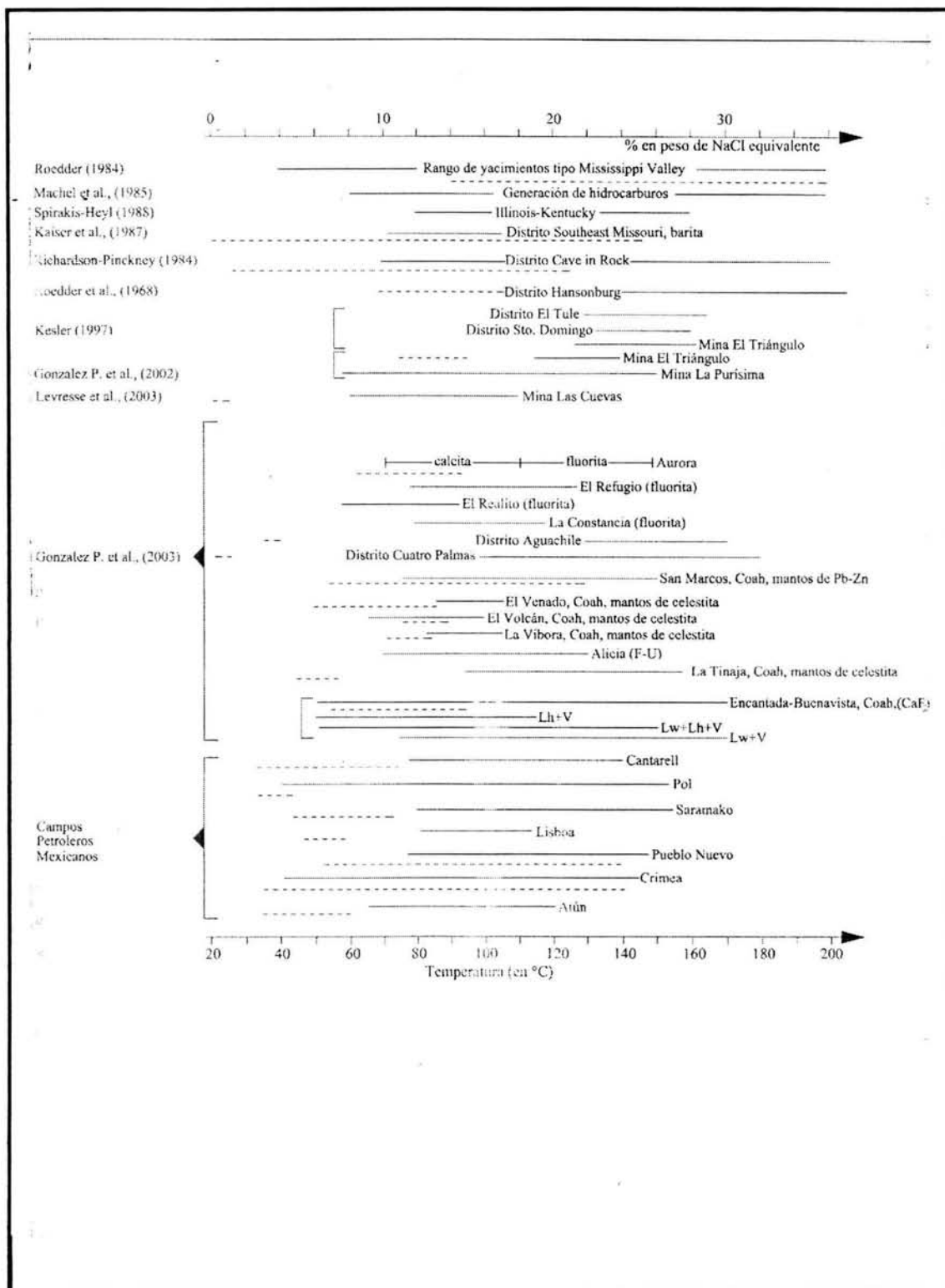


Figura 5.5 Variación de la temperatura y la salinidad entre el depósito de El Venado (esta tesis) con los depósitos MVT más importantes en México y Estados Unidos, así como con campos petroleros mexicanos. Línea negra = temperatura; línea punteada = salinidad; L_h = fase líquida de aceite; L_w = salmuera; V = vapor, (González-Partida et al., 2003).

La gráfica de la figura 5.4 muestra como los datos de temperaturas de homogenización obtenidos, se encuentran dentro del intervalo de temperaturas de los fluidos que forman los yacimientos tipo Mississippi Valley. De igual modo, puede verse que la salinidad obtenida en el presente estudio es ligeramente menor a la reportada para yacimientos tipo MVT, lo cual muy posiblemente indica la mezcla de salmueras de cuenca con acuíferos de la plataforma, que provoca una dilución de la salinidad inicial, aunque también los fluidos implicados en la formación de yacimientos tipo MVT tienen salinidades variables.

Al comparar los datos obtenidos en esta tesis con otros estudios de la región, con datos de inclusiones fluidas en núcleos de pozos petroleros mexicanos (González Partida, et al., 2003), así como con datos de inclusiones fluidas de yacimientos tipo MVT en todo el mundo (ver figura 5.5), puede apreciarse que existe una relación real entre la salmuera atrapada en las inclusiones fluidas de la celestita de El Venado, con los fluidos reportados para yacimientos MVT y con salmueras de cuencas petroleras.

En el capítulo siguiente, se discutirán los resultados presentados en este capítulo, teniendo en cuenta los aspectos importantes en la formación de yacimientos importantes de celestita. Lo anterior con el fin de tener una buena base que apoye las conclusiones de este trabajo.

CAPÍTULO VI

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

6.1 Discusión.

La celestita es un mineral diagenético común, aunque en poca proporción, en sedimentos carbonatados marinos. Se piensa que se forma a partir de la transformación del aragonito rico en estroncio o calcita biogénica, a calcita pobre en estroncio o dolomita. Sin embargo, los yacimientos importantes de celestita están compuestos por varias toneladas de este mineral, de tal modo que la precipitación de tales cantidades no pueden ser explicadas por dicho proceso (Hanor, 2004). Se ha mencionado que estos depósitos ocurren como reemplazamientos epigenéticos típicamente estratiformes o como relleno de cavidades en rocas carbonatadas de plataforma y en secuencias evaporíticas. El origen de estos yacimientos no ha sido explicado completamente y el trabajo realizado en esta tesis pretende aportar pruebas que señalen que yacimientos minerales de este tipo se forman por procesos similares a los que originan los yacimientos tipo Mississippi Valley.

El conocer la combinación de procesos geoquímicos, hidrogeológicos y diagenéticos, que provocan el fraccionamiento y concentración preferencial de grandes masas de celestita en la corteza terrestre, es un aspecto importante en el estudio de este tipo de depósitos. Existe evidencia de actividad hidrotermal asociada, de la que el Sr tiene usualmente una firma radiogénica (Scholle et al., 1990). Los depósitos de Rusia (Pérmico temprano), de México (Cretácico) y los de Trurquía (Eoceno) tienen barita asociada, aunque muchos otros no. Un factor clave en explicar la génesis de estos yacimientos es conocer por qué la celestita y no la barita, que es menos soluble, es la fase de reemplazamiento (Hanor, 2004).

Los fluidos implicados en la génesis de dichos yacimientos pueden tener diversos orígenes: a) fluidos hidrotermales oxidantes (con sulfato) de origen profundo; b) fluidos hidrotermales profundos que reaccionen con soluciones carbonatadas de la misma fuente; c) aguas connatas (atrapadas en los sedimentos) que debido a procesos diagenéticos (illitización de los feldespatos, p. e.) se enriquecen en bario o estroncio y posteriormente reemplazan formaciones de sulfatos pre-existentes; y d) soluciones sulfatadas superficiales (Arnold y Guillou, 1980; Butler, 1969; Kinsman, 1969; Scruton, 1953).

Como se mencionó anteriormente, la solubilidad de los sulfatos se incrementa con el incremento de la salinidad y decrece al disminuir la temperatura. Igualmente, se ha reportado la precipitación directa de sulfatos en las surgencias de fluidos hidrotermales en los fondos marinos (white smokers), debido a la interacción entre esta agua caliente y la salmuera marina (precipitación por mezcla). En el agua del mar, los sulfatos están presentes en altas concentraciones y pueden precipitar por calentamiento, ya que presentan una solubilidad inversa. Por último, si una solución rica en sulfatos llega a la ebullición, estos pueden precipitar al mismo tiempo que lo hacen otros minerales que tienen baja solubilidad.

La solubilidad del Sr aumenta con el incremento en la salinidad y con el aumento de sulfato disuelto; la concentración del Ba, sin embargo, está controlada, según Hanor (2004), por el equilibrio con la barita y es inversamente proporcional a la concentración de sulfato. Las salmueras de cuenca con las relaciones de Sr/Ba más altas, son las que formarían celestita en vez de barita y tienen altas salinidades y moderadamente altos niveles de sulfato. Las aguas precursoras de dichas salmueras pueden formarse por la evaporación de agua marina, en ambientes costeros (Hanor, 2004). Cuando estos fluidos (ver capítulo 4, p. 39, último párrafo) se re-infiltran a sedimentos subyacentes o adyacentes de forma lateral, pueden lixiviar cantidades importantes de Sr al intentar alcanzar el equilibrio químico con el sedimento que los aloja. Esto se debe a que estas aguas tienen la salinidad y la cantidad de sulfato ideal para lograr esto, y por estas mismas razones, los niveles de Ba se mantienen bajos. Todo lo cual constituye una alteración diagenética en estos fluidos. Cuando dicha salmuera migra y es descargada en niveles que contienen sulfatos de calcio y/o aguas ricas en sulfato, ocurre la precipitación de celestita por reemplazamiento. El flujo es promovido por el levantamiento o karstificación. El hecho de que la mezcla de fluidos favorece la precipitación de minerales se aborda en la sección 1.4.1 del capítulo 1 de esta tesis.

Müller y Puchelt (1961) han propuesto un origen singenético para estos depósitos, el cual se daría a partir de la precipitación de celestita por la evaporación de agua marina. Carlson (1987) y Scholle et al. (1990) proponen el origen por reemplazamiento epigenético de carbonatos y sulfatos de calcio por celestita.

Los problemas con la hipótesis singenética, es que existe evidencia de que la mayor parte del Sr es removido en etapas tardías de la evaporación de agua marina, durante la cristalización de la halita (ver tabla 1.4), así como las relaciones molares entre celestita y yeso (o anhidrita) en los depósitos estudiados, que son significativamente más altas que la relación Sr/Ca en el agua marina (Hanor, 2004). Esto implica que cantidades importantes de celestita no pueden acumularse por la simple evaporación de agua marina, sino que dicha evaporación es la precursora de fluidos que tendrían las características idóneas para que, si se infiltran al subsuelo, puedan disolver cantidades considerables de estroncio que posteriormente precipite en forma de celestita si ocurren las condiciones necesarias para ello.

El yacimiento de la mina El Venado

El intervalo de temperaturas de homogenización de las inclusiones fluidas en la celestita de la mina El Venado (estudiadas en este trabajo), se encuentra dentro del intervalo de temperaturas registradas para los yacimientos MVT en todo el mundo, así como de las temperaturas de inclusiones fluidas en núcleos de pozos petroleros (ver figuras 5.4 y 5.5). Lo que posiblemente indica la relación genética de estos fluidos con salmueras de cuencas sedimentarias presumiblemente jurásicas, ya que son las cuencas de Sabinas y Chihuahua las que se encuentran bordeando los altos estructurales de la plataforma de Coahuila y la de Burro-Picachos.

En cuanto al intervalo de temperaturas de fusión para las inclusiones, se tienen salinidades

variables que son, en general, ligeramente menores a las reportadas para yacimientos MVT. Lo cual muy posiblemente se debe a que la salmuera atrapada en las inclusiones sufrió algún grado de dilución al mezclarse con aguas alojadas en acuíferos carbonatados, aunque como se abordó en el capítulo 4, las salinidades para este tipo de yacimientos puede ser variada.

Por otra parte, la concentración de halógenos en las inclusiones fluidas de la celestita, concuerda con las que se presentan en el curso de la evaporación de agua marina (ver figura 5.3), lo que seguramente demuestra que se trata de salmueras de cuenca evolucionadas que han sufrido algún grado de evaporación.

Lo anterior es prueba de que los yacimientos en la provincia de mantos de celestita de Coahuila, pudieron haberse originado a partir de fluidos mineralizantes provenientes de cuencas sedimentarias, que al sufrir evaporación, "evolucionan" hacia aguas con la potencialidad de disolver cantidades significativas de estroncio. Dichas aguas, posteriormente constituirán los fluidos mineralizantes que pueden formar remplazamientos epigenéticos en los niveles evaporíticos de la Formación Acatita.

Si se observa también la información presentada en la tabla 4.1 del presente trabajo, puede apreciarse que la mayoría de las características presentadas para los yacimientos tipo MVT, aplican para los depósitos de celestita en Coahuila:

- suelen estar encajonados en rocas carbonatadas de plataforma
- son mineralizaciones epigenéticas
- presencia de materia orgánica
- forma de mantos, carácter estratoligado
- distritos formados por conjunto de yacimientos de bajo tonelaje
- distribución controlada por elementos estratigráficos
- presencia en altos estructurales
- no asociación con rocas ígneas
- formados a partir de soluciones de cuenca similares a las aguas de formación petroleras
- se forman a baja temperatura y presión

Así también, como se menciona en el capítulo 4, los yacimientos tipo MVT, presentan texturas rítmicas, que también están presentes en los yacimientos de la sierra de Los Alamitos (ver figura 2.4 c y 5.1 C).

En la figura 5.1D, puede verse que una de las muestras colectadas para el estudio de inclusiones fluidas, se tomó en la parte superior de la mineralización; esto es, en celestita que se encuentra en vetillas en la roca encajonante. Esto comprueba de alguna forma, que el depósito se formó debido a procesos de reemplazamiento, pues, si se pensara en el origen singenético por evaporación, no tendrían por que existir estas venillas en la roca encajonante por encima y por

debajo del horizonte mineralizado, ya que se esperaría encontrar mineralización restringida sólo a los niveles evaporíticos.

Debido a lo planteado, estos yacimientos pueden ser clasificados dentro de la tipología MVT, debido al intervalo de temperaturas que presentan sus inclusiones fluidas, al origen de las soluciones mineralizantes comprobado mediante estudios de halógenos, a las texturas rítmicas que presentan, a su forma estratoligada, a que se alojan en rocas carbonatadas de plataforma y que se forman a baja temperatura y presión, además de su extensión y al conjunto de procesos que los forman.

Puede resumirse que es muy posible que los yacimientos de celestita en Coahuila se formaron a partir de salmueras evolucionadas, que después de haber sufrido algún grado de evaporación, en un ambiente costero, se re-infiltraron al subsuelo y tuvieron las propiedades químicas necesarias para lixiviar el Sr presente en los sedimentos de un cuenca adyacente a la Plataforma de Coahuila. Posteriormente, el flujo mineralizante favorecido por el fracturamiento provocado por la actividad tectónica propia de la provincia de Cuencas y Sierras, permitió que estos fluidos mineralizantes interactuaran con rocas carbonatadas de la plataforma mencionada así como con acuíferos alojados en sus rocas, causando la mineralización por mezcla, que reemplazó los niveles evaporíticos de las rocas de la Formación Acatita.

6.2 Conclusiones

- El estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas en la celestita, indica que sus temperaturas se encuentran dentro del intervalo de los yacimientos tipo Mississippi Valley en todo el mundo
- Temperaturas de dichas inclusiones están, igualmente, en el intervalo de yacimientos similares en Coahuila
- Estas temperaturas se encuentran también, dentro del rango reportado para estudios en núcleos de pozos petroleros mexicanos
- El análisis de halógenos de estas inclusiones, indica que los fluidos atrapados en ellas se originaron a partir de agua de mar que ha sufrido evaporación
- Las soluciones implicadas en la formación de estos depósitos tienen un origen a partir de salmueras de cuencas sedimentarias
- Los depósitos de celestita son epigenéticos
- Los yacimientos están alojados en la Formación Acatita, por lo que la guía para su prospección, es la localización de los niveles evaporíticos de dichas rocas; ya que es en esos horizontes donde ocurre el reemplazamiento de sulfatos de calcio por sulfatos de estroncio
- Los yacimientos comparten características definitivas geoquímicas, de temperatura y de procesos, con los del tipo Mississippi Valley por lo que los yacimientos de celestita en la sierra de Los Alamos, Coahuila, son producto de procesos que forman los yacimientos tipo Mississippi Valley

VII

REFERENCIAS

1. Anderson, G. M., 1983. Some geochemical aspects of sulfide precipitation in carbonate rocks. Rolla. Mo. University of Missouri, Rolla. 603 p., pp. 61-76.
2. Arnold, N., Guillou, J. J., 1980. Depot de anhydrite dans 17 filons metalliferes des massifs hercynien francais: consequences metallogenique; C. R. Ac. Sc., Paris, T. 290, Serie D., p. 155-157.
3. Barnes, H.L., 1983. Ore deposition in Mississippi Valley-type deposits; in KISVARSANYI, G., GRANT, S.K., PRATT, W.P. and KOENIG, J.W. (Eds) International Conference on MVT lead-zinc deposits. Univ. Missouri-Rolla, 77-85.
4. Barton, P. B. Jr., 1967. Possible role of organic matter in the precipitation of the Mississippi Valley ores; Monograph 3, The Econ. Geol. Publ. Co., Lancaster Press, 443 p., 371-378.
5. Bathurst, R. G. C., 1975. Carbonate sediments and their diagenesis; 2nd edition, Elsevier, Amsetrdam, 658 p.
6. Beales, F.W., 1975. Precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type ore deposits; Econ. Geol., 70, 943-948.
7. Beaty, D.W.; Landis, G.P., Thompson, T.B., 1990. Carbonate-hosted sulfide deposits of Central Colorado Mineral Belt: Introduction, General Discussion, and Summary; Econ. Geol. Monograph 7, 1-18.
8. Blount, C. W., F. W. Dickson, 1969. Solubility of anhydrite (CaSO₄) in NaCl-H₂O from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars; Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 227-245.
9. Blount, C. W., F. W. Dickson, 1973. Gypsum-anhydrite equilibria in systems CaSO-H₂O and CaSO₄-NaCl-H₂O; Am. Mineral., 58, 323-331.
10. Bottrell, S. H., Yardley, B. W. D., Buckley, F., 1988. A modified crush-leach method for the analysis of fluid inclusions electrolytes; Bull. Mineral., 11, 279-290.
11. Butler, G. P., 1969. Modern evaporite deposition and geochemistry of coexisting brines, the sabkha Trucial Coast, Arabian Gulf; Journal and Planetary Science Conference. J.; Geophys. Res., v. 90, p. 601-612.
12. Butler, G. P., 1970a. Holocene gypsum and anhydrite of the Abu Dhabi Sabkha, Trucial Coast: An alternative explanation of origin; In JI. Rau, Lf Dellwig (Eds) 3rd Symposium on Salt. Northern Ohio Geol. Soc. Cleveland, Ohio, p. 120-152.
13. Butler, G. P., 1970b. Secondary anhydrite from a sabkha, northwest Gulf of California, Mexico; In JI. Rau, Lf Dellwig (Eds) 3rd Symposium on Salt. Northern Ohio Geol. Soc. Cleveland, Ohio, p. 153-155.
14. Cathles, L. M., Smith, A. T., 1983. Termal constraints on the formation of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis; Econ. Geol., 78, pp. 983-1002.
15. Clark, K. F., Foster, C. T., Damon, P. E., 1982. Cenozoic mineral deposits and subduction-related magmatic arcs in México; Geol. Soc. Amer. Bull., 93, 53-544.
16. Consejo de Recursos Minerales, México, 1993. Monografía Geológico-Minera del Estado de Coahuila; Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, Subsecretaría de Minas; 1a edición; 154 p.p.
17. Consejo de Recursos Minerales. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana
18. Cornelis K., Cornelius S. H., Jr., EUA, 1994. Manual of Mineralogy; John Wiley & Sons; 21a edición; 681 p.p.
19. Dellwig, L. F., 1968. Significant features of deposition in the Hutchinson Salt, Kansas, and their interpretation; In. R. B. Mattox (Ed) Saline Deposits. Geol. Soc. Am. Spec. Paper, 88, 421-426.
20. Eadington, P. J., Wilkins, R. W. T., 1980. The origin interpretation and chemical... ysis of fluid inclusions in minerals; Technical Communication 69. Inst. of... h Resources C.S.I.R.O. North Ryde, Australia, 28 pp.
21. Ermakov, N.P., 1950. Research the nature of mineral-forming solutions (en ruso) Kharkov... Press., 460 pp. Traducido al inglés: Yermakov y otros, 1965. V. 22 of In- Ser. of Monog. in Earth Sciences. Perg. Press, New York.
22. Ermakov, N.P., 1969. Geochemical classification of inclusions in minerals (abst.). COFFI. ...pp.
23. Fontboté, L., Amstutz, G.C., 1983. Facies and sequence analysis of diagenetic crystallization rhythmites in strata-bound Pb-Zn-(Ba-F) deposits in the Triassic on Central and Southern

- Europa; in Schneider, H.G. (Ed.): Mineral deposits of the Alps and of the Alpine epoch in Europe, Springer, Heidelberg, 347-358.
24. Garven, G., 1985. The role of regional fluid in the genesis of the Pine Point deposit, Western Canada sedimentary basin; *Econ. Geol.*, 80, pp. 307-324.
 25. Glater, J., J. Schwartz, 1976. High-temperature solubility of calcium sulfate hemihydrate and anhydrite in natural sea water concentrates; *J. Chem. Eng. Data*, 21, 47-52.
 26. González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Grimmer, J. O. W., Pironon, J., 2002. Petroleum-rich fluid inclusions in fluorite, Purísima mine, Coahuila, México; *Int. Geol. Rev.*, 44 (8), 751-763.
 27. González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Grimmer, J. O. W., Pironon, J., Mutterer, J., Levresse, G., 2003. Fluorite deposits at Ecantada-Buenavista, México: products of Mississippi Valley type processes; *Ore Geology Reviews*, 23, 107-124.
 28. Hanor, J. S., 2004. A model for the origin of large carbonate- and evaporite-hosted celestine (SrSO₄) deposits; *Journal of Sedimentary Research*; v. 74; No. 2; p. 168-175.
 29. Hardie, L. A., Eugster, H.P., 1970. The evolution of closed-basin brines; *Mineral Soc. Am. Spec. Paper*, 3, 273-290
 30. Hardie, L. A., Eugster, H.P., 1971. The depositional environment of marine evaporites: A case for shallow clastic accumulation; *Sedimentol.*, 16, 187-220.
 31. Hardie, L. A., Lowenstein, T. K., Spencer, R. J., 1985. The problem of distinguishing between primary and secondary features in evaporites; In: BC Schreiber (Ed) 6th Symposium on Salt. Salt Institute, Alexandria, Virginia, p. 1-59
 32. Harvie, C. F., Moller, N., Weare J. H., 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-H₂O system to high ionic strengths at 25°C; *Geochem. Cosmochim. Acta*, 48, 723-751
 33. Holwerda, J. G., Hutchinson, R. W., 1968. Potash-bearing evaporites in the Danakil area, Ethiopia; *Econ. Geol.*, 63, 124-150.
 34. Hudec, P. P., Sonnenfeld, P., 1974. Hot brines on Los Roques, Venezuela; *Science*, 185, 440-442.
 35. Humphrey, W. E., 1956. tectonic framework of northeast Mexico; *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*; v. 6, p. 25-35.
 36. Kaiser, Ch. J., Kelly, W. C., Wagner, R. J., Shanks III, W. C., 1987. Geologic and geochemical controls of mineralization in the Southeast Missouri Barite District; *Econ. Geol.*, 82, 719-734.
 37. Kesler, S. E. y Jones, L. M., 1981. Sulphur- and strontium-isotopic geochemistry of celestite, barite and gypsum from the Mesozoic basins of northeastern Mexico; *Chemical Geology*; v. 31; p. 211-224.
 38. Kesler, S. E., 1977. Geochemistry of manto fluorite deposits, northern Coahuila, México. *Econ. Geol.* 72, 204-218.
 39. Kinsman, D. J., 1969. Models of formation, sedimentary associations and diagnostic features of shallow-water and supratidal evaporites; *Amer. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, v. 53, p. 830-840.
 40. Levresse, G., González-Partida, E., Tritlla, J., Camprubí, A., Cienfuegos-Alvarado, E., Morales-Puente, P., 2003. Fluid origin of the world-class, carbonate-hosted Las Cuevas fluorite deposit (San Luis Potosí, México); *J. Geochem. Explor.* (in press).
 41. López-Ramos, E., 1980. *Geología de México*, 2ª edición, vol. II, México, 454 pp.
 42. Lowenstein, T. K., Hardie, L. A., 1985. Criteria for the recognition of salt-pan evaporites. *Sedimentol.*, 92, 627-644.
 43. Machel, H. G., Krouse, H. R., Sassen, R., 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Appl. Geochem.*, 10, 373-389.
 44. Müller, G., Puchelt, H., 1961. Die Bildung von Celestin (SrSO₄) aus Meerwasser; *Naturwissenschaften*, v. 48, p. 301-302.
 45. North, N. A., 1974. Pressure dependence of SrSO₄ solubility; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1075-1081.
 46. Padilla-Sánchez, R. J., 1985. Las estructuras de la curvatura de Monterrey, Estados de Coahuila, Nuevo León, Zacatecas y San Luis Potosí; *Rev. Inst. Geol., UNAM*, 6, 1-20.
 47. Padilla-Sánchez, R. J., 1986. Post-Paleozoic tectonics of northeast Mexico and its role in the evolution of the Gulf of Mexico; *Geol. Int.*, 25 (1), 157-206.
 48. Poty, B., 1969. La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'exemple du filon ... e la Gardette (Bourg d'Isans) et des filons du Massif du Mont-Blanc ; Thèse... Université de Nancy. *Mem. Sc. de la Terre*, 17, 161 pp.

49. Price, J. G., Henry, C. D., 1984. Stress orientations during Oligocene volcanism in Trans-Pecos Texas: timing the transition from Laramide compression to Basin and Range tension; *Geology*, 12, 238-241.
50. Richardson, C. K., Pinckney, D. M., 1984. The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-Rock Fluorspar district, Illinois: mineralogy, paragenesis, and fluid inclusions; *Econ. Geol.*, 79, 1833-1856.
51. Roedder, E., 1984. Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy*; vol. 12; Mineralogical Society of America; 644 pp.
52. Scruton, P. C., 1953. Deposition of evaporites; *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, v. 37, p. 2498-2512.
53. Schaller, W. T., Henderson, E. P., 1932. Mineralogy of drill cores from the potash field of New Mexico and Texas; *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 833, 124.
54. Scholle, P. A., Stemmerik, L., Harpoth, O., 1990. Origin of major karst-associated celestine mineralization in Karstrynggen, Central East Greenland; *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 60, p. 397-410.
55. Secretaría de Economía, México, 2002. Informe de la Minería Mexicana
56. Secretaría de Economía, México, junio, 2003. Dirección General de Minas
57. Sharp, J. M. Jr., 1978. energy and momentum transport model of the Ouachita basin and its possible impact on formation of economic mineral deposits; *Econ. Geol.*, 73, pp. 1057-1068.
58. Sorby, H. C., 1858. On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks; *Geol. Soc. London Quart. Jour.*, 14, 453-500.
59. Spencer, R. J., Hardie, L. A., 1990. Control of seawater composition by mixing of river waters and mid-ocean ridge hydrothermal brines. In RJ Spencer, I-Ming Chou (Eds) *Fluid Mineral Interactions: A Tribute to H. P. Eugster*; *Geochem. Soc. Spec. Pub.* 2, 409-419.
60. Spencer, R. J., Lowenstein, T. K., 1988. Evaporites. In IA McIlreath, D. W. Morrow (Eds) *Diagenesis*; *Geosci. Canada Rep. Ser.*, 4, 141-163.
61. Spirakis, C. S., Heyl, A. V., 1988. Possible effects of thermal degradation of organic matter on carbonate paragenesis and fluorite precipitation in Mississippi Valley-type deposits; *Geology*, 16, 117-120.
62. Stewart, F. H., 1963. Marine evaporites; *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 440-Y, 53 p.
63. Strübel, G., 1966. Die hydrothermale Löslichkeit von Cölestin im System SrSO₄-NaCl-H₂O; *N. Jb. Mineral.*, No. 4, 99-108.
64. Strübel, G., 1967. Zur Kenntnis und genetischen Bedeutung des Systems BaSO₄-NaCl-H₂O; *N. Jb. Mineral.*, 7/8, 223-233.
65. Sverjensky, D. A., 1984. The diverse origins of Mississippi Valley-type Zn-Pb-Ba-F deposits; *Chron. rech. min.*, n° 495, pp. 5-13.
66. Tritlla, J., Canals, A., 1997. Mineralizaciones estratoligadas de metales base en carbonatos y rocas siliciclásticas; en J. C. Melgarejo (ed.): *Atlas para el estudio de las asociaciones minerales en lámina delgada*; pp. 272-286. Ediciones de la Universitat de Barcelona, ISBN: 84-89824-1 Alt, J. C.
67. Tritlla, J., Cardellach, E., 1997. Fluid inclusión systematics in pre-ore minerals from carbonate-hosted mercury veins from the Espadán Ranges (East of Spain); *Chemical Geology*, vol. 137, 91-106.
68. Tritlla, J., González-Partida, E., Levresse, G., Banks, D., Pironon, J., 2004. Fluorite deposits at Ecantada-Buenavista, México: products of Mississippi Valley type proceses – a reply; *Ore Geology Reviews*, disponible en línea, www.elsevier.com/locate/oregeorev.
69. Tritlla, J.; González-Partida, E.; Levresse, G. y Corona-Esquivel, R., 2005. Depósitos de Pb-Zn-Ba-F-(Cu-Sr) epigenéticos estratoligados en series sedimentarias en relación con salmueras de cuenca: depósitos del tipo "Mississippi Valley" (MVT) y similares; *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. En prensa.
70. Wilking, R. W. T., Barkas, J. P., 1978. Fluid inclusions, deformation and recrystalliza-.... in granite tectonites; *Contr. Min. Petr.*, 65: 293-299.
71. Yardley, B. W. D., Banks, D. A., Bottrell, S. H., Diamond, L. W., 1993. Post-metamorphic gold-quartz veins from N. W. Italy: the composition and origin of the ore fluid; *Min. Mag.*, 57, 407-422.