

Tesi Doctoral



**Universitat  
Autònoma  
de Barcelona**

**MODELITZACIÓ GEOQUÍMICA DE  
DISSOLUCIÓ DE CARBONATS PER  
MESCLES DE FLUIDS HIDROTERMALS  
APLICADA ALS DIPÒSITS MINERALS**

Mercè Corbella i Cordoní

juliol de 2002

Tesi Doctoral



**MODELITZACIÓ GEOQUÍMICA DE  
DISSOLUCIÓ DE CARBONATS PER  
MESCLES DE FLUIDS HIDROTERMALS  
APLICADA ALS DIPÒSITS MINERALS**

Mercè Corbella i Cordoní

supervisada per Carles Ayora i Esteve Cardellach

juliol de 2002



## AGRAÏMENTS

A tots els que heu fet possible aquesta tesi, moltes gràcies.

Gràcies a Carles Ayora i Esteve Cardellach, sense els quals no hagués ni començat ni acabat la tesi.

Gràcies als companys i professors del Department of Geology, de Penn State University, que em van introduir al món de la geoquímica i dels jaciments MVT.

Gràcies als companys del Departament de Geologia, de la Universitat Autònoma de Barcelona, que van fer possible el meu retorn al món acadèmic català, que m'han encoratjat, assessorat i ajudat en tot el procés de doctorat.

Gràcies als companys de la Unitat de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, de la Universitat de Barcelona, amb els que vaig fer els primers estudis de jaciments minerals, i que m'han anat oferint suggeriments importants per al treball.

Gràcies als companys de l'Institut Jaume Almera, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, i als del Departament de d'Enginyeria del Terreny i Cartogràfica, de la Universitat Politècnica de Barcelona, que a més de deixar-me els seus codis informàtics, han estat sempre a punt per ajudar-me en els problemes numèrics de la tesi.

I gràcies especialment als pares i al Jordi, que m'heu donat suport en tot moment, i que heu desitjat tant com jo veure el final de la tesi.



Tesi Doctoral



**MODELITZACIÓ GEOQUÍMICA DE  
DISSOLUCIÓ DE CARBONATS PER  
MESCLES DE FLUIDS HIDROTERMALS  
APLICADA ALS DIPÒSITS MINERALS**

Mercè Corbella i Cordoní

supervisada per Carles Ayora i Esteve Cardellach



## INDEX

Resum.....	11
Summary. ....	15
Capítol 1.	
Introducció: Cavitats hidrotermals en carbonats.....	19
Dipòsits minerals MVT.....	20
Mescla de fluids en mineralitzacions MVT.....	22
Simulacions numèriques.....	23
Problemes de les simulacions.....	26
Referències bibliogràfiques.....	28
Objectius.....	35
Metodologia.....	37
Capítol 2. Dissolució de carbonats profunds per mescla de fluids.	
Resum.....	39
Abstract.....	41
Introduction.....	41
The effects of two mixing fluids.....	43
Results:    Mixing of fluids with different salinity.....	47
Mixing of fluids with different Ca concentration.....	47
Mixing of fluids with different pH and pCO <sub>2</sub> .....	47
Mixing of fluids with different temperature.....	48
General case: mixing of fluids with different parameters.....	48
The effect of H <sub>2</sub> S oxidation.....	50
The effect of sulfide precipitation.....	51
Conclusions.....	53
References cited.....	54
Additional figures.....	59



### Capítol 3. Mescla de fluids en la gènesi dels dipòsits de tipus Mississippi

#### Valley: modelització de fluxos i geoquímica.

Resum.....	65
Abstract.....	67
Introduction.....	68
Geological framework of MVT deposits.....	70
Fluid mixing modeling for MVTs:.....	74
District-wide model for heat and fluid flow.....	75
Chemistry solver and 2D system.....	78
Mesh, temperature and velocity field.....	79
Initial and boundary conditions.....	81
Results of the H <sub>2</sub> S addition model.....	83
Results of the SO <sub>4</sub> addition model.....	86
Sensitivity analysis with respect to S and Zn concentration.....	87
Sensitivity analysis with respect to groundwater flux.....	89
Sensitivity analysis with respect to pH.....	90
Discussion.....	91
Conclusions.....	95
References.....	96

### Capítol 4. Formació del karst i precipitació de sulfurs i sulfats a Rocabruna,

#### Pirineus Orientals, per mescla de fluids hidrotermals.

Resum.....	101
Abstract.....	102
Introduction.....	102
Geology of Rocabruna.....	104
The mineralization.....	105
Ore deposit formation: conceptual model.....	108
Numerical simulations:.....	109
Boundary fluids.....	110
Results and discussion:.....	112
Cavity formation and sulfide precipitation.....	112

Sulfate filling.....	117
Sensitivity analysis with respect to pH.....	119
Sensitivity analysis with respect to Ca and Mg concentrations.....	122
Sensitivity analysis with respect to salinity.....	123
Conclusions.....	123
References.....	126
Conclusions generals.....	129



## RESUM

La porositat i les cavitats presents en roques carbonàtiques han actuat al llarg del temps com a trampa per a l'acumulació d'hidrocarburs o per a la precipitació de minerals de metalls de base (Cu, Pb, Zn...). La dissolució d'aquestes roques que ha donat lloc a la creació de la porositat es pensa que s'ha produït en profunditat, i això és una paradoxa: un sol fluid no pot generar la porositat observada ja que, a causa de la seva cinètica, se satura ràpidament en carbonats. Es proposa que la dissolució en profunditat de roques carbonàtiques pot ser provocada per la mescla de solucions hidrotermals.

En barrejar-se en una roca carbonatada dues solucions en ambients hidrotermals es produeixen els mateixos efectes que a baixa temperatura. Les aigües que circulen per carbonats s'hi equilibren al cap de pocs metres i, malgrat això, la barreja de solucions equilibrades en carbonat resulta estar sobresaturada o subsaturada en aquests minerals. Per una banda, la diferència en la concentració de calci entre els dos fluids provoca que la mescla estigui sobresaturada en carbonat (efecte algebraic). Per l'altra, el contrast entre les salinitats de les solucions inicials causa subsaturació de la barreja respecte el carbonat (efecte salinitat o de força iònica). La diferència de pH dels fluids inicials, si és que no són tots dos bàsics, el qual és causat per la pressió de  $\text{CO}_2$  a la que se saturen o per la concentració total de carboni que contenen, també produeix subsaturació de la barreja respecte el carbonat (efecte  $\text{pH-pCO}_2$  o  $\text{pH-C}$ ). Els tres efectes se sumen o es compensen en la mescla, però com que algunes de les variables que hi intervenen no són lineals, l'efecte dominant per cada cas concret no és fàcilment previsible. Per tant, és complicat saber a priori si la barreja de dues solucions específiques, saturades en carbonat, resultarà en la dissolució o en la precipitació del carbonat.

Per tal d'avaluar i comparar l'efecte de la mescla d'aigües amb altres models es realitzen càlculs geoquímics emprant mètodes numèrics. El programa utilitzat

és RETRASO, que permet treballar des de 0 fins a 300 °C, tant amb termodinàmica com amb cinètica per la precipitació/dissolució de minerals.

La dissolució de carbonats en ambients hidrotermals s'havia explicat fins ara amb l'oxidació d'àcid sulfhídric i amb la precipitació de sulfurs de Pb i Zn. Tots dos són models geoquímics en què la reacció química principal produeix acidesa ( $H^+$ ), que és compensada per la reacció secundària de dissolució de carbonats. En els dos, es dissol un mol de carbonat per cada mol de sulfhídric que s'oxida o bé de sulfur que precipita. L'oxidació d'àcid sulfhídric no succeiria a una certa profunditat, ja que les aigües es redueixen ràpidament en els primers metres d'infiltració per pèrdua de la majoria dels seus oxidants. Es comprova que la precipitació de sulfurs metàl·lics genera porositat en el carbonat encaixant, però en general el volum dissolt és menor que el produït per l'efecte de la barreja de solucions.

La mescla de solucions calentes i saturades en minerals carbonatats s'ha aplicat a dos tipus de jaciments minerals encaixats en roques carbonatades, els de tipus Mississippi Valley (MVT) i els de tipus sòcol-corbentora. Els jaciments MVT són encara ara una de les reserves més grans de metalls de base; tenen edats diverses i es troben a tots els continents, si bé s'encaixen majoritàriament en bretxes de dissolució en roques carbonatades. Algunes bretxes contenen quasi bé només sulfurs, però d'altres dels mateixos districtes estan també o només reblertes per halurs, sulfats i fins i tot carbonats, per tant el model clàssic de precipitació de sulfurs no pot explicar la generació de tota la cavitat associada a aquests dipòsits. S'han realitzat simulacions en dues dimensions de fluxos de calor i fluids, amb el programa CODE-BRIGHT, en un districte tipus de MVT per tal d'obtenir el règim de temperatures i de velocitats a l'entorn dels dipòsits minerals. A la part inferior de la secció s'ha situat una salmorra que puja per petites falles espaiades en tot el districte; a la resta de secció hi circula una aigua regional. Els resultats assenyalen que la temperatura al costat de les fractures és pràcticament la de la salmorra, ja que al cap d'uns quants milers d'anys s'estableix un règim de circulació convectiva. En aquestes zones és on s'agafa una segona secció amb més detall per realitzar els estudis de transport reactiu. S'hi incorpora un flux estacionari de fluids i una

temperatura constant de 150 °C, juntament amb unes composicions d'aigua subterrània regional diluïda i de salmorra rica en metalls extrems de dades d'anàlisis d'inclusions fluides de mineralitzacions MVT o que s'adiuen amb les de la literatura referent a aquests jaciments. La mescla de les dues solucions saturades en calcita produeix una zona de dissolució de l'encaixant carbonàtic en forma de V, i també precipitació de calcita en la porositat de la roca enfora de la V de dissolució. En comparació, el model de precipitació de sulfurs no produeix tanta porositat com la suma dels efectes de mescla. Les simulacions de barreja generen cavitats comparables, i de formes similars, a les observades en els grans dipòsits MVT. A més, aquest model de mescla, explica l'existència de bretxes estèrils i la diversitat de minerals reblint la porositat generada.

Els jaciments de baixa temperatura sòcol-cobertura apareixen en tot el domini hercinià europeu. Són jaciments minerals de metalls de base i sulfats que apareixen en forma de filons o bossades, tant en roques pelítiques, com granítiques, com carbonàtiques, que es localitzen prop del contacte entre les roques que constitueixen el sòcol (Paleozoic) i les que formen la cobertura (Mesozoic). El model clàssic que explica la formació d'aquests tipus de mineralitzacions és la mescla d'un fluid calent, ric en metalls, que ha circulat per fractures del sòcol, amb un de ric en sulfat que prové de la cobertura, que es barregen en cavitats preexistents desencadenant el procés de precipitació de sulfurs i sulfats. L'aplicació del model de mescla en aquest cas es realitza sobre els dipòsits de Rocabruna, als Pirineus Orientals, que estan constituïts per cavitats en dolomies reblertes majoritàriament de barita, acompanyada per sulfurs i dolomita en petita proporció. Les simulacions geoquímiques de mescla d'una aigua regional diluïda amb una salmorra rica en metalls i bari, totes dues en equilibri amb dolomita, il·lustren la generació de les cavitats. Quan la salmorra és reduïda (predomini d'hidrocarburs), la dissolució de la dolomia encaixant va acompanyada de la precipitació de sulfurs, de manera que es reforça encara més la dissolució de dolomia. Quan la salmorra és menys reduïda (predomini de carbonat) la dissolució d'encaixant és simultània a la precipitació de sulfat de bari. Amb el model de mescla, doncs, s'expliquen els tres processos observats a Rocabruna: dissolució de l'encaixant dolomític, precipitació de sulfurs i rebliment de la cavitat amb sulfats.

Les simulacions realitzades confirmen que la mescla de solucions hidrotermals saturades en minerals carbonàtics pot dissoldre més volum d'encaixant carbonàtic que no la reactivitat dels fluids. Això tant és cert per calcita com per dolomita, ja sigui en els ambients de formació dels jaciments minerals MVT com en els de sòcol-cobertura.

## SUMMARY

Porosity and cavities within carbonate rocks act in many sites as traps for hydrocarbon accumulation or for ore mineral precipitation. The dissolution that created the porosity of these rocks is believed to have occurred at depth. This is a paradox, as one fluid by itself cannot generate the observed porosity because it readily saturates with respect to carbonates due to its fast kinetics. It is proposed here that deep dissolution of carbonates is caused by mixing of hydrothermal solutions.

The mixing in a carbonate rock of two hydrothermal solutions produces similar effects to the mixing at low temperatures. Fluids circulating through carbonate rocks get readily saturated with respect to carbonates after a few meters, due to the kinetics of these minerals; nevertheless, the mixture of two saturated solutions is not usually in equilibrium with these minerals. On the one hand, the different Ca concentration in the two initial fluids causes the mixture to be supersaturated with respect to carbonate (algebraic effect). On the other hand, the contrasting salinity of the solutions produces subsaturation of the mixture with respect to carbonates (salinity or ionic strength effect), as does the different pH of the initial waters, due to the CO<sub>2</sub> pressure or total C of the fluids (pH-pCO<sub>2</sub> or pH-C effect). These three effects may combine and compensate each other in the mixture, but the dominant one in a specific situation is not easily predictable because some variables are not linear. Therefore, we may not know a priori if a mixture of two fluids saturated with a carbonate mineral will cause dissolution or precipitation of that carbonate.

Geochemical calculations by means of numerical methods are performed in order to compare the mixing effects with other models. The program used is RETRASO, that allows studies from 0 to 300°C, with thermodynamics or kinetics databases for the precipitation/dissolution of minerals.

The dissolution of carbonates in hydrothermal environments has also been explained by hydrogen sulfide oxidation and Pb- and Zn-sulfide precipitation.



They are both geochemical models where the principal chemical reaction produces hydrogen ions; they are balanced by the secondary reaction of carbonate dissolution. One mole of carbonate is dissolved in the models for each mole of hydrogen sulfide oxidized or metal sulfide precipitated. The oxidation of sulfide would not occur at certain depth, as infiltrating waters get depleted of most oxidants in the first meters. Precipitation of sulfides does cause the creation of porosity in the carbonate host, but usually much less than the mixing model does.

The mixing of warm solutions saturated with respect to carbonate minerals is applied to two types of ore deposits hosted in carbonate rocks: MVT and paleosurface-related mineralizations. MVT deposits still are one the major base metal reserves worldwide. These ore deposits may be of any age and occur in every continent, but most are hosted by dissolution breccias in carbonate rocks. Some breccias only contain sulfides, but many in the same district are also, or only, filled by halogen minerals, sulfates or even carbonates; thus, the classic model of precipitation of sulfides does not account for the generation of all the porosity associated with these deposits. Two-dimensional simulations of heat and fluid flux have been performed, with the aid of CODE-BRIGHT, in a section of a type MVT district. The temperature and velocity regimes have been obtained where a brine circulates through the bottom boundary of the section and along short vertical faults , and where a regional water fills the rest of the section porosity. The results show that the temperature near the fractures is basically that of the brine, as a convective regime of fluxes is established after some thousands of years. In these zones is where a more detailed reactive transport model is calculated. A steady state fluid flux and a constant temperature of 150°C are incorporated to the geochemical simulations, together with the compositions of a dilute regional groundwater and a metal-rich brine that have been extrapolated from fluid inclusion data that are compatible with descriptions in the literature for such deposits. The mixing of the two solutions saturated with calcite generates a “V”-shaped zone of carbonate dissolution, and another of calcite precipitation around it. Compared to this one, the model of sulfide precipitation does not produce as much porosity. The mixing simulations generate cavities that are comparable in size and shape to the ones observed

in the big MVT ore bodies. Besides, the mixing model explains the occurrence of barren breccia bodies and the diversity of minerals filling up the new porosity.

Mineral deposits of low-temperature and related to paleosurfaces are found in all the Hercynian domain of Western Europe. They are mineralizations of base-metal and sulfates that show up as veins or irregular bodies, in pelitic, granitic or carbonate rocks that are located near the contact between a basement (Paleozoic) and the sedimentary cover (Mesozoic). The classic model that explains the formation of this type of ore is the mixing between a hot, metal- and barium-rich fluid that has traveled along basement faults and a sulfur-rich one that comes from the cover; they meet and mix in preexisting cavities thus triggering the process of precipitation of sulfides and sulfates. The mixing model is applied in this case to Rocabruna, in the Eastern Pyrenees; Rocabruna mineralization consists of irregular cavities in a dolostone that are mainly filled by barite, although minor base-metal sulfides and dolomite have also been found. The geochemical simulations of mixing of a regional groundwater with a metal and barium rich brine, both in equilibrium with dolomite, illustrate the formation of the cavity. When the brine is reduced (hydrocarbon dominated) the dissolution of the host dolostone is accompanied by precipitation of sulfides; this process enhances the dissolution of carbonates. When the brine is not as reduced (carbonate dominated) the dissolution of the host occurs simultaneously to the precipitation of barium sulfate. Therefore, this mixing model explains the three processes observed in Rocabruna: dissolution of the dolomitic host, sulfide precipitation and sulfate filling.

The simulations performed confirm that the mixing of hydrothermal solutions saturated with respect to a carbonate mineral may be more effective in dissolving the host carbonate than the reactivity of the fluid components. This is true for calcite and dolomite, and for the environment of formation of MVT or paleosurface-related mineral deposits.

## Capítol 1

### INTRODUCCIÓ

#### CAVITATS HIDROTERMALS EN CARBONATS

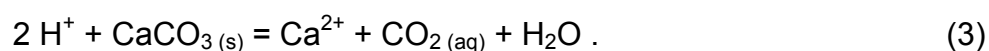
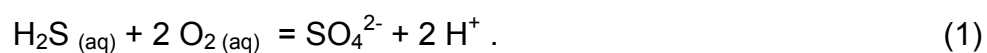
La formació de cavitats o de porositat en roques carbonàtiques que estan a una certa profunditat és una paradoxa. D'una banda, a la literatura hi ha descripcions de coves, forats, conductes o petita porositat (per exemple, Kyle, 1976; Tschauder et al., 1990; Qing and Mountjoy, 1994) que es creu que es van formar durant la diagènesi de la roca, és a dir, quan ja estava uns quants centenars de metres per sota de la superfície terrestre. Per altra banda, hi ha experiments de laboratori amb carbonats, calcita i dolomita principalment, que determinen que la seva cinètica de dissolució/precipitació és molt ràpida (Back and Hanshaw, 1971; Deike, 1990), en contrast amb altres classes de minerals, com els silicats, que tenen una cinètica molt més lenta. La velocitat de dissolució/precipitació és més alta com més elevada és la temperatura, de manera que l'aigua que circula per roques carbonàtiques no superficials se satura en calcita o dolomita al cap de pocs metres. Així doncs, com es poden dissoldre les roques carbonàtiques si les aigües que contenen hi estan en equilibri, és a dir, saturades en carbonat? A temperatura ambient, la dissolució de carbonats produïda per aigües que han circulat per aqüífers carbonàtics s'ha explicat de diverses maneres, per exemple amb l'entrada constant d'aigua subsaturada en calcita en un terreny carbonàtics, o bé amb la barreja de fluids saturats en carbonat però amb diferents salinitats (Back et al., 1979; Anthony et al., 1989). De tota manera, s'ha demostrat que la mescla de fluids saturats en un mineral pot provocar la dissolució d'aquell mineral. Això s'ha comprovat en evaporites de conca (Raup, 1970) i en calcita en la zona de barreja d'aqüífers costaners (Sanford and Konikow, 1989).

Les cavitats i porositat esmentada de les roques carbonàtiques molt sovint constitueix trampes per a l'acumulació d'hidrocarburs (Hill, 1995) o bé per a la

precipitació de metalls de base (Pb, Zn, Cu,...), els quals poden donar lloc a dipòsits minerals com els de tipus Mississippi Valley (MVT) (Anderson, 1975; Barnes, 1983). Tant en un cas com en l'altre, no està clar si les cavitats es formen simultàniament amb la precipitació del material que les omple o no. Les propostes clàssiques apuntaven en aquesta direcció: són els models d'oxidació d'àcid sulfhídric, tant per a la generació de dipòsits metàl·lics MVT (Barnes, 1983) com per a la de reservoris de petroli (Hill, 1990), i el de precipitació de sulfurs metàl·lics, també per a jaciments MVT (Anderson, 1975). Totes dues idees estan explicades en el capítol 2, juntament amb d'altres per a la dissolució/precipitació hidrotermal de carbonats com són les variacions de temperatura i de pressió de CO<sub>2</sub> (Qing and Mountjoy, 1994).

#### DIPÒSITS MINERALS MVT

Els models d'oxidació d'àcid sulfhídric (reaccions 1 i 3) i de precipitació de sulfurs (reaccions 2 i 3), però, no expliquen satisfactòriament algunes de les característiques dels dipòsits MVT, que, en ser una de les reserves principals de metalls base, han estat estudiats amb molt de detall a diverses localitats del món.



D'acord amb els models s'hauria de dissoldre tants mols de carbonat de l'encaixant com de sulfhídric s'oxida o de sulfurs precipiten. Segons les descripcions dels dipòsits minerals que hi ha a la literatura, però, aquest balanç de massa no s'acompleix: en la majoria de casos, la cavitat generada és molt més gran que el volum de sulfurs precipitats, fins i tot en alguns districtes hi ha cavitats sense sulfurs (Heyl et al., 1959; Leach et al., 1996), i sovint precipiten a més altres minerals que constitueixen la ganga dels dipòsits, els quals solen

ser carbonats, sulfats o halogenurs (Schröll, 1996; Dunham, 1983; Kesler, 1996; Hitzman and Beaty, 1996; Randell and Anderson, 1996). Aquestes observacions impliquen que la dissolució de l'encaixant carbonàtic no ha d'estar necessàriament associada a la precipitació dels sulfurs que la rebleixen en alguns casos. Aleshores es dedueix que, com a mínim, part de la cavitat ja estava formada amb anterioritat i, per tant, com a molt, els models explicats poden ajudar a incrementar el volum de la cavitat, però no poden ser els únics responsables de la seva formació. Aquest fet queda demostrat en el capítol 2, on es quantifiquen els models clàssics i on s'apunta també que la dissolució es produeix principalment per la barreja de dos fluids.

Abordar el problema de la generació de cavitats hidrotermals en roques carbonàtiques significa també tractar de la generació dels dipòsits minerals que s'encaixen majoritàriament en aquests tipus de roques, com els MVT o altres, i sobre els quals encara no hi ha acord en com es formen. A grans trets, hi ha dos grups de models que expliquen com es transporten els metalls i quina és la causa de la seva precipitació allà on ho fan: els anomenats d'una solució, que són aquells en què els dos components dels sulfurs, el sofre i els metalls, es transporten conjuntament en el mateix fluid, i els de dues solucions, que són aquells en que un fluid aporta el sofre mentre que el segon transporta els metalls. Dintre de cada grup, hi ha variacions segons quines siguin les condicions de transport i les causes de la precipitació; per exemple, si el sofre és portat en un ambient oxidant es necessitarà algun reductor per tal de poder precipitar els sulfurs. Malgrat el nom, els models anomenats d'una solució també requereixen la presència d'un segon fluid per a introduir algun canvi en les variables del sistema i provocar així la precipitació de sulfurs. Per tant, quasi tots els models proposats són directament o indirecta models que impliquen una mescla entre dues solucions.

## MESCLA DE FLUIDS EN MINERALITZACIONS MVT

Que la barreja de fluids és un mecanisme important en la formació dels dipòsits MVT ja va ser proposat per Brown (1970) i Anderson (1975). Actualment hi ha nombroses dades d'inclusions fluides i isotòpiques de les mineralitzacions que ho corroboren, i fins i tot permeten definir parcialment les característiques químiques dels fluids inicials de la barreja, com a Pine Point, Canadà, al Viburnum Trend, EUA, o a Silèsia, Polònia (Viets et al., 1996), a Upper Mississippi Valley, EUA (Ohmoto et al., 1985), a Irlanda (Hitzman and Beaty, 1996), a Colorado, EUA (Landis and Tschauder, 1990), a SE Missouri, EUA (Kaiser et al., 1987), a Polaris, Canadà (Randell and Anderson, 1996), a Gulf Coast, EUA (Kyle and Sounders, 1996), o a la península Ibèrica (Velasco et al., 1994; Grandia, 2000). Malgrat el nombre de dades existents, no hi ha gaires quantificacions sobre la generació d'aquest tipus de dipòsits. N'hi ha algunes de transport de fluids (Bethke, 1986; Garven et al., 1993; Arnold et al., 1996) i alguns càlculs geoquímics (Anderson i Garven, 1987; Plumlee et al., 1994; Appold and Garven, 2000), però els models que impliquen quantificacions amb barreges de fluids només han estat aplicats per Plumlee et al. (1994) i Appold i Garven (2000). Malgrat tot, l'objectiu d'aquests autors és simular la precipitació de sulfurs, i per això mesclen salmorres idèntiques excepte en les concentracions de sofre i metalls.

La barreja química és un fenomen lineal respecte algunes variables, com la concentració total de cada component, però és no lineal en d'altres variables com són el pH, els coeficients d'activitat, o la concentració de cada espècie. Per tant, l'aigua resultant de la barreja es descriu amb un conjunt de variables, les lineals, que s'intueixen directament a partir dels fluids inicials, i un altre conjunt, el de les no lineals, que, en no ser fàcilment previsibles, poden donar sorpreses els resultats. Això és el que s'explica en el capítol 2, on s'aïllen les variables o paràmetres que es combinen per a produir l'efecte mescla en la precipitació/dissolució de carbonats. Com queda palès en aquell capítol, les contribucions a l'efecte barreja a temperatures hidrotermals són semblants a

les calculades a temperatura ambient que van descriure Wigley i Plummer (1976), i són: el contrast en concentració de Ca entre els dos fluids de la barreja (efecte algebraic), el contrast entre les salinitats (efecte salinitat o de força iònica) i el contrast de pH (efecte pH-pCO<sub>2</sub> o pH-C).

Les modelitzacions de Plumlee et al. (1994) i Appold i Garven (2000) no confronten aquests efectes ja que les dues salmorres que barregen són essencialment iguals. Així s'entén la conclusió dels autors de que la mescla de fluids no és un procés significatiu en la generació dels dipòsits. A diferència d'aquests treballs, en els capítols 2, 3 i 4 de la tesi s'han emprat aigües de composicions químiques prou diferents, d'acord amb les dades geològiques i geoquímiques, com perquè l'efecte barreja s'observi.

## SIMULACIONS NUMÈRIQUES

Per a fer càlculs de processos físics només cal agafar les equacions representatives dels fenòmens, introduir-hi els paràmetres adients i buscar-ne les solucions. Les equacions lineals tenen solucions exactes quan la geometria del sistema és simple i les condicions de contorn que s'hi imposen són també lineals. Els processos geològics, però, són complexos ja que se solen descriure com a suma de fenòmens físics que actuen simultàniament sobre el mateix sistema. La simulació de la formació de cavitats en ambients hidrotermals es pot descriure a partir de la transferència de calor de fluids i de roques, del transport d'aigua i de soluts, i d'interaccions de soluts entre ells i amb el medi porós encaixant (reaccions químiques). Tanmateix, aquests processos no són independents l'un de l'altre, la descripció física del medi inclou diversos paràmetres i pot tenir geometries més o menys complicades. Les equacions que descriuen aquests fenòmens físics són equacions no lineals de derivades parcials (taules 1 i 2 per a dues dimensions), de les quals el valor de les variables dependents és conegut al contorn del sistema i en molts casos es descriuen també com a funcions no lineals. Per això els mètodes numèrics

són els més freqüentment utilitzats per a aquest tipus de càlculs, ja que permeten reduir les equacions dels processos físics, i també les condicions inicials i del contorn del sistema, a equacions algebraiques que es poden programar i resoldre ràpidament amb ordinadors, donant solucions aproximades del problema.

Taula 1. Equacions de transport per al model de mescla <sup>1</sup>

<p>Transport de calor: <sup>2</sup></p> $\left(\phi c_f \rho + (1-\phi) c_r \rho_r\right) \frac{\partial T}{\partial t} = c_f \rho \left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z} \right) (\lambda_m + D) \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial z} - \phi c_f \rho \left( u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial z} \right)$
<p>Transport de massa d'aigua:</p> $\frac{\partial (\phi c_f)}{\partial t} = - \frac{\partial (\phi c_f u)}{\partial x} - \frac{\partial (\phi c_f v)}{\partial z}$
<p>Transport de soluts: <sup>2,3</sup></p> $\frac{\partial (\phi C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial z} \phi (D' + D) \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{\partial (C u)}{\partial x} + \frac{\partial (C v)}{\partial z} + S$

<sup>1</sup> vegeu la taula 2 per a la notació i unitats.

<sup>2</sup> on:  $u = -\frac{k_x}{\mu} \frac{P}{x}$ ,  $v = -\frac{k_z}{\mu} \frac{P}{z} - g$ ,

$$D = \begin{pmatrix} D_x & D_{xz} \\ D_{xz} & D_z \end{pmatrix},$$

$$D_x = \frac{a_1 u^2 + a_t v^2}{\sqrt{u^2 + v^2}}, D_z = \frac{a_t u^2 + a_1 v^2}{\sqrt{u^2 + v^2}}, D_{xz} = \frac{(a_1 - a_t) u v}{\sqrt{u^2 + v^2}}$$

$$m = \phi + (1 - \phi) s$$

<sup>3</sup> on:  $D' = D$  Tort



Taula 2. Notació i unitats de les equacions de la taula 1

a: coeficient de dispersió (m)	: expansivitat tèrmica ( $K^{-1}$ )
c: capacitat calorífica a P constant ( $J kg^{-1} K^{-1}$ )	: porositat del medi ( $m^3 m^{-3}$ )
g: acceleració de la gravetat ( $m s^{-2}$ )	: conductivitat tèrmica ( $W m^{-1} K^{-1}$ )
k: permeabilitat ( $m^2$ )	$\mu$ : viscositat (Pa s)
t: temps (s)	: densitat ( $kg m^{-3}$ )
u: component horitzontal de velocitat ( $m s^{-1}$ )	
v: component vertical de velocitat ( $m s^{-1}$ )	$f$ : fluid
x: distància horitzontal (m)	$i$ : soluts
z: distància vertical (m)	$l$ : longitudinal
C: concentració de soluts ( $mol L^{-1}$ )	$m$ : medi (fluid i matriu rocosa)
D': coeficient de difusió efectiu ( $m^2 s^{-1}$ )	$r$ : matriu rocosa
P: pressió de fluids (Pa)	$t$ : transversal
S: terme de recàrrega de soluts ( $mol L^{-1} s^{-1}$ )	$x$ : direcció horitzontal
T: temperatura (K)	$z$ : direcció vertical
Tort: tortuositat ( $m m^{-1}$ )	

Existeixen diversos programes que automatitzen els càlculs de les equacions de transport de fluids, de calor i de soluts. En aquesta tesi s'ha utilitzat el codi CODE-BRIGHT (Olivella et al., 1994) per al transport de calor i d'aigua en el capítol 3, i RETRASO (Saaltink et al., 1998; Ayora et al., 1998) per al transport de soluts i reaccions químiques en els capítols 2, 3 i 4. Tots dos són programes escrits en Fortran, d'ús senzill i fàcilment adaptables a la geologia local.

El procés geoquímic de mescla de fluids hidrotermals s'ha simulat en primer lloc per als dipòsits MVT (capítol 3). Com a pas previ a la modelització geoquímica, s'ha calculat la circulació de fluids i calor en una secció d'un districte tipus per a aquests jaciments. En base a l'estat estacionari de fluxos obtingut, s'entra en el detall de la simulació del transport reactiu en dues dimensions al lloc on es formaria una bossada de ZnS, i en aquest cas s'ha triat una secció al costat d'una falla per la que puja una salmorra rica en Zn.

Una segona aplicació del model de barreja de fluids per explicar la formació de cavitats i del seu rebliment és presentada en el capítol 4. En aquest cas s'estudien els mecanismes geoquímics de generació dels dipòsits de barita de Rocabruna, al Pirineu Oriental, descrits per Soler i Ayora (1985). Es tracta de jaciments localitzats en cavitats generades en carbonats, similars als MVT, amb la particularitat que la quantitat de sulfurs precipitats és molt petita. La dissolució de la dolomia encaixant és fàcilment observable tant a escala macroscòpica com microscòpica, i té lloc simultàniament a la precipitació de sulfurs, trets que es reflecteixen en els resultats de les simulacions numèriques del capítol 4. De cavitats i filons de característiques similars se n'ha trobat a altres localitats dels Pirineus (Canals et al., 1999), dels Catalànids (Cardellach et al., 1990), del sistema central espanyol (Tornos et al., 1991; Galindo et al., 1994) i en general a tot el massís Hercinià europeu (Behr et al., 1987; von Gehlen, 1987; Dill and Nielsen, 1987). Se'ls ha anomenat dipòsits de sòcolcobertura ja que estan relacionats amb la paleosuperfície pretriàsica, i són de baixa temperatura, formats a partir de solucions químicament similars a les dels jaciments MVT.

#### PROBLEMES DE LES SIMULACIONS

Els resultats de quantificacions són representatius del problema en la mesura que les dades emprades ho són. Per tal de quantificar problemes de flux reactiu cal informació no només dels paràmetres físics que caracteritzen el medi porós, sinó també dels components químics que caracteritzen els fluids i el medi en què circulen. Coneixent la geologia de la zona es poden deduir, dintre d'uns límits, els paràmetres tèrmics i hidràulics que calen per a les equacions de flux de calor i de fluid, si és que no hi ha informació més acurada de tests hidràulics. El conjunt de paràmetres químics també es pot deduir a partir de la geologia de l'àrea d'estudi, però els marges d'error són més grans i afecten més els resultats de les simulacions geoquímiques. Per això és útil tenir informació de temperatures i composició de fluids a partir d'anàlisis de

minerals, de l'encaixant i dels fluids inclosos en ells, tant microtermomètrics (temperatura i salinitat), com d'isòtops estables i radiogènics, com dels elements halògens, que acotin les concentracions dels components químics del sistema.

Les relacions empíriques entre la clorinitat i altres components majoritaris de les aigües de conca (Hanor, 2001) ajuden a restringir el valor de variables tan significatives com el pH. Tot i així, el conjunt d'aquestes dades presenta encara una variabilitat prou gran que fa necessari acotar el pH a partir d'equilibri de fases minerals. També és essencial per definir un problema geoquímic determinar-ne l'estat d'oxidació, que acostuma a fer-se de forma similar al pH, a partir dels minerals presents susceptibles de fixar-lo (Grenthe et al., 1992). D'aquesta manera s'ha calculat el pH i el pE dels fluids dels capítols 2, 3 i 4.

A més dels problemes que comporta la reconstrucció de la composició de fluids a partir de dades geològiques i geoquímiques, la mescla de fluids n'afegeix uns d'addicionals. Quan en una localitat hi ha interaccionat més d'una solució, les emprentes geoquímiques de totes elles se sobreimposen. Així, les dades de les anàlisis de minerals, tant per mètodes d'anàlisi global (com el *crush leach* d'inclusions fluïdes o l'anàlisi isotòpica clàssica) com per anàlisi puntual (termometria d'inclusions fluïdes o anàlisi isotòpica puntual) representen la mescla on els fluids inicials hi estan en una proporció concreta. Probablement, aquesta barreja no té la composició de cap dels fluids inicials; només quan hi ha un rang de dades prou ampli i que presenti una tendència específica podem pensar que tenim aproximadament, no tan sols la informació sobre la mescla, sinó també sobre els fluids extrems. Per tant, en molts casos hem de suposar la proporció de barreja que les dades geoquímiques representen per tal de poder extrapolar la composició dels fluids inicials.

Un altre problema que s'ha trobat en simular la barreja de solucions és el de dispersió de soluts, que no és necessàriament real, sinò deguda a la forma en

què escrivim l'equació de transport i a la seva discretització espacial. Així, si augmentem el detall de la discretització numèrica la dispersió es redueix proporcionalment. Aquest fet produeix una extensió en l'abast de la difusió d'un solut conservatiu, com el Cl, i per tant aquest efecte anòmal mereix una reformulació de l'equació de transport i de la seva resolució numèrica. Però això està més enllà dels objectius del present treball. Malgrat que aquest efecte es veu minimitzat en afegir reaccions químiques al sistema, ja que provoquen dissolució/precipitació de minerals i per tant grans canvis de porositat que alteren significativament el resultat final del sistema, s'ha intentat pal·liar el problema de la dispersió de soluts de la salmorra en els models en dues dimensions del capítol 3. S'ha aïllat numèricament la falla per on circula la salmorra de la resta de roca encaixant, tot desconnectant-ne els nusos en la xarxa numèrica. Això està justificat en el cas d'un flux canalitzat com el d'una fractura en què la permeabilitat del medi porós del voltant és uns quants ordres de magnitud inferior i, per tant, la falla es comporta pràcticament com un sistema unidimensional.

Amb tot això, els resultats dels càlculs numèrics que es presenten a la tesi els entenem, no com a nombres exactes, sinó com a valors indicatius dels processos que s'han esdevingut com a conseqüència de la mescla de fluids.

## REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

G.M. Anderson (1975): Precipitation of Mississippi Valley-type ores. *Economic Geology* 70, 937-942.

G.M. Anderson and G. Garven (1987): Sulfate-sulfide-carbonate association in MVT Pb-Zn deposits. *Economic Geology* 82, 482-488.

S.S. Anthony, F.L. Peterson, F.T. Mackenzie and S.N. Hamlin, S.N. (1989): Geohydrology of the Laura fresh-water lens, Majuro atoll: a hydrogeochemical approach. *Geological Society of America Bulletin* 101, 1066-1075.

B.W. Arnold, J.M. Bahr and R. Fantucci (1996): Paleohydrology of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district. *In* D.F. Sangster, ed., Carbonate-hosted lead-zinc deposits. Society of Economic Geologists Special Publication 4, 378-389.

M.S. Appold and G. Garven (2000): Reactive flow models of ore formation in the Southeast Missouri District: *Economic Geology* 95, 1605-1626.

C. Ayora, A. Soler and J.C. Melgarejo (1990): Hercynian ore deposits from the Catalanian Coastal Ranges. *Acta Geológica Hispánica* 25, 65-73.

C. Ayora, C. Taberner, M.W. Saaltink and J. Carrera (1998): The genesis of dedolomites: a discussion based on textures and reactive transport modeling. *Journal of Hydrology* 209, 346-365.

W. Back and B.B. Hanshaw (1971): Rates of physical and chemical processes in a carbonate aquifer. *In*: Nonequilibrium systems in natural water chemistry. *Advances in Chemistry Series* 106, 77-93.

W. Back, B.B. Hanshaw, T.E. Pyle, L.N. Plummer and A.E. Weidie (1979): Geochemical significance of groundwater discharge and carbonate solution to the formation of Caleta Xel Ha, Quintana Roo, Mexico. *Water Resources Research* 15, 1521-1535.

H.L. Barnes (1983): Ore depositing reactions in Mississippi Valley-type deposits. *In* G. Kisvarsanyi, S.K. Grant, W.P. Pratt and J.W. Koenig, eds., *International Conference on Mississippi Valley Type Lead-Zinc Deposits Proceedings Volume*, 77-85.

H.J. Behr, E.E. Horn, K. Frenzel-Beyme and C. Reutel (1987): Fluid inclusions characteristics of the Variscan and post-Variscan mineralizing fluids in the Federal Republic of Germany. *Chemical Geology* 61, 273-285.

C.M. Bethke (1986): Hydrologic constraints on the genesis of the Upper Mississippi Valley mineral district from Illinois basin brines. *Economic Geology* 81, 233-249.

J.S. Brown (1970): Mississippi Valley Type lead-zinc ores: A review and sequel to the "Behre Symposium". *Mineralium Deposita* 5, 103-119.

A. Canals, E. Cardellach, R. Moritz and A. Soler (1999): The influence of enclosing rock type on barite deposits, eastern Pyrenees, Spain: fluid inclusion and isotope (Sr, S, O, C). *Mineralium Deposita* 34, 199-210.

E. Cardellach, A. Canals and J. Tritlla (1990): Late and post-Hercynian low temperature veins in the Catalanian Coastal Ranges. *Acta Geológica Hispánica* 25, 75-81.

R. G. Deike (1990): Dolomite dissolution rates and possible Holocene dedolomitization of water-bearing units in the Edwards aquifer, South-Central Texas. *Journal of Hydrology* 112, 335-373.

H. Dill and H. Nielsen (1987): Geochemical and geological constraints on the formation of unconformity-related vein barite deposits of Central Europe. *Journal of the Geological Society of London* 144, 91-105.

K. Dunham (1983): Ore genesis in the English Pennines: a fluoritic subtype. *In* G. Kisvarsanyi, S.K. Grant, W.P. Pratt and J.W. Koenig, eds., *International Conference on Mississippi Valley Type Lead-Zinc Deposits Proceedings Volume*, 86-112.

C. Galindo, F. Tornos, D.P.F. Darbyshire and C. Casquet (1994): The age and origin of the barite-fluorite (Pb-Zn) veins of the Sierra del Guadarrama (Spanish central system, Spain): A radiogenic (Nd, Sr) and stable isotope study. *Chemical Geology* 112, 351-364.

G. Garven, S. Ge, M.A. Person and D.A. Sverjensky (1993): Genesis of stratabound ore deposits in the midcontinent basins of North America. 1. The role of regional groundwater flow. *American Journal of Science* 295, 497-568.

K. von Gehlen (1987): Formation of Pb-Zn-F-Ba mineralization in SE Germany: A status report. *Fortschrift Mineralogie* 65, 87-115.

F. Grandia (2000): Origen, evolució i edat dels fluids associats a les mineralitzacions Zn-Pb en carbonats cretàics de la Conca del Maestrat (Castelló-Teruel). *Tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona*, 220 p.

W. Grenthe, M. Stumm, A.C. Laaksoharju, P. Nilson and P. Wikberg (1992): Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chemical Geology* 98, 131-150.

J.S. Hanor (2001): Reactive transport involving rock-buffered fluids of varying salinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65-21, 3721-3732.

A.V. Heyl, A.F. Agnew, E.J. Lyons and C.H. Behre (1959): The geology of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district. U.S. Geological Survey Professional Paper 309, 310 p.

C.A. Hill (1990): Sulfuric acid speleogenesis of Carlsbad Cavern and its relationship to hydrocarbons, Delaware Basin, New Mexico and Texas. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 74, 1685-1694.

C.A. Hill (1995): H<sub>2</sub>S-related porosity and sulfuric acid oil-field karst. *In*: Budd, Saller and Harris, eds., Unconformities and porosity in carbonate strata. American Association of Petroleum Geologists Memoir 63.

M.W. Hitzman and D.W. Beaty (1996): The Irish Zn-Pb-(Ba) orefield. *In*: D.F. Sangster, ed., Carbonate-hosted lead-zinc deposits. Society of Economic Geologists Special Publication 4, 112-143.

C.J. Kaiser, W.C. Kelly, R.J. Wagner and W.C. Shanks III (1987): Geologic and geochemical controls of mineralization in the southeast Missouri barite district. Economic Geology 82, 719-734.

F.W. Kesler (1996): Appalachian Mississippi Valley-type deposits: paleoaquifers and brine provinces. *In*: D.F. Sangster, ed., Carbonate-hosted lead-zinc deposits. Society of Economic Geologists Special Publication 4, 29-57.

J.R. Kyle (1976): Brecciation, Alteration and Mineralization in the Central Tennessee zinc district. Economic Geology 71, 892-903.

J.R. Kyle and J.A. Sounders (1996): Metallic deposits of the Gulf Coast basin: diverse mineralization styles in a young sedimentary basin. *In*: D.F. Sangster, ed., Carbonate-hosted lead-zinc deposits. Society of Economic Geologists Special Publication 4, 218-229.

G.P. Landis and R.J. Tschauer (1990): Late Mississippian karst caves and Ba-Ag-Pb-Zn mineralization in Central Colorado. Part II. Fluid inclusion, stable isotope and rock geochemistry. Data and model of ore deposition. *In*: D.W. Beaty, G.P. Landis and T.B. Thompson, eds., Carbonate-hosted sulfide deposits of the Central Colorado Mineral Belt. Economic Geology Monograph 7, 339-366.

D.L. Leach, J.G. Viets, A. Kozłowski and S. Kibitlewski (1996): Geology, geochemistry, and genesis of the Silesia-Cracow zinc-lead district, southern Poland. *In*: D.F. Sangster, ed.,

Carbonate-hosted lead-zinc deposits. Society of Economic Geologists Special Publication 4, 144-170.

H. Ohmoto, C.J. Kaiser and K.A. Geer (1985): Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted basemetal deposits. *In*: H.K. Herbert and S.E. Ho, eds. Stable isotopes and fluid processes in mineralization. The University of Western Australia Publication 23, 71-120.

S. Olivella, J. Carrera., A. Gens and E.E. Alonso (1994): Nonisothermal multiphase flow of brine and gas through saline media. *Transport in Porous Media* 15, 271-293.

G.S. Plumlee, D.L. Leach, A.H. Hofstra, G.P. Landis, E.L. Rowan and J.G. Viets (1994): Chemical reaction path modeling of ore deposition in Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits of the Ozark region, U.S. mid-continent. *Economic Geology* 89, 1361-1383.

H. Qing and E.W. Mountjoy (1994): Origin of dissolution vugs, caverns and breccias in the middle Devonian Presqu'île Barrier, host of Pine Point MVT deposits. *Economic Geology* 89, 858-876.

R.N. Randell and G.M. Anderson (1996): Geology of the Polaris Zn-Pb deposit and surrounding area, Canadian Arctic Archipelago. *In*: D.F. Sangster, ed., Carbonate-hosted lead-zinc deposits. Society of Economic Geologists Special Publication 4, 307-319.

O.B. Raup (1970): Brine mixing: an additional mechanism of formation of basin evaporates: *American Association of Petroleum Geologists* 12, 2246-2259.

M.W. Saaltink, C. Ayora and J. Carrera (1998): A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water Resources Research* 34-7, 1649-1656.

W.E. Sandford and L.F. Konikow (1989): Simulation of calcite dissolution and porosity changes in saltwater mixing zones in coastal aquifers. *Water Resources Research* 25, 655-667.

E. Schroll, E. (1996): The Triassic carbonate-hosted Pb-Zn mineralization in the Alps (Europe): The genetic position of Bleiberg type deposits. *In*: D.F. Sangster, ed., Carbonate-hosted lead-zinc deposits. Society of Economic Geologists Special Publication 4, 182-194.

A. Soler i C. Ayora (1985): La mineralització kàrstica (Ba, Cu, Pb, Zn, Sb) de Rocabrúna i de Can Pubill, Pirineu Oriental: geologia, morfologia i gènesi. *Acta Geològica Hispànica* 20-2, 107-122.



F. Tornos, C. Casquet, J. Locutura and R. Collado (1991): Fluid inclusions and geochemical evidence for fluid mixing in the genesis of Ba-F (Pb-Zn) lodes of the Spanish central system. *Mineralogical Magazine* 55, 225-234.

R.J. Tschauder, G.P. Landis and R.R. Noyes (1990): Late Mississippian karst caves and Ba-Ag-Pb-Zn mineralization in Central Colorado: Part I. Geologic Framework, mineralogy and cave morphology. *In*: D.W. Beaty, G.P. Landis and T.B. Thompson, eds., Carbonate-hosted sulfide deposits of the Central Colorado Mineral Belt. *Economic Geology Monograph* 7, 308-338.

F. Velasco, J.M. Herrero, P.P. Gil, L. Álvarez and I. Yusta (1994): Mississippi Valley-Type, Sedex and Iron deposits in lower Cretaceous rocks of the Basque-Cantabrian basin, Northern Spain. *In*: Fontboté and Boni, eds., Sediment-hosted Zn-Pb ores. *Special Publication of the Society of Geology Applied to Mineral Deposits* 10, 246-270.

J.G. Viets, A.F. Hostra and P. Emsbo (1996): Solute compositions of fluid inclusions in sphalerite from North American and European Mississippi Valley-type ore deposits: ore fluids derived from evaporated seawater. *In*: D.F. Sangster, ed., Carbonate-hosted lead-zinc deposits. *Society of Economic Geologists Special Publication* 4, 465-482.

T.M. Wigley and L.N. Plummer (1976): Mixing of carbonate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 989-995.



## OBJECTIUS

La present tesi pretén estudiar la generació de cavitats hidrotermals en carbonats, quantificant i comparant el model de barreja de fluids amb d'altres models. La mescla de fluids s'empra també per explicar el rebliment de les cavitats en els jaciments minerals MVT i en els de tipus sòcol-cobertora o de baixa temperatura del Pirineus Orientals. Els càlculs que es fan són:

1. Aïllament dels diferents factors que contribueixen a la dissolució/precipitació de carbonats en barrejar solucions de química diferent però saturades en carbonat (efecte barreja) a temperatures hidrotermals.
2. Avaluació quantitativa dels mecanismes de precipitació/dissolució de carbonats profunds segons els models d'oxidació de  $\text{H}_2\text{S}$  i de precipitació de sulfurs per addició de  $\text{H}_2\text{S}$  i de  $\text{SO}_4^{-2}$  i comparació amb el model de barreja.
3. Simulació dels règims de flux de calor i de fluids en una secció d'un districte tipus pels jaciments de Pb-Zn MVT, tenint en compte la seva evolució temporal.
4. Quantificació del mecanisme d'addició de  $\text{H}_2\text{S}$  i de  $\text{SO}_4^{-2}$  en el cas dels jaciments minerals MVT en una secció bidimensional (2D) de l'entorn d'un cos mineralitzat.
5. Anàlisi de la zonació espacial de la barreja de fluids en la secció 2D i la consegüent precipitació/dissolució de carbonat i de precipitació de sulfurs.
6. Estudi de l'evolució temporal de la barreja de fluids en la secció 2D i dels canvis produïts en la precipitació/dissolució de l'encaixant carbonàtic.

7. Simulació de la generació de cavitats i de precipitació de sulfurs i sulfats dels dipòsits de Ba-Cu de Rocabruna (Pirineus Orientals).
8. Explicació numèrica del desenvolupament en l'espai i en el temps de les cavitats de Rocabruna i del seu rebliment.

## METODOLOGIA

Per poder realitzar els càlculs esmentats, s'ha fet:

1. Recull bibliogràfic sobre porositat en carbonats hidrotermals, models de dissolució de carbonats, dipòsits minerals MVT, dipòsits minerals de baixa temperatura del tipus sòcol-cobertora, càlculs numèrics de transport de fluids i simulacions numèriques de reaccions químiques.
2. Computació numèrica de fluxos de calor i de fluids en medis porosos amb el programa CODE-BRIGHT.
3. Simulació numèrica de barreja de fluids per difusió de soluts incloent-hi les reaccions químiques d'especiació i precipitació/dissolució amb el programa RETRASO.
4. Modelització numèrica de barreja i transport reactiu de soluts i de precipitació i dissolució de minerals en dues dimensions amb el programa RETRASO.

