MODELIZACION DEL PROCESO DE EPISIENITIZACION (DECUARCIFICACION-ALBITIZACION): FORMULACION CINETICA Y TRANSPORTE ADVECTIVO EN MEDIO CONTINUO

J. M. Caballero *

RESUMEN

Se modeliza teóricamente la formación de las episienitas de la Sierra de Guadarrama, consistente básicamente en un proceso acoplado de decuarcificación-albitización. El modelo se basa en un esquema de transporte de masas advectivo en un medio continuo, donde el proceso reactivo se formula desde un punto de vista cinético.

Se demuestra la factibilidad de la formación de estas litologías a partir de fluidos hiposalinos (2,32 % peso NaCl equivalente) en equilibrio parcial con un monzogranito biotítico, asociados a trayectorias de reacción isobáricas y gradientes geotérmicos negativos, enmarcadas en el campo de solubilidad retrógrada del cuarzo y ligadas a la rápida movilización del fluido residente en el medio a alterar durante la apertura tectónica de éste.

El modelo explica el carácter albítico de la alteración a diferencia de esquemas previos, que predicen microclinización en base a las relaciones $\partial \log K_{mic}/\partial T > \partial \log K_{ab}/\partial T$ (0,05739 y 0,05735) y $\partial \log K_{KCI}/\partial T < \partial \log K_{NaCI}/\partial T$ (-0,038 y -0,036). La formación de albita deriva de la presencia de un componente anortítico, dado que $\partial \log K_{an}/\partial T = 0,1293$ >> $\partial \log K_{mic}/\partial T$.

Las relaciones de desequilibrio son muy moderadas, implicando que la intensidad de la alteración sea resultado de la circulación de grandes volúmenes de fluido. Esta característica conlleva, para las constantes de reacción consideradas, la escasa modificación, espacial y temporal, del fluido, siendo prácticamente nula para sus componentes mayoritarios (Na, K y, subordinadamente, el pH).

El modelo demuestra la necesidad del tratamiento de sistemas complejos. En este sentido, el esquema de especiación propuesto demuestra que la evolución del pH a temperatura decreciente no es necesariamente acidificante, sino dependiente del pH del fluido inicial, dado que las concentraciones calculadas implican un control tanto por la disociación del HCl, como de la base NaOH.

Palabras clave: Episienitas, Decuarcificación-albitización, Modelización, Transporte advectivo, Sierra de Guadarrama.

ABSTRACT

The development of episyenites from Sierra de Guadarrama has been modelized. The process mainly consists in a coupled process of dequartzfication-albitization. The model is based on pure advective mass transport in a continuum medium, where the reactive process is formulated from a kinetic point of view.

It is demonstrated the possibility of its formation through the action of low-salinity fluids (2,32 wt % NaCl equiv.), partially equilibrated with a biotite monzogranite, linked to isobaric reaction paths across negative geothermal gradients, intersecting the quartz retrograde solubility field, and associated to a quick fluid-resident mobilization due to the environment tectonic opening.

The model explains the albitic nature of the alteration against former models. These predict microcline formation from the gradient relations $\partial \log K_{mic}/\partial T > \partial \log K_{ab}/\partial T$ (0.05739 and 0.05735) and $\partial \log K_{KCI}/\partial T < \partial \log K_{NaCI}/\partial T$ (-0.038 and -0.036). Albite formation arises from the anortite component presence, because $\partial \log K_{an}/\partial T = 0.1293 >> \partial \log K_{mic}/\partial T$.

^{*} Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid.

Non-equilibrium relations are very small, which implies that alteration intensity arises from the circulation of huge fluid volumes. This process feature together the kinetic rate constants result in a small change, spatial and temporal, of the fluid composition, being practically null for its main components (Na, K and, subordinately to these, the pH).

The model also shows the necessity of handling geochemical systems as complex as possible. In this way, the proposed aqueous speciation proves that pH evolution along decreasing temperature is not necessarily acid, but inlet fluid pH dependent due to the calculated concentrations show that its behavior mainly depends as much from HCl as from the NaOH base dissociation.

Key words: Episyenites, Dequartzfication-albitization, Modelization, Advective transport, Sierra de Guadarrama.

Introducción

Una episienita es una roca hidrotermal resultante de un proceso básicamente de decuarcificación y feldespatización de un granitoide (Leroy, 1978). Las de la Sierra de Guadarrama, Sistema Central, son básicamente albíticas, con una asociación máfica variable, generalmente de tipo cálcico pero también alcalino, que no ha sido descrita previamente en la bibliografía. Se distinguen tipos piroxénicos (hedembergita, augita egirínica), anfibólicos (hastingsita, ferriclinoholmquistita) y biotíticos (biotita annítica). Otros minerales principales asociados son feldespato potásico, común en todos los tipos previamente definidos, y epidota, que aparece en las episienitas biotíticas y, en menor medida, las anfibólicas. Como minerales accesorios característicos se encuentran apatito y titanita (Caballero et al., 1991; Caballero, 1993).

Se caracterizan por preservar la textura macroscópica del protolito. La micro-textura dominante es de tipo reemplazamiento-recrecimiento, donde la plagioclasa inicial es sustituida por una plagioclasa de tipo albita-oligoclasa no zonada. Los máficos aparecen en agregados intergranulares, asociados a cantidades variables de plagioclasa de grano fino a muy fino. Las texturas de estos agregados suelen evidenciar procesos de relleno de cavidades abiertas. La biotita aparece recristalizada, salvo en cristales blindados por feldespato potásico, con neoformación de cristales de grano fino a muy fino asociados a anfíbol y/o epidota y plagioclasa. El feldespato potásico preserva la forma y volumen del feldespato potásico granítico. En general, es una microclina parcialmente albitizada, caracterizada por la presencia de estructuras pertíticas en parche y vénula, y ribetes albíticos intergranulares a favor de bordes de grano. Sólo en los tipos piroxénicos de alta temperatura se observa su total reemplazamiento por albita-oligoclasa. En las zonas de transición con el protolito granítico se pueden observar texturas asociadas a los primeros episodios del proceso de episienitización, con la preservación de cristales de cuarzo relictos, parcialmente sustituidos preferentemente por albita, ya sea en forma de un agregado microcristalino, o por crecimiento de la plagioclasa granítica albitizada.

Esta textura general puede estar parcialmente modificada por el desarrollo tardío de texturas de recristalización dinámica de tipo manto-núcleo sobre la plagioclasa y microclina, posiblemente ligadas a la deformación de un sistema sellado. En este episodio se desarrollan plagioclasas de tipo oligoclasa-andesina en los mantos, cuya presencia está controlada por la existencia del *gap* de miscibilidad peristerítico (Carpenter, 1993).

Los ragos mineralógicos y texturales previamente descritos corresponden a la alteración episienítica *sensu stricto*. Sin embargo, suelen estar retrogradadas dando lugar a tipos microclínicos y albíticocloríticos. No obstante, estos procesos de alteración tardía no modifican, en general, los rasgos texturales principales desarrollados en el proceso de alteración episienítica.

Aparecen en forma de cuerpos tabulares-lenticulares, con direcciones de elongación bien definidas regionalmente y claramente no ligadas a estructuras locales. Macroscópicamente preservan la estructura del protolito a la que se sobreimpone, con un grado de desarrollo variable, una textura cataclástica coetánea con el proceso de alteración hidrotermal (Caballero et al., 1996; González-Casado et al., 1996). Ambas características implican un proceso de alteración asociado a la circulación de fluidos canalizados a favor de estructuras tectónicas altamente permeables respecto al encajante, y con previsibles velocidades de flujo elevadas (Norton, 1984). Son cuerpos no enraizados, entendiéndose como tal la inexistencia de otros tipos litológicos de alteración conectados en profundidad con las episienitas, y compatibles estructuralmente con éstas (Caballero, 1993).

Sobre su génesis, se consideran básicamente dos teorías, las cuales tratan de explicar, al menos, el proceso de decuarcificación.

La más ampliamente aceptada deriva del modelo de Leroy (1978). Este establece cualitativamente, a

partir de las condiciones termo-barométricas deducidas para su formación, que el proceso de episienitización está controlado por el campo de solubilidad retrógrada del cuarzo, el cual se verifica a presiones inferiores a ≈ 100 Mpa y temperaturas entre 650 y 350° C. La alteración sería el resultado de un enfriamiento isobárico (35-40 Mpa), a temperaturas de 350-400° C, de los fluidos hidrotermales presentes en el entorno granítico durante el proceso de enfriamiento de éste.

Por otra parte, Lobato y Fyfe (1990) explican el proceso, también cualitativamente, a partir de una trayectoria ascendente, y gradientes geotérmicos invertidos, de fluidos relativamente fríos y con elevadas relaciones Na/K en origen, expelidos por un proceso de compactación debido a la superposición tectónica de una estructura cabalgante caliente formada por materiales del basamento, sobre materiales sedimentarios.

Hasta el presente, los intentos de modelizar cuantitativamente la formación de estas litologías han partido básicamente de la primera hipótesis, y han sido desarrollados utilizando modelos tipo «batch», basados en un presupuesto de equilibrio local y un entorno isotérmico de tipo cerrado. En estos modelos el progreso de la reacción resulta de la progresiva adición de un fluido reactante, inicialmente en desequilibrio con el medio a alterar. En cualquier caso, dejando aparte el problema del transporte, han resultado insatisfactorios en tanto en cuanto no llegan a explicar las características composicionales fundamentales de los sistemas episieníticos reales.

En este trabajo se avanza un modelo cuantitativo, basado en un esquema de transporte de tipo advectivo en un medio permeable continuo, y en el que el proceso de interacción fluido-roca se formula desde un punto de vista cinético. Se demuestra, partiendo básicamente de la hipótesis de Leroy (1978), que la formación de una episienita puede ser el resultado de la interacción con el medio granítico de un fluido inicialmente en un estado de equilibrio parcial con el mismo protolito.

Condiciones de formación

A partir de una termometría de intercambio isotópico (O), mediante el método de la isoterma (Javoy *et al.*, 1970) y las ecuaciones de fraccionamiento derivadas en Caballero (1993), se han establecido temperaturas de formación que oscilan entre 350° C para los tipos biotíticos y 650° C para los tipos piroxénicos.

El análisis de inclusiones fluidas primarias en epidotas y piroxenos fija presiones de fluido corregidas entre 150 y 170 Mpa. El análisis textural indica que ambos minerales tienden a rellenar cavidades de una estructura oquerosa preexistente, pero no desconectada genéticamente del proceso de alteración episienítico, de donde estas presiones se interpretan como presiones de atrapamiento en un sistema que evoluciona hacia su sellado y, por tanto, próximas a presiones litostáticas. Adicionalmente, el grueso del proceso de alteración (decuarcificación y albitización), que resulta en el desarrollo de la estructura oquerosa, se verifica en un sistema abierto con presiones de fluido hidrostáticas.

Colateralmente, el régimen de paleoesfuerzos deducido para la formación de estas litologías en el Guadarrama, de tipo extensional puro, tiende a reforzar la anterior interpretación (Caballero *et al.*, 1996; González-Casado *et al.*, 1996).

Someramente, y obviando otros mecanismos como pueden ser los procesos de disolución-precipitación, este tipo de régimen de esfuerzos favorece, en un proceso de deformación frágil, un entorno con presiones de fluido hidrostáticas, asociado a la progresiva descompresión del medio previa a los episodios de fracturación. Por contra, los períodos de relajación de esfuerzos, temporalmente de carácter cuasi-instantáneo si están asociados a procesos de fracturación (es decir, si se alcanza el punto crítico de rotura de la roca), se caracterizan por rápidos aumentos de la carga media y, en consecuencia, favorecen situaciones con presiones de fluido no hidrostáticas durante breves períodos (Sibson, 1993).

Los anteriores valores de presiones de fluido, asumiendo una densidad media para los granitos de 2,6 a 2,65 g/cm³, implican una profundidad de formación media de 6,5 km. En cualquier caso, es una estimación mínima dado que se asume que las presiones de fluido calculadas equivalen a las presiones de carga litostática existentes en el momento de atrapamiento, y cualquier desviación implicaría una profundidad de formación mayor.

Los fluidos responsables de la alteración son de moderada salinidad (≤ 6 % peso NaCl equivalente) y carácter no magmático. Los indicadores geoquímicos disponibles (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, Tierras Raras) señalan áreas fuente de naturaleza similar a la del protolito (Casquet *et al.*, 1992; Caballero, 1993; Caballero *et al.*, 1993).

Esta información, especialmente las temperaturas y presiones de fluido, enmarca el proceso de episienitización en el campo de solubilidad retrógrada del cuarzo (fig. 1), y claramente sugiere que la hipótesis formulada por Leroy (1978) es un punto de partida adecuado en cualquier intento de modelización del proceso. Adicionalmente, tanto la naturaleza de los fluidos, como el marco geotectónico deducido para el momento de su formación, descartan un modelo equivalente al propuesto por Lobato y Fyfe (1990) para las episienitas de la Sierra de Guadarrama.

Modelos previos

El primer intento de modelización cuantitativa del proceso de episienitación fue desarrollado por Cathelineau (1987) (ver fig. 1). Este autor parte de una hipótesis inicial de mezcla de fluidos a diferentes temperaturas en el campo de solubilidad retrógrada del cuarzo. Sin embargo, modeliza la interacción de fluidos básicamente subsaturados en cuarzo con litologías graníticas a temperaturas muy inferiores a las propuestas (de 200 a 300° C), dadas las limitaciones del código empleado.

Tornos et al. (1991) desarrollan un modelo tipo «batch» para el sistema SiO₂-Al₂O₃-Na₂O-K₂O-HCl-H₂O. En el modelo se asume un fluido inicial de baja salinidad ($\Sigma Cl^2 = 0.39$ m), originalmente en equilibrio con un granito de feldespato alcalino moscovítico, a una temperatura de 450° C y una presión de 50 Mpa. Este fluido se enfría isobáricamente 1° C dentro del campo de solubilidad y se le hace reaccionar con el granito inicial. Como conclusiones, en primer lugar se deduce que la formación de una mineralogía feldespática requiere pH iniciales superiores a los definidos por el tampón Cuarzo-Feldespato Potásico-Albita-Moscovita y, en segundo lugar, se concluye que la obtención de una albitita en lugar de una microclinita sólo es posible si se imponen relaciones Na/K del fluido superiores a las definidas por el equilibrio con el sistema granítico inicial. Sin embargo, la litología resultante no es el resultado de un proceso integrado de disoluciónprecipitación, sino más bien, resulta de un proceso de disolución diferencial del protolito, en el que la albita permanece como una fase inerte.

Este modelo fue revisado por Casquet et al. (1992) y Caballero (1993). Partiendo de un sistema idéntico al anterior se modifica la evolución P-T del fluido, previa al proceso reactivo. En estos, se asume una depresurización inicial desde 200 a 50 Mpa, simulando una rápida apertura del medio en un proceso de fracturación, junto con una disminución de temperatura entre 500 y 450° C, con el objeto de simular el enfriamiento adiabático asociado. Este fluido alcalinizado (pH = 7) es posteriormente enfriado isobáricamente hasta 420° C, previamente a su reacción con el granito. Como producto final, a elevadas relaciones fluido/roca, se obtiene una microclinita, siendo necesarias, al igual que en el caso anterior, relaciones Na/K iniciales más elevadas que las definidas por el equilibrio inicial para conseguir una albitita. Sin embargo, este modelo muestra dos inconvenientes. En primer



Fig. 1.—Representación de las características P-T de los modelos propuestos para el proceso de episienitización sobre un diagrama de solubilidad del cuarzo en agua (SUPCRT92, Johnson et al., 1992). El área sombreada marca la región de solubilidad retrógrada. a) Cathelineau (1987); b) Tornos et al. (1992); c) Casquet et al. (1993); Caballero (1993); d) Este modelo.

lugar, la descompresión propuesta implica un volumen de precipitación de cuarzo por unidad de volumen de fluido muy superior al obtenido de microclina (relación másica del orden de 10⁵). En segundo lugar, la secuencia zonal obtenida, definida progresivamente por la desaparición de albita, cuarzo y moscovita, y el progresivo incremento en la precipitación de microclina a relaciones fluido/roca crecientes, predice el desarrollo de una zonalidad no observada en los sistemas reales.

Modelo que se propone

Metodología

El modelo propuesto se basa en una descripción temporal y espacial continua, en un medio permeable, del proceso de episienitización, para el cual se emplea una formulación cinética para el conjunto de reacciones heterogéneas consideradas, mientras se asume un estado de equilibrio para el conjunto de reacciones homogéneas de formación de especies acuosas. La aproximación utilizada se basa en la asunción de estado cuasiestacionario para un proceso de transporte advectivo puro en una dimensión (Lichtner, 1985, 1988, 1992). En éste se considera que la evolución temporal de un sistema geoquímico está representada por una secuencia de estados estacionarios, o trayectorias de reacción (Lichtner, 1992), que permite obviar el componente temporal de la ecuación de transporte, referida a unidad de volumen de medio permeable,

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \Psi_j) + \frac{\partial \Omega_j}{\partial x} = -\sum_{m=1}^M v_{jm} I_m \tag{1}$$

al asumir que

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\phi \Psi_j \right) \approx 0 \tag{2}$$

donde ϕ denota porosidad de flujo [porosidad ligada a la circulación de fluidos, Norton y Knapp (1977)].

Esta asunción se sustenta en las grandes diferencias existentes en el contenido de los componentes del sistema entre el medio sólido y la fase fluida. Estas diferencias implican que, para las magnitudes observadas en las velocidades de reacción, las tasas de variación del medio sólido sean lo suficientemente pequeñas como para poder asumir su invariabilidad durante un determinado intervalo temporal y, subsidiariamente, la estabilidad composicional del fluido durante este mismo período temporal (ecuación 2). A efectos prácticos, implica que el problema de evolución temporal se resuelve mediante un esquema preconfigurado de discretización, desligado de la resolución del transporte en la dimensión espacial, en el que se definen tanto la duración como el número de etapas estacionarias del proceso.

En el cálculo, tanto el transporte como los procesos reactivos considerados están referidos a un conjunto de especies acuosas primarias (j = 1,..., N), o número mínimo de especies a partir del cual se puede caracterizar químicamente el sistema, que se define por las anteriores junto con el conjunto de especies secundarias $(i = 1,..., N^{rev})$ y términos finales asociados al conjunto mineral (m = 1,..., M).

En este sentido, el esquema de transporte se resuelve para las concentraciones generalizadas del conjunto de especies primarias, definidas como

$$\Psi_{j} = C_{j} + \sum_{i=1}^{N^{rev}} v_{j,i} C_{i}$$
(3)

y relacionadas con el término de flujo de la expresión [1] mediante

$$\Omega_j = u\Psi_j = v \phi \Psi_j \tag{4}$$

donde u es la velocidad del fluido de Darcy (flujo volumétrico por unidad de superficie y tiempo) y v la velocidad media del fluido en los conductos de circulación.

Las velocidades de reacción heterogénea incluidas en [1] se calculan a partir de la expresión:

$$I_m = -k_m s_m \left[1 - e^{-A_m/RT} \right] \tag{5}$$

donde k_m es la constante de velocidad de reacción (velocidad de reacción intrínseca), s_m el área de superficie efectiva de reacción por unidad de volumen, englobando implícitamente la porosidad de flujo del sistema, y A_m la afinidad de la reacción considerada ¹, mientras que las relaciones entre las distintas especies acuosas está dada por la expresión:

$$m_i = K_i \gamma_i^{-1} \sum_{j}^{N} (\gamma_j m_j)^{v_{j,i}}$$
(6)

Como previamente se ha expuesto, la asunción de estado cuasi-estacionario permite desglosar la evolución mineral del sistema del problema de transporte, la cual se define mediante la expresión

$$\frac{\partial \phi_m}{\partial t} = \overline{V}_m I_m \tag{7}$$

donde ϕ_m es la fracción volumétrica del término final *m* y \overline{V}_m su volumen molar.

Habitualmente, las formulaciones continuas de procesos reactivos se basan en la asunción de volumen constante para el fluido (Phillips, 1991), como es el caso del programa MPATH. Sin embargo, la trayectoria termobárica propuesta para el modelo implica fuertes diferencias en la densidad del agua ($\rho_{H20, 470^\circ C, 55MPa} = 0,379; \rho_{H20, 450^\circ C, 55MPa} = 0,447 \text{ gr cm}^3$), que impiden el uso de este tipo de esquemas. En este sentido, la variabilidad volumétrica del H_2O a lo largo de la trayectoria propuesta implica a su vez un flujo volumétrico variable, en base al principio de conservación de masas, de donde y dado que a efectos prácticos la fracción del solvente involucrada en el proceso reactivo es irrelevante, se tiene que

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(u \rho_{H_2 O} \right) \cong 0 \tag{8}$$

transformándose el esquema inicial de transporte (1) en

$$\mu \rho_{H_2O} \frac{\partial \Psi_j^*}{\partial x} = -\sum_{m=1}^M v_{jm} I_m \tag{9}$$

siendo Ψ_j^* la concentración generalizada referida a unidad de masa del solvente.

La corrección de la velocidad de Darcy se realiza con la expresión:

$$u(x) = u(0)\frac{\rho_{H,O}(0)}{\rho_{H,O}(x)}$$
(10)

asociándose la variación de esta variable con la porosidad de flujo (ϕ), mientras que se considera constante la velocidad del fluido (v) (ecuación 4). Partiendo de esta base, se efectúa la misma corrección sobre el área de superficie efectiva de reacción, que aparece englobado en la expresión de velocidad de reacción (5). Adicionalmente, se ha impuesto la condición de porosidad de flujo constante en el tiempo para una posición dada, si bien la porosidad total del sistema puede fluctuar con el tiempo durante la historia de alteración.

El cálculo se ha realizado con una versión adaptada al problema planteado del código MPATH (Lichtner, 1992). El esquema seguido y las ecuaciones empleadas se desarrollan en el Apéndice.

En otro sentido, las modificaciones realizadas al código son: (1) mejora de la precisión para posibilitar el tratamiento de situaciones de débil desequilibrio fluido-roca, (2) cálculo del proceso de interacción fluido-roca con soluciones sólidas, (3) tratamiento de situaciones con fluidos de volumen variable en un entorno de porosidad de flujo también variable y, (4) corrección del código para el correcto tratamiento de sistemas no isotérmicos.

Características del modelo

Se ha simulado la interacción de un monzogranito biotítico (tabla 1) con un fluido hiposalino (Σ Cl⁻ = 0,4 m), cuya salinidad es equivalente (% peso NaCl equivalente = 2,32 en la posición inicial, x = 0 m; tabla 2) a la de los fluidos más diluidos definidos en estos sistemas (Caballero, 1993). El sistema modelizado (SiO₂-Al₂O₃-FeO-CaO-Na₂O-

¹ A_m denota la afinidad para una reacción dada, definida como $A_m = -RT \ln (Q_m/K_m)$, donde K_m es la constante de equilibrio y Q_m el producto de actividades de la reacción considerada (Helgeson, 1979).

 K_2O -ClH- H_2O) está caracterizado por las 9 especies primarias listadas en la tabla 1.

La especiación del fluido percolante en la posición inicial está controlada por un estado de equilibrio parcial con el monzogranito [equilibrio con la asociación mineral cuarzo-microclina-annita-plagioclasa (Ab low 98-An 2)], con valores del pH, temperatura y presión de fluidos de 6,60, 470° C y 55 Mpa respectivamente (tabla 2). El ajuste inicial del fluido a una plagioclasa de tipo albítico como el previamente definido (An 2) se justifica a partir de la frecuente aparición de albita deutérica intergranular en los sistemas graníticos.

La velocidad de Darcy del fluido en el punto inicial es de 15 m/año y la longitud del sistema planteado es de 40 m. En el modelo se emplea un perfil térmico temporalmente estable, con un gradiente negativo de $0,5^{\circ}$ C/m y una temperatura en la posición inicial de 470° C, en condiciones isobáricas (55 Mpa). La duración de cada etapa estacionaria se ha fijado en 50 años, para un tiempo evolutivo total de 1,6 x 10⁵ años.

Las constantes de equilibrio para las reacciones de hidrólisis y especiación en el medio acuoso han sido calculadas con el programa SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992). Las fuentes de los distintos parámetros utilizados se especifican en la tabla 1.

Los bajos valores estimados de la fuerza iónica efectiva ($\overline{l} < 0,03$ m, tabla 2) permiten asignar un valor de actividad uno para el solvente y un coeficiente de actividad también unidad para las especies neutras (Sverjensky, 1987; Nordstrom y Muñoz, 1994). El cálculo de los coeficientes de actividad de las especies cargadas se efectúa a partir de la ecuación de Debye-Hückel extendida

$$\log \gamma_i = \frac{A_{\gamma} Z_i^2 \sqrt{\bar{I}}}{1 + \mathring{a}_i B_{\gamma} \sqrt{\bar{I}}}$$
(11)

donde los coeficientes de Debye-Hückel del solvente A_{γ} y B_{γ} han sido calculados con las ecuaciones de Oelkers y Helgeson (1991), utilizándose la ecuación propuesta por Johnson y Norton (1991) para el cálculo de la constante dieléctrica del agua. En la anterior expresión se utiliza un valor medio para el rango de temperatura considerado, calculado a 460° C, del parámetro de tamaño iónico (a_1) del electrolito. Se han calculado con las ecuaciones de Helgeson *et al.* (1981) y Shock *et al.* (1992), a partir de los radios cristalográficos de Helgeson y Kirkham (1976) y las constantes de Johnson *et al.* (1992) para la función del solvente g.

Para la plagioclasa se utiliza un modelo de mezcla molecular ideal (Kerrick y Darken, 1975). Las velocidades de reacción de este mineral se calculan por separado para sus dos componentes, en función de sus relaciones individuales de equilibrio con el fluido. Se emplea la relación

$$I_m = -x_m k_{plg} s_{plg} \left[1 - e^{-A_m/RT} \right]$$
(12)

donde m denota el componente considerado y x su fracción molar.

La utilización de esta expresión implica el cálculo de la velocidad total de reacción de la plagioclasa y el sentido de la reacción en función de su Indice de Saturación Total (Ω_T).

$$\Omega_T = \frac{Q_{ab}^*}{K_{ab}} + \frac{Q_{an}^*}{K_{an}}$$
(13)

donde K_i denota la constante de equilibrio y Q_i^* el producto de actividad iónica (Denis y Michard, 1983; Rabinowicz *et al.*, 1995). Un valor de $\Omega_T > 1$ implica un estado de sobresaturación del fluido respecto a un rango composicional de la plagioclasa cuyos límites están definidos por los Indices de Saturación Estequiométrica (Ω_S)² superiores a 1; $\Omega_T < 1$ denota un estado de subsaturación respecto a cualquier composición del sólido; $\Omega_T = 1$ implica un estado de equilibrio respecto a una plagioclasa cuya composición está definida por el coeficiente de distribución (*D*), donde

$$D = \frac{x_{ab}}{1 - x_{ab}} = \frac{Q_{ab}^* K_{an}}{Q_{an}^* K_{ab}}$$
(14)

o de desequilibrio en caso contrario. En este último presupuesto se asume el desarrollo de un proceso de intercambio iónico plagioclasa-fluido, sin modificación del contenido total de esta fase. Adicionalmente, en una situación de sobresaturación de un fluido con composición constante, la aproximación utilizada implicaría la estabilización a largo plazo de una plagioclasa con composición definida por el coeficiente de distribución.

Con esta aproximación, en la primera etapa, durante el reajuste de la plagioclasa cálcica original, se verifica un proceso combinado de recristalización (albitización)-crecimiento mineral. En la segunda etapa opera un reajuste composicional continuo de esta fase, mediante la precipitación de una plagioclasa cuya composición está determinada por la desviación al equilibrio con el fluido de sus dos componentes y no por el coeficiente de distribu-

² El Indice de Saturación Estequiométrica (Ω_S) está definido por la relación $\Omega_S = Q_{ab}^* Q_{an}^* {}^{(l-x)} / [x^x K_{ab}^x (l-x)^{(l-x)} K_{an}^{(l-x)}]$, donde x denota la fracción molar de albita (Thortenson y Plummer, 1977). Este índice estima, a diferencia del Indice de Saturación Total, el estado de saturación de un sólido de composición constante respecto a un fluido dado.

		Fluido		
Especies primarias	(H ₂ O); SiO _{2,aq} ; Na ⁺ ; K ⁺	; H ⁺ ; Cl ⁻ ; Al ³⁺ ; Ca ²⁺ ; Fe ²⁺		
Especies secundarias	OH ⁻ ; ⁽²⁾ Al(OH) ²⁺ ; Al(O H ₃ SiO ₄ ; ⁽¹⁾ HCl; ⁽³⁾ KAl(O	H) ₂ ^{+; (2)} Al(OH) ₃ ; Al(OH) ₄ ⁻ ; C OH) ₄ ; ⁽¹⁾ KCl; ⁽¹⁾ KOH; NaCl;	CaCl ⁺ ; CaCl ₂ ; ⁽⁴⁾ Ca(OH) ⁺ ; ⁽²⁾ NaOH; NaHSiO ₃ ; ⁽²⁾ NaA	FeCl ⁺ ; FeCl ₂ ; Al(OH) ₄
		Monzogranito		
Mineralogía	Cuarzo Q	Plagioclasa Ab, low 85 - An 15	Microclina Mc	Annita Ann
Fracción volumétrica (%)	28	30	28	10
Dimensión grano (mm)	6,0	0,6	6,0	3,0
$k_m \pmod{\operatorname{cm}^{-2} s^{-1}}$	$1,4 \times 10^{-9}$	$1,0 \ge 10^{-10}$	$2,5 \times 10^{-11}$	5,6 x 10 ⁻¹⁵
$k^m \cdot s_m \cdot 10^{-5} (*)$	3,9 x 10 ⁻¹⁴	$3,0 \times 10^{-14}$	7,0 x 10 ⁻¹⁶	1,1 x 10 ⁻¹⁷
	Reacci	ones heterogéneas irreversibles		
	Albita + 4H ⁴ (1) Microclina + Anortita + 8H ⁴ Annita + 10H ⁺ ⇐	Cuarzo \Leftrightarrow SiO _{2,aq} $\Rightarrow \aleph a^{+} + Al^{3+} + 3SiO_{2,aq} + 2A^{-}$ $+ 4H^{+} \Leftrightarrow K^{+} + Al^{3+} + 3SiO_{2,aq}$ $\Rightarrow \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2SiO_{2,aq}$ $\Rightarrow K^{+} + Al^{3+} + 3Fe^{2+} + 3SiO_{2,aq}$	2H ₂ O ₁ + 2H ₂ O + 4H ₂ O _{aq} + 6H ₂ O	

TT 11 1	O 1 1 1 1	/ / /	and the second for the second se
lahia i		narametros cineticos	v reacciones neterogeneas iitilizadas
i aora i	· Complejos acuosos	paramentos emetreos	y reactiones never ogeneus utilizadas.

Los parámetros termodinámicos empleados en el cálculo de las constantes de equilibrio para los distintos complejos acuosos y minerales han sido tomados de la base de datos del programa SUPCRT92 (Johnson *et al.*, 1992), excepto los indicados por un superíndice entre paréntesis, en cuyo caso son: (1) Sverjensky *et al.* (1991); (2) Pokrovskii y Helgeson (1995); (3) Oelkers *et al.* (1995); (4) Shock *et al.* (1997). (*) Ver texto.

ción, como generalmente se asume en este tipo de modelos (Murphy et al., 1988; Rabinowicz et al., 1995).

Este planteamiento deriva en una aproximación intermedia entre un presupuesto de equilibrio local, generalmente aceptado como válido en sistemas de alta temperatura (Knapp, 1989), y que implica un reajuste composicional continuo e instantáneo del conjunto fluido-roca donde la composición final del sólido depende de la naturaleza del sistema en su conjunto (fase sólida y fluida), y el tipo de modelos empleado en sistemas de baja temperatura, en los que se presupone la imposibilidad de un reajuste composicional efectivo de la fase sólida, asumiéndose una composición invariable para ésta. En éstos se define un proceso combinado de precipitacióndisolución, donde se asume un aislamiento fluidoroca efectivo en los procesos de precipitación $(\Omega_T > 1)$, en los que la composición del precipitado sólo está definida por el fluido, como previamente se ha comentado, y la posible disolución estequiométrica del sólido, en función de su Indice de Saturación Estequiométrica ($\Omega_s < 1$).

El planteamiento propuesto se sustenta en la evidencia empírica de ausencia de zonado de la plagioclasa, posiblemente debido tanto a sus características microestructurales, como a las temperaturas del proceso. Las primeras implican, como previamente ha sido puesto de manifiesto, una elevada permeabilidad de esta fase que impide el aislamiento efectivo de sus zonas internas con el medio acuoso (Walker *et al.*, 1995). En segundo lugar, las elevadas temperaturas deben facilitar, en conjunción con las elevadas áreas de superficie de contacto con el medio acuoso, el rápido reajuste composicional de esta fase, restando validez a una aproximación al problema planteado basada en el concepto de saturación estequiométrica, es decir, de un sólido de composición constante (Glynn y Reardon, 1990; Königsberger y Gamsjäger, 1992).

Se asumen las velocidades de reacción intrínsecas como constantes, independientes tanto de la temperatura como, en aquellas reacciones dependientes de este parámetro, del pH. El cálculo ha sido efectuado en base a una temperatura de 460° C y, para feldespatos y biotita, con un pH de 6,6. Se han empleado las ecuaciones de Tester et al. (1994) para el cuarzo, Helgeson et al. (1984) para albita y microclina y la expresión de Lichtner (1992), que relaciona la temperatura con la velocidad de reacción intrínseca, para la biotita. Esta última se ha obtenido a partir de la velocidad a 25° C calculada con la expresión de Kalinowski y Schweda (1996) y una entalpía standard de activación de 5,99 kcal mol⁻¹, obtenida a partir de la expresión para silicatos de Wood y Walther (1983) (tabla 1).

	-		-		
	x = 0 m	x = 40 m t = 50 años	x = 40 m t = 80.000	x = 40 m t = 160.000	$T = 450^{\circ} \text{ C}$ $(x = 40 \text{ m})$
SiO _{2.aq}	0,18710 x 10 ⁻¹	0,19444 x 10 ⁻¹	0,18776 x 10 ⁻¹	0,18591 x 10 ⁻¹	0,18701 x 10 ⁻¹
Na ⁺	0,11131 x 10 ⁻¹ >	0,24647 x 10 ⁻¹	0,24661 x 10 ⁻¹	0,24661 x 10 ⁻¹	0,24662 x 10 ⁻¹
K+	0,16818 x 10 ⁻²	0,38317 x 10 ⁻²	0,38253 x 10 ⁻²	0,38252 x 10 ⁻²	0,38238 x 10 ⁻²
H+	0,25120 x 10 ⁻⁶	0,21036 x 10 ⁻⁶	0,21038 x 10 ⁻⁶	0,21037 x 10 ⁻⁶	0,21036 x 10 ⁻⁶
Cl	0,12807 x 10 ⁻¹	0,28477 x 10 ⁻¹	0,28475 x 10 ⁻¹	0,28475 x 10 ⁻¹	0,28474 x 10 ⁻¹
Al ³⁺	0,13398 x 10 ⁻²⁰	0,14955 x 10 ⁻²²	0,18230 x 10 ⁻²²	0,18686 x 10 ⁻²²	0,20690 x 10 ⁻²²
Ca ²⁺	0,18838 x 10 ⁻⁸	0,53545 x 10 ⁻⁷	0,15619 x 10 ⁻⁷	0,16156 x 10 ⁻⁷	0,17768 x 10 ⁻⁷
Fe ²⁺	0,10202 x 10 ⁻⁹	0,30306 x 10 ⁻¹⁰	0,29408 x 10 ⁻¹⁰	0,29451 x 10 ⁻¹⁰	0,16579 x 10 ⁻⁹
OH-	0,15360 x 10 ⁻⁵	0,54651 x 10 ⁻⁵	0,54644 x 10 ⁻⁵	0,54647 x 10 ⁻⁵	0,54650 x 10 ⁻⁵
Al(OH) ²⁺	0,30489 x 10 ⁻¹⁴	0,15512 x 10 ⁻¹⁵	0,18906 x 10 ⁻¹⁵	0,19381 x 10 ⁻¹⁵	0,21460 x 10 ⁻¹⁵
$Al(OH)_2^+$	0,22777 x 10 ⁻⁹	0,37226 x 10 ⁻¹⁰	0,45365 x 10 ⁻¹⁰	0,46506 x 10 ⁻¹⁰	0,51498 x 10 ⁻¹⁰
Al(OH) ₃	0,19622 x 10 ⁻⁵	0,12884 x 10 ⁻⁵	0,15699 x 10 ⁻⁵	0,16095 x 10 ⁻⁵	0,17824 x 10 ⁻⁵
Al(OH) ₄	0,53869 x 10 ⁻⁵	0,67444 x 10 ⁻⁵	0,82171 x 10 ⁻⁵	0,84247 x 10 ⁻⁵	0,93301 x 10 ⁻⁵
CaCl ⁺	0,64938 x 10 ⁻⁶	0,10948 x 10 ⁻⁴	0,31935 x 10 ⁻⁵	0,33033 x 10 ⁻⁵	0,36327 x 10 ⁻⁵
CaCl ₂	0,35834 x 10 ⁻⁴	0,98469 x 10 ⁻⁴	0,28721 x 10 ⁻⁴	0,29708 x 10 ⁻⁴	0,32670 x 10 ⁻⁴
CaOH ⁺	0,11073 x 10 ⁻⁷	0,53058 x 10 ⁻⁶	0,15475 x 10 ⁻⁶	0,16008 x 10 ⁻⁶	0,17606 x 10 ⁻⁶
FeCl ⁺	$0,56542 \times 10^{-7}$	0,12591 x 10 ⁻⁷	0,12217 x 10 ⁻⁷	0,12235 x 10 ⁻⁷	0,68871 x 10 ⁻⁷
FeCl ₂	0,69939 x 10 ⁻⁷	0,10522 x 10 ⁻⁷	0,10209 x 10 ⁻⁷	0,10223 x 10 ⁻⁷	0,57547 x 10 ⁻⁷
HSiO3	0,19377 x 10 ⁻⁶	0,98874 x 10 ⁻⁶	0,95466 x 10 ⁻⁶	0,94531 x 10 ⁻⁶	0,95095 x 10 ⁻⁶
HCl	0,29827 x 10 ⁻²	0,22582 x 10 ⁻³	0,22584 x 10 ⁻³	0,22583 x 10 ⁻³	0,22580 x 10 ⁻³
KCl	0,24854 x 10 ⁻¹	0,22745 x 10 ⁻¹	0,22706 x 10 ⁻¹	0,22705 x 10 ⁻¹	0,22696 x 10 ⁻¹
KOH	0,26233 x 10 ⁻⁵	0,79187 x 10 ⁻⁵	0,79044 x 10 ⁻⁵	0,79047 x 10 ⁻⁵	0,79024 x 10 ⁻⁵
KAl(OH) ₄	0,62356 x 10 ⁻⁴	0,52241 x 10 ⁻⁴	0,63541 x 10 ⁻⁴	0,65145 x 10 ⁻⁴	0,72121 x 10 ⁻⁴
NaCl	0,359284	0,348344	0,348532	0,348531	0,348534
NaOH	0.53709 x 10 ⁻²	0,25938 x 10 ⁻²	0,25950 x 10 ⁻²	0,25952 x 10 ⁻²	0,25954 x 10 ⁻²
NaHSiO ₃	0,53710 x 10 ⁻⁵	0,14165 x 10 ⁻⁴	0,13685 x 10 ⁻⁴	0,13551 x 10 ⁻⁴	0,13632 x 10 ⁻⁴
NaAl(OH) ₄	0,56602 x 10 ⁻³	0,39912 x 10 ⁻³	0,48656 x 10 ⁻³	0,49886 x 10 ⁻³	0,55249 x 10 ⁻³
Ī	10,281 x 10 ⁻²	20,849 x 10 ⁻²	20,849 x 10 ⁻²	20,849 x 10 ⁻²	20,849 x 10 ⁻²
				·····	

Tabla 2.—Composición del fluido (unidades molales) para distintos momentos evolutivos.

Las cuatro primeras columnas se refieren al fluido inicial (x = 0 m; $T = 470^{\circ}$ C) y tres momentos evolutivos del fluido de salida del sistema (x = 40 m). En la última columna se indica, a efectos comparativos, la especiación a una temperatura de 450° C para una hipotética evolución en sistema cerrado del fluido inicial.

Dada la naturaleza de la deformación asociada a estas litologías, penetrativa y con escaso desarrollo de planos macroscópicos de fractura (González Casado et al., 1996), la estimación del área de superficie de reacción por unidad de volumen se realiza partiendo del presupuesto de un sistema poroso homogéneo, donde el área de superficie de reacción se estima a partir del área de superficie total y no de un sistema fracturado, donde el área de superficie de reacción se estima a partir de la densidad y superficie característica de sus planos de fractura (Steefel y Lasaga, 1994). El cálculo se realiza considerando a la roca como un agregado de granos cúbicos, con textura granuda y grano grueso (Lichtner, 1992). Las dimensiones elegidas se recogen en la tabla 1. El tamaño de la plagioclasa corrige, en un factor de 10 respecto al de la microclina y cuarzo, las diferencias en el área de superficie que implica la naturaleza intrínsecamente permeable de este mineral sobre una estimación basada en el tamaño de grano medio (Walker et al., 1995).

Sin embargo, la aplicación de los anteriores parámetros en el cálculo del área de superficie de reacción debe mediatizarse. Tanto datos experimentales como cálculos teóricos sugieren que las áreas de reacción efectivas son muy inferiores a las áreas de superficie totales, con factores correctores del orden de 10^{-2} a 10^{-5} (Knapp, 1989); en esta línea, Norton y Knapp (1977) estiman que la porosidad de flujo es una pequeña fracción (de 10⁻² a 10⁻⁶) de la porosidad total de la roca. En el modelo se consideran las menores velocidades de reacción posibles a partir de las anteriores estimaciones (factor corrector de 10⁻⁵). No obstante, si se consideran las incertidumbres asociadas a las velocidades de reacción experimentales, sistemáticamente más rápidas (hasta tres órdenes de magnitud) que las deducidas a partir del análisis de sistemas reales, aún considerando las posibles diferencias que surgen en la estimación del área de superficie de reacción real (Velbel, 1989; Blum, 1994), las relaciones finales utilizadas del producto $k_m \cdot s_m$ representan realmente un valor medio (tabla 1).



Fig. 2.—Estado del sistema (fracciones volumétricas), para distintos momentos de su evolución a largo plazo (tiempo en años). La fracción volumétrica de la biotita es constante, si bien, a efectos de representación, se trunca su área para un tiempo de evolución de 160.000 años, en las posiciones selladas del sistema (porosidad $\leq 0,0$).

Temporalmente, el área de superficie efectiva de reacción se asume variable, de acuerdo con la expresión (Lichtner, 1992; 1996):

$s_m(x,t) = s_m(x,0) \left[\frac{\phi_m(x,t)}{\phi_m(x,0)} \right]^{2/3}$ (15)

Resultados

La evolución del sistema a largo plazo consiste en un proceso temporalmente continuo y monótono, e inicialmente combinado, de disolución de cuarzo y precipitación de plagioclasa, continuándose este último en ausencia de cuarzo. La evolución se

	20000 a	40000 a	60000 a	80000 a	100000 a	120000 a	140000 a	160000 a
0 <i>m</i>	Ab 98,0	Ab 98,0	Ab 98,0	Ab 98,0				
20 m	Ab 95,1	Ab 95,8	Ab 95,8	Ab 95,7	Ab 95,7	Ab 95,7	Ab 95,6	Ab 95,6
40 m	Ab 87,1	Ab 93,4	Ab 94,1	Ab 93,9	Ab 93,7	Ab 93,6	Ab 93,5	Ab 93,5

Tabla 3.--Evolución temporal de la composición de la plagioclasa en distintas posiciones espaciales.

Tabla 4.-Balance de masas para distintos momentos evolutivos del sistema.

	$\Psi^0(m)$	20000 a	40000 a	60000 a	80000 a	100000 a	120000 a	140000 a	160000 a
SiO _{2 aa}	0,1872 x 10 ⁻¹	2,15	2.04	1,19	0,40	-0,09	-0,35	-0,49	-0,59
Na ^{+^{2,aq}}	0,37636	-0,06	-0,03	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02
K+	0,2660 x 10 ⁻¹	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Al ³⁺	0,6357 x 10 ⁻³	-21,0	-16,0	-13,7	-11,9	-10,8	-10,2	-9,9	-9,7
Ca ²⁺	0,3650 x 10 ⁻⁴	116,3	-0,6	-3,0	-12,1	-10,9	-10,1	-9,4	-9,1
Fe^{2+}	0,1266 x 10 ⁻⁶	-81,9	-82,3	-82,3	-82,3	-82,2	-82,2	-82,2	-82,2

Los incrementos (%), están referidos a la concentración generalizada inicial (Ψ^0 ; unidades molales).

Tabla 5.—Log (Q_m/K_m) e Indices de Solubilidad Total de la plagioclasa $(\Omega_{T,plg})$ en la posición x = 40 m.

	19950 a	39950 a	59950 a	79950 a	99950 a	119950 a	139950 a	159950 a
Cuarzo	-4.977 x 10 ⁻²	-5.022 x 10 ⁻²	-5,388 x 10 ⁻²	-5.726 x 10 ⁻²	-5.941 x 10 ⁻²	-6.052 x 10 ⁻²	-6,116 x 10 ⁻²	-6,156 x 10 ⁻²
Albita	9.877 x 10 ⁻³	4,462 x 10 ⁻³	2.070 x 10 ⁻³	1.652 x 10 ⁻³	1.594 x 10 ⁻³	1,590 x 10 ⁻³	1,567 x 10 ⁻³	1,534 x 10 ⁻³
Anortita	-1.213 x 10 ⁻²	-7.283 x 10 ⁻³	2.787 x 10 ⁻³	2.780 x 10 ⁻³	2.338 x 10 ⁻³	2.044 x 10 ⁻³	1.853 x 10 ⁻³	1.721 x 10 ⁻³
Microclina	-3.079 x 10 ⁻²	-5.978 x 10 ⁻³	-4,966 x 10 ⁻³	-6,401 x 10 ⁻³	-7.329 x 10 ⁻³	-7,873 x 10 ⁻³	-8,229 x 10 ⁻³	-8,473 x 10 ⁻³
Annita	1,220 x 10 ⁻³	1,214 x 10 ⁻³	1,221 x 10 ⁻³	1,222 x 10 ⁻³				
$\Omega_{T,plg}$	1,0165	1,0086	1,0049	1,0039	1,0038	1,0037	1,0036	1,0035

muestra en la figura 2, donde se representa el estado del sistema en distintos momentos evolutivos durante el tiempo de 160.000 años.

A corto plazo, es posible distinguir una etapa temprana en la que se reajusta la composición de la plagioclasa cálcica original, fuertemente desequilibrada con el fluido percolante. Tanto espacial como temporalmente, esta etapa se caracteriza, al igual que el proceso a largo plazo, por valores del Indice de Saturación Total de la plagioclasa superiores o iguales a 1 ($\Omega_{T, plag} \ge 1$), donde la igualdad sólo se verifica en la posición inicial (x = 0 m). En esta etapa se propaga un frente de albitización, que alcanza la posición extrema de la columna de alteración (x = 40 m) en un tiempo de 40.000 años. La composición de la plagioclasa estabilizada en la propagación de este frente muestra prácticamente un carácter estacionario durante la historia de alteración considerada (tabla 3).

Espacialmente, el proceso también se caracteriza por su continuidad, sin la presencia de frentes de reacción netos (fig. 2). Como se puede observar en esta figura, la velocidad del proceso de alteración no es espacialmente constante, acelerándose progresivamente hacia las posiciones de menor temperatura. Este hecho es explicado por el carácter advectivo del proceso, donde las altas velocidades de flujo respecto a las velocidades de reacción impiden la compensación efectiva del incremento de la afinidad de reacción, en valores absolutos, asociado a la variación térmica en la columna de alteración.

Espacialmente, las velocidades de precipitación de la plagioclasa también son crecientes. Temporalmente, y considerando el volumen total del sistema, el proceso de albitización se modera progresivamente. Este comportamiento se refleja en los balances de masa totales de Na⁺ y Ca²⁺ entre el fluido de entrada y el de salida (tabla 4).

La disminución en el tiempo de la velocidad de precipitación de la plagioclasa está básicamente controlada por la progresiva reducción de la concentración de SiO_{2,aq} (fig. 3a), asociada a la desaparición del cuarzo (fig. 3b). La correlación se pone de manifiesto en la evolución de los parámetros de equilibrio y saturación de la plagioclasa [relaciones parciales de equilibrio [log(Q_m/K_m)] e índices de solubilidad total ($\Omega_{T, plg}$) en la posición x = 40 m (tabla 5), los cuales muestran también una evolu-



Fig. 3.—(a) Evolución de la concentración de SiO_{2,aq} (unidades molales); la línea discontinua marca las concentraciones en equilibrio con cuarzo. (b) Velocidades de disolución del cuarzo para distintos momentos de la historia evolutiva del sistema (tiempo en años). Se puede apreciar el progresivo decaimiento de ambos parámetros asociado a la progresiva desaparición del cuarzo del medio.

ción temporal decreciente. Adicionalmente, estos parámetros definen un sistema siempre en un estado de sobresaturación extremadamente moderado respecto a esta fase, especialmente a largo plazo, con relaciones 1,000 < $\Omega_{T, plg}$ < 1,005. Esta pauta, si bien representa la evolución en la posición considerada (x = 40 m), es común para el conjunto del sistema.

La plagioclasa tiende a aumentar su contenido en anortita en respuesta tanto al progresivo decrecimiento de la concentración de $SiO_{2, aq}$ (fig. 3a), como al incremento en las concentraciones de Ca²⁺ y Al³⁺ del medio fluido (fig. 5a y 5b). En cualquier caso, las variaciones son extremadamente moderadas (tabla 2), y reflejan la también pequeña evolución composicional del fluido.

El fluido siempre se encuentra en un estado de subsaturación respecto a la microclina. Una vez reajustada la plagioclasa original, su Indice de Saturación experimenta un progresivo decrecimiento, también asociado a la evolución de las concentraciones de SiO_{2, aq}. Sin embargo, tanto la baja velocidad de reacción intrínseca considerada en el modelo, como un estado de subsaturación generalmente muy moderado ($\Omega_{T,M_c} \ge 20.000$ años ≈ 0.98 ; tabla 5), evitan la desaparición efectiva de esta fase durante el tiempo de evolución analizado (fig. 2), y permiten explicar las texturas de desequilibrio observadas en este mineral (reemplazamiento parcial por albita).

La biotita siempre se encuentra en un estado de ligera sobresaturación ($\Omega_{Ann} \approx 1,003$), relativamente estable a lo largo de la evolución del sistema (tabla 5); este estado, conjuntamente con la baja velocidad de reacción intrínseca de esta fase, impone en la práctica un volumen constante para este mineral (fig. 2).

El conjunto de procesos descritos implica un incremento inicial de la porosidad total del sistema, asociado a la mayor velocidad de disolución del cuarzo respecto a la de precipitación de la plagioclasa, como se deduce a partir del análisis textural. Este comportamiento se invierte en los estadios avanzados de la evolución debido a la progresiva precipitación de plagioclasa en ausencia de cuarzo. El proceso implica el progresivo sellado del sistema y, previsiblemente, debe contribuir, en asociación con la evolución tectónica del entorno de alteración, a la modificación del régimen de presiones de fluidos deducido para estos sistemas, transitando desde presiones de fluido hidrostáticas (sistema abierto) a condiciones litostáticas. Para las condiciones de partida impuestas al modelo, se consigue el sellado final de la columna de alteración en un tiempo aproximado de 160.000 años.

El comportamiento de las especies primarias Na⁺ y K⁺ refleja claramente el carácter claramente advectivo del sistema modelizado. Estas presentan concentraciones estacionarias a lo largo de la evolución temporal considerada, similares a las definidas en una hipotética evolución del fluido en sistema cerrado, donde las diferencias en los valores de la concentración sólo se manifiestan en la tercera o cuarta cifra significativa (tabla 2, fig. 4). Ambas características reflejan la práctica independencia en la evolución del subsistema Na-K-Cl-H₂O del fluido respecto al proceso de alteración, incluso para un



Fig. 4.—(a) Perfiles de concentración de las especies Na⁺ y K⁺. (b) Valores del pH en la columna de alteración indicando, en conjunto, un proceso de alcalinización del fluido a lo largo de la trayectoria de flujo, a temperaturas progresivamente decrecientes. Estos perfiles son prácticamente constantes en el tiempo. Los puntos marcan los perfiles para una hipotética evolución del fluido en sistema cerrado y muestran la prácticamente nula incidencia del proceso de alteración en estos componentes del sistema.

fluido tan moderadamente salino (2,32 % peso equivalente NaCl) como el considerado en el modelo, explicable por las elevadas concentraciones iniciales de sus tres primeros componentes (Na, K y Cl), del orden de 10^{-1} a 10^{-2} m (tabla 4).

Subordinadamente, el pH del sistema muestra un comportamiento similar, estando exclusivamente controlado por la evolución del fluido durante el proceso de alteración. Como se observa en la figura 4b y tabla 2, al igual que las especies anteriormente consideradas, los valores del pH son en la práctica tanto estacionarios como iguales a los de una hipotética evolución del fluido en sistema cerrado.

Como es previsible, la concentración de las especies primarias asociadas a los componentes minoritarios del fluido, con concentraciones generalizadas iniciales del orden de 10^{-2} m (SiO_{2, aq}) o menores (Al³⁺, Ca²⁺, Fe²⁺), son sensibles, tanto temporal como espacialmente, al proceso de alteración (tabla 4).

Espacialmente, en la evolución a largo plazo (t > 40.000 años), las concentraciones de las especies Ca²⁺ y Al³⁺ son algo inferiores ($\Delta \le 10$ % en la posición de mayor desviación, x = 40 m) a las definidas por una hipotética evolución del fluido en sistema cerrado. Temporalmente, evolucionan asintóticamente, con una tendencia progresivamente creciente (figs. 5a y 5b), reflejando el decaimiento del proceso de precipitación de plagioclasa. En cualquier caso, las variaciones temporales son mínimas, con incrementos máximos del 5 % en la posición también de mayor variación (x = 40 m), para los tiempos de evolución considerados.

La evolución del SiO_{2, aq} muestra asimismo desviaciones relativamente significativas respecto a una hipotética evolución en sistema cerrado, mostrando perfiles composicionales que oscilan alrededor de la concentración inicial de esta especie y, por ende, alejados del perfil definido por un estado de equilibrio con cuarzo (fig. 3a). Temporalmente, la evolución también es asintótica, con valores de concentración progresivamente decrecientes, reflejando básicamente la progresiva desaparición del cuarzo en el sistema, y con incrementos máximos no superiores al 3 %, también en la posición x = 40 m, para el intervalo temporal considerado.

Discusión

El modelo planteado, si bien aporta una visión idealizada y necesariamente muy simplificada de la evolución de los sistemas episieníticos reales, explica en gran medida el desarrollo inicial, y principal, de éstos. La solución propuesta, aunque es una de las posibles soluciones al problema, que depende básicamente de las condiciones de partida, generalmente mal conocidas, especialmente en los aspectos cinéticos e hidrodinámicos del proceso, es coherente en cuanto a evolución mineralógica, volumetría y tiempo de desarrollo con el conocimiento existente de los sistemas reales y los tiempos evolutivos generalmente estimados para el desarrollo de este tipo de sistemas. Esta coherencia permite suponer que las condiciones de partida seleccionadas constituyen una aproximación razonable a los sistemas



Fig. 5.—Evolución de los perfiles de concentración de las especies Ca²⁺ (a) y Al³⁺ (b), en la evolución a largo plazo del sistema. Los puntos marcan los perfiles, al igual que en las figuras anteriores, para una hipotética evolución del fluido en sistema cerrado.

reales. Adicionalmente, muestra algunos aspectos relacionados con procesos de alteración ligados a trayectorias de flujo a temperatura decreciente, frecuentemente invocados en la literatura pero rara vez desarrollados cuantitativamente, especialmente, en la incidencia del proceso de alteración en el fluido.

El modelo explica, a diferencia de los intentos previos (Tornos et al., 1991; Casquet et al., 1992 y Caballero, 1993), la naturaleza albítica de la alteración, partiendo de una situación de equilibrio con el medio granítico. Los anteriores coinciden con la idea generalmente asumida que, para rocas crustales (granitoides s.l.), una evolución a temperatura decreciente favorece la formación de feldespato potásico (Orville, 1963; Lagache y Weisbrod, 1977; Giggenbach, 1984). Esta idea se basa en el análisis de sistemas simplificados, restringidos a los componentes principales de los sistemas de esta naturaleza (feldespato potásico y albita). Sin embargo, al introducir en la evaluación del sistema un componente minoritario como el Ca y posibilitar la formación de plagioclasa, el comportamiento se invierte, favoreciéndose la formación de una plagioclasa de tipo albítico. Este comportamiento puede explicarse mediante la evolución de las constantes de hidrólisis de estos tres minerales con la temperatura. Por una parte, la tendencia a la formación de microclina a temperatura decreciente es explicada por la desigualdad $\partial \log K_{mic}/\partial T > \partial \log K_{ab}/\partial T$ (0,05739 y 0,05735), en conjunción con un mayor grado de disociación del K respecto al Na a menor temperatura, que dependen básicamente de sus especies cloruradas $(\partial \log K_{\text{KCl}}/\partial T = -0.0379 < \partial \log K_{\text{NaCl}}/\partial T = -0.0361).$ En cambio, la evolución de la constante de hidrólisis de la anortita ($\partial \log K_{an}/\partial T = 0,1293 \gg \partial \log K_{mic}/\partial T$), asociada a la práctica igualdad entre las constantes de hidrólisis de la albita y microclina, explica básicamente la formación de plagioclasa en una evolución isobárica a temperatura decreciente.

La evolución obtenida está claramente controlada por la naturaleza advectiva del modelo planteado, es decir, un sistema donde las velocidades de flujo dominan netamente sobre las velocidades de reacción (Norton, 1987). Este carácter del sistema se justifica tanto por las características estructurales de los sistemas episieníticos, en los que la focalización del flujo en bandas de deformación implica necesariamente velocidades de flujo muy elevadas respecto a las del flujo difuso en las áreas de recarga (Norton, 1984; Wells y Ghiorso, 1991), como por criterios de balance de masa del sistema de alteración. En este sentido, la velocidad de alteración del sistema depende básicamente de las velocidades de flujo (Ortoleva et al., 1986), y éstas deben permitir tiempos razonables de evolución.

La duración de un sistema hidrotermal es un parámetro mal conocido, pero la información disponible indica que, en términos geológicos, los tiempos de desarrollo son cortos. Generalmente se asumen valores con magnitudes de 10⁵ años para sistemas hidrotermales de estas características (Norton y Taylor, 1979; Taylor, 1990); sin embargo, otras líneas de evidencia indican períodos de formación más breves, del orden de 10⁴ años o menores (Brinhall y Crerar, 1987). Respecto a los sistemas episieníticos modelizados, la brevedad temporal de su desarrollo es corroborada mediante el análisis de isótopos estables (Caballero, 1993).

La necesidad de elevados valores de flujo, es decir de relaciones fluido-roca totales muy elevadas

(la relación volumétrica total fluido-roca en la entrada del sistema modelizado es de $2,4 \cdot 10^6$), se manifiesta con la evaluación de menores velocidades de Darcy. Una velocidad de 1 m/a implica un porcentaje total de disolución de cuarzo del sistema del 51 % en 160.000 años, mientras que en el modelo planteado (15 m/año), este porcentaje se alcanza en un tiempo aproximadamente cuatro veces inferior (38.000 años). Sin embargo, el sistema sigue manteniendo su carácter netamente advectivo, es decir, un sistema donde el fluido es escasamente modificado por la interacción con el sustrato sólido, si bien la incidencia del proceso de alteración es más acusada en los componentes minoritarios de aquél, dado el mayor tiempo de interacción fluido-roca. Como ejemplo, los perfiles de concentración de SiO_{2, aq}, en los momentos iniciales del sistema se aproximarían a los definidos por un estado de equilibrio con cuarzo.

Respecto al fluido, aparte de la escasa incidencia del proceso de alteración en sus concentraciones, siendo porcentualmente casi nula en las especies predominantes, la evolución espacial calculada del pH puede sorprender en cierta medida, en tanto que el fluido no muestra una progresiva acidificación con el descenso de la temperatura. Normalmente ha sido asumido en la literatura, en función de la evolución del grado de disociación del ClH con la temperatura, que las soluciones cloruradas tienden a acidificarse en un proceso de enfriamiento (Burt, 1981; Crerar et al., 1985; Reed y Spycher, 1985; Brimhall y Crerar, 1987; Hemley et al., 1992). Sin embargo, esta hipótesis descansa en modelos de especiación simplificados, en los que las concentraciones calculadas para las distintas especies consideradas sólo implican la participación de una única especie, de carácter ácido (ClH), en el control del pH, mediante su progresiva disociación a temperatura progresivamente decreciente

$HCl \Leftrightarrow H^+ + Cl^-$

Sin embargo, en el modelo de especiación considerado en este trabajo, las concentraciones calculadas para las distintas especies (tabla 2) implican, básicamente, un control del pH tanto por el comportamiento de la anterior especie como por parte de la base NaOH, cuya constante de disociación también aumenta exponencialmente a temperatura decreciente, y cuyo efecto se expresa mediante el equilibrio.

$$NaOH + H^+ \Leftrightarrow Na^+ + H_2O$$

Este hecho implica que, para un modelo de alteración claramente advectivo como el propuesto, la evolución espacial del pH, durante el proceso de enfriamiento del fluido, está condicionado únicamente por el estado de acidez inicial del sistema. De hecho, el pH inicial elegido para el sistema modelizado (6,6), ligeramente alcalino (K_{H2O, 470° C, 55MPa} = -12,42), es prácticamente el pH inicial que separa una posible evolución acidificante (pH \leq 6,6) de otra alcalinizante (pH \geq 6,6) en un proceso de enfriamiento para el fluido propuesto.

Conclusiones

En este trabajo se demuestra la posibilidad de la formación de una episienita a partir de fluidos procedentes de un área fuente litológicamente similar al protolito granítico, en equilibrio parcial con este entorno, explicando adicionalmente la naturaleza albítica de estas litologías. El proceso sería resultado de la rápida movilización del fluido y el establecimiento de trayectorias de flujo con gradientes geotérmicos negativos en un sistema abierto desde un punto de vista hidrodinámico (presiones de fluido hidrostáticas), y no de la existencia de un estado de desequilibrio fluido-roca previo.

El proceso se caracteriza tanto por un estado prácticamente estacionario del fluido percolante, como por relaciones de desequilibrio fluido-roca muy moderadas. La intensidad del proceso de alteración es preferentemente resultado de la circulación de grandes volúmenes de fluido a lo largo de la historia del sistema.

Si bien el proceso es claramente advectivo, con un fluido escasamente modificado por el proceso de interacción fluido-roca, el estado de alteración del sistema controla en parte su evolución mediante la progresiva disminución de la concentración de SiO_{2, aq}, asociada a la disolución del cuarzo del medio, y que se refleja en la progresiva moderación del proceso de precipitación de plagioclasa.

El trabajo muestra la importancia del tratamiento de sistemas geoquímicos complejos. En primer lugar, la incorporación del Ca en el sistema evaluado permite explicar el carácter albítico de un modelo de alteración verificado a temperaturas decrecientes. En segundo lugar, el tratamiento realizado de la especiación en el fluido permite demostrar que en sistemas no isotérmicos, el pH depende básicamente del estado de acidez inicial del fluido, y no de la evolución termal de éste.

El tipo de simulación empleado permite modelizar la evolución temporal, con tiempos de evolución, mineralogía y relaciones volumétricas realistas si bien necesariamente simplificadas, del proceso real deducido a partir del análisis textural de estas litologías. Básicamente se pueden diferenciar dos etapas: (1) Proceso acoplado de decuarcificación y albitización, con incremento de la porosidad del sistema; (2) progresivo sellado de éste por precipitación de albita, que debe favorecer en último término, en conjunción con la evolución tectónica del medio, la modificación del régimen de presiones de fluido del sistema deducido a partir del análisis petrológico (transición a presiones de fluido litostáticas).

AGRADECIMIENTOS

Agradezco la revisión que ha efectuado de este trabajo el Dr. Angel la Iglesia, así como el conjunto de discusiones previas por parte del anterior y del Dr. César Casquet. Asimismo agradezco la constructiva crítica del Dr. R. Benito, revisor del artículo.

APENDICE

Lista de símbolos

 A_m .—Afinidad para la reacción de hidrólisis m. A_y, B_y .—Coeficientes de Debye-Hückel del solvente.

 C_i, C_i^* .—Concentración de la especie acuosa secundaria *i* (mol por unidad de volumen y masa del solvente, respectivamente).

 C_{j}, C^{*}_{j} —Concentración de la especie acuosa primaria *j* (mol por unidad de volumen y masa del solvente, respectivamente).

 I_m —Velocidad de reacción para la fase m (mol cm⁻³ s⁻¹).

7.—Fuerza iónica efectiva de la solución.

 k_m .—Velocidad de reacción intrínseca de la fase $m \pmod{\text{cm}^{-2} s^{-1}}$.

 K_l —Constante de equilibrio para la reacción l.

 m_j -Molalidad de la especie acuosa primaria j.

 \dot{M} .—Número de reacciones irreversibles referidas a los *m* términos finales sólidos (m = 1, ..., M).

N = N imero de especies acuosas primarias(j = 1, ..., N).

 N_{rev} —Número de reacciones reversibles referidas a las *i* especies acuosas secundarias (*i* = 1,..., N_{rev}).

 Q_m —Producto de actividades de la reacción de hidrólisis *m*.

 Q^*_m —Producto de actividad iónica del término final *m*.

R.—Constante de los gases (1.9872 cal mol⁻¹K⁻¹). s_m .—Area de superficie de reacción para el mineral *m* (cm⁻¹).

u.—Velocidad de flujo de Darcy (cm³ cm⁻² s⁻¹). *v*.—Velocidad media del fluido (cm s⁻¹). ∇_m .—Volumen molar del término final *m* (cm³ mol⁻¹).

 x_m .—Fracción molar del término final *m* en la fase considerada.

 Z_{I} —Carga de la especie acuosa considerada.

 a_{j} .—Radio iónico efectivo de la especie acuosa considerada.

 γ_l .—Coeficiente de actividad de la especie acuosa considerada.

 ρ_{H2O} .—Densidad del agua (gr cm⁻³).

 $v_{j,i}$ —Coeficiente estequiométrico de reacción de la especie primaria *j* para la reacción de formación reversible de la especie secundaria *i*.

 $v_{j,m}$ —Coeficiente estequiométrico de reacción de la especie primaria *j* para la reacción de hidrólisis irreversible del término final *m*.

 ϕ .—Porosidad de flujo.

 ϕ_m .—Fracción volumétrica de la fase, o término final, *m* en el volumen elemental de referencia.

 Ψ_j , Ψ_j^* .—Concentración generalizada de la especie primaria *j* (mol por unidad de volumen y masa del solvente, respectivamente).

 Ω_j .—Flujo de la especie primaria *j* (mol cm⁻² s⁻¹).

 $\Omega_{s.m}$ —Indice de saturación estequiométrica del término final, o fase sólida, *m*.

 $\Omega_{T,\pi}$.—Indice de saturación total de la fase sólida π .

Ecuaciones empleadas

La solución del problema de transporte se resuelve mediante un algoritmo de diferencias finitas implícito, que se caracteriza por su estabilidad incondicional (Lichtner, 1992). La función evaluada es el residual de las concentraciones generalizadas

$$R_{j} = \Psi_{j}^{*}(x + \Delta x) - \Psi_{j}^{*}(x) + \frac{\Delta x}{(u\rho_{H_{2}O})} \sum_{m=1}^{M} v_{j,m} I_{m}(x + \Delta x)$$
(16)

que se resuelve mediante un esquema Newton-Raphson, donde las ecuaciones linealizadas del residual están dadas por:

$$\sum_{j'=1}^{N} \Gamma_{j,j'}^{(t)} \left(y_{j'}^{(t+1)} - y_{j'}^{(t)} \right) = -R_{j}^{(t)}$$
(17)

Los incrementos espaciales (o tiempos de trayectoria) se determinan mediante un algoritmo de espaciado adaptativo (Press *et al.*, 1987; Lichtner, 1992b) y la matriz jacobiana está definida por:

$$\Gamma_{j,j'}^{(i)} = \frac{\partial R_j}{\partial y_{i'}} \tag{18}$$

donde $\{y_j\}$ denota las concentraciones desconocidas de las especies primarias, en unidades logarítmicas $(y_i = enC^*_i)$. La matriz jacobiana tiene la forma de

$$\frac{\partial R_j}{\partial \ln C_{j'}^*} = C_{j'}^* \frac{\partial \Psi_j^*}{\partial C_{j'}^*} + \frac{\Delta x}{(\mu \rho_{H_2O})} C_{j'}^* \sum_{m=1}^M v_{j,m} \frac{\partial I_m}{\partial C_{j'}^*}$$
(19)

y el conjunto de ecuaciones diferenciales necesarias en el cálculo tienen la forma de:

$$\frac{\partial \Psi_{j}^{*}}{\partial C_{j'}^{*}} = \delta_{j,j'} + \sum_{i} v_{j,i} C_{i}^{*} \left[\frac{1}{C_{j'}^{*}} v_{j',i} + \frac{\partial I}{\partial C_{j'}^{*}} \left(\sum_{j} v_{j,i} \frac{d \ln \gamma_{j}}{dI} - \frac{d \ln \gamma}{dI} \right) \right]$$
(20)

$$\frac{\partial I_m}{\partial C_j^*} = s_m k_m K_m Q_m \left(\frac{1}{C_j^*} v_{j,m} + \frac{\partial I}{\partial C_j^*} \sum_j v_{j,m} \frac{d \ln \gamma_j}{dI} \right)$$
(21)

$$\frac{\partial I}{\partial C_j^*} = \frac{z_j^2 / 2 + \sum_i v_{j,i} z_i^2 C_i^* / 2C_j^*}{1 - \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i^* \left(\sum_j v_{j,i} d \ln_{\gamma_i} / dI - d \ln_{\gamma_i} / dI \right)}$$
(22)

$$\frac{d\ln_{\gamma_i}}{dI} = -\frac{1}{2} \frac{Az_i^2}{I^{1/2} (1 + B\dot{a}_i I^{1/2})}$$
(23)

donde $\delta_{j,j}$, es la delta de Kronecker, que toma valor 1 para j = j' y 0 en caso contrario.

Al final de cada iteración, las concentraciones son actualizadas mediante la expresión:

$$C_{j}^{*(\iota+1)} = C_{j}^{*(\iota)} e^{\Delta \ln C_{j}^{*}}$$
(24)

Referencias

- Bolton, E. W., Lasaga, A. C., y Rye, D. M. (1996). A model for the kinetic control of quartz dissolution and precipitation in porous media flow with spatially variable permeability: Formulation and examples of thermal convection. J. Geophys. Res., 101-B10: 22157-22187.
- Blum, A. E. (1994). Feldspars in weathering. En: Feldspars and their reactions. (I. Parson, edit.), Nato ASI Series C, 421: 595-630.
- Brimhall, G. H., y Crerar, D. A. (1987). Ore fluids: magmatic to supergene. En: *Thermodynamic modeling*

of geological materials: Minerals, fluids and melts. (I. S. E. Carmichael, y H. P. Eugster, edits.), Rev. Mineral., 17: 235-321.

- Burt, D. M. (1981). Acidity salinity diagrams application to greisen and porphyry deposits. *Econ. Geol.*, 76: 832-843.
- Caballero, J. M. (1993). Las episienitas de la Sierra de Guadarrama. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 313 págs.
- Caballero, J. M., Casquet, C., Tornos, F., y Pellicer, M. J. (1991). Caracterización petrográfica de las episienitas de la Sierra de Guadarrama, Sistema Central Español (SCE). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 14: 273-284.
- (SCE). Bol. Soc. Esp. Min., 14: 273-284. Caballero, J. M., Casquet, C., Galindo, C., y Tornos, F. (1993). The behaviour of REE in episyenites (dequartzfied and alkalinized granites) from the Sierra de Guadarrama, Spanish Central System. En: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits. (P. Fenoll Hach-Ali, J. Torres Ruiz, y F. Gervilla, edits.), 2 Biennial SGA Meeting: 609-612.
- Caballero, J. M., González-Casado, J. M., Casquet, C., Galindo, C., y Tornos, F. (1996). Episienitas de la Sierra de Guadarrama: un proceso hidrotermal regional de edad Pérmico Inferior ligado al inicio de la extensión alpina. *Cuad. Geol. Ibérica*, 20-II: 183-204.
- Carpenter, M. A. (1993). Subsolidus phase relations of the plagioclase feldspar solid solution. En: *Feldspars* and their reactions. (I. Parsons, edit.), NATO ASI Series C, 421: 221-270.
 Casquet, C., Caballero, J. M., Galindo, C., y Tornos, F.
- Casquet, C., Caballero, J. M., Galindo, C., y Tornos, F. (1992). A revised model for the formation of dequartzfied and alkalinized granites (episyenites). En: *Water-Rock Interaction*. (Y. Kharaka, y A. Maest, edits.), 2: 1481-1484.
- Cathelineau, M. (1987). Les interactions entre fluides et roches: thermométrie et modélisations. Exemple d'un système géothermique actif (Los Azufres, Mexique) et d'alterations fossiles dans la chaîne varisque. Thèse d'Etat, I.N.P. Lorraine, Nancy, Francia, 503 págs.
- Crerar, D., Wood, S., Brantley, S., y Bocarsly, A. (1985). Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. *Can. Mineral.*, 23: 333-352.
- Denis, J., y Michard, G. (1983). Dissolution d'une solution solide: Etude théorique et expérimentale. Bull. Minéral., 106: 309-319.
- Giggenbach, W. F. (1984). Mass transfer in hydrothermal alteration systems - A conceptual approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2693-2711.
- Glynn, P. D., y Reardon, E. J. (1990). Solid-solution aqueous-solution equilibria: Thermodynamic theory and representation. *Amer. J. Sci.*, 290: 164-201.
 González-Casado, J. M., Caballero, J. M., Casquet, C.,
- González-Casado, J. M., Caballero, J. M., Casquet, C., Galindo, C., y Tornos, F. (1996). Paleostress and geotectonic interpretation of the Alpine Cycle onset in the Sierra de Guadarrama (Eastern Iberian Central System), based on evidence from episyenites. *Tectonophysics*, 262: 213-229.
 Helgeson, H. C., y Kirkham, D. H. (1976). Theorical pre-
- Helgeson, H. C., y Kirkham, D. H. (1976). Theorical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. III. Equation of state for aqueous species at infinite dilution. *Amer. J. Sci.*, 276-2: 97-240.
- Helgeson, H. C. (1979). Mass transfer among minerals and hydrothermal solutions. En: Geochemistry of

Hydrothermal Ore Deposits, 2nd. ed. (H. L. Barnes, edit.), John Wiley & Sons: 568-610.

- Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., y Flowers, G. C. (1981). Theorical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600° C and 5 kb. Amer. J. Sci., 281: 1249-1516.
- Helgeson, H. C., Murphy, W. M., y Aagaard, P. (1984). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area and the hydrolysis of feldspar. Geochim. Cosmochim. Acta., 48-12: 2405-2432.
- Hemley, J. J., Cygan, G. L., Fein, J. B., Robinson, G. R., y D'Angelo, W. M. (1992). Hydrothermal oreforming processes in the light of studies in rock-buffered systems, I: Iron-copper-zinc-lead sulfide solubility relations. Econ. Geol., 87: 1-22
- Javoy, M., Fourcade, S., y Allegre, C. J. (1970). Graphi-cal method for examination of ¹⁸O/¹⁶O fractionations in silicate rocks. Earth Planet. Sci. Letters, 10: 12-16.
- Johnson, J. W., y Norton, D. (1991). Critical phenomena in hydrothermal systems: state, thermodynamic, electrostatic, and transport properties of H₂O in the critical region. Amer. J. Sci., 291: 541-648.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H., y Helgeson, H. C. (1992). SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000° C. Computers & Geosci., 18: 899-947.
- Kalinowski, B. E., y Schweda, P. (1996). Kinetics of muscovite, phlogopite and biotite dissolution and alteration at pH 1-4, room temperature. Geochim. Cosmochim. Acta, 60-3: 367-385.
- Kerrick, D. M., y Darken, L. (1975). Statiscal thermodynamic models for ideal oxide and silicate solid solutions, with application to plagioclase. Geochim. Cosmochim. Acta, 39: 1431-1442.
- Knapp, R. B. (1989). Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock systems. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 1955-1964.
- Königsberger, E., y Gamsjäger, H. (1992). Comment: Solid-solution aqueous-solution equilibria: Thermodynamic theory and representation. Amer. J. Sci., 292: 199-214.
- Lagache, M., y Weisbrod, A. (1977). The system: two alkali feldspars-KCl-NaCl-H₂O at moderate to high temperatures and low pressures. Contrib. Mineral. Petrol., 62: 77-101
- Leroy, J. L. (1978). Metallogénèse des gisements d'uranium de la Division de la Crouzille-COGEMA, N. Limousin, France. Mém. Sci. Terre, 36, 278 págs.
- Leroy, J. L. (1982). Le gisement du Bernardan. Etudes mineralogiques, chimiques et des inclusions fluides de l'épisyénitisation. Rapport CREGU, 82-1, 93 págs.
- Lichtner, P. C. (1985). Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. Geochim. Cosmochim. Acta, 49: 779-800.
- Lichtner, P. C. (1988). The quasy-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interactions in a porous medium. Geochim. Cosmochim. Acta, 52: 143-165.

- Lichtner, P. C. (1992). Time-space continuum description of fluid/rock interaction in permeable media. Water Resour. Res., 28-12: 3135-3155.
- Lichtner, P. C. (1992b). MPATH. User manual and programmer guide, 39 págs.
- Lichtner, P. C. (1996). Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport. En: Reactive Transport in Porous Media. (P. C. Lichtner, C. I. Steefel, y E. H. Oelkers, edits.), Rev. Mineral., 34. 1-81.
- Lobato, L. M., y Fyfe, W. S. (1990). Metamorphism, metasomatism and mineralization at Lagoa Real, Bahia, Brazil. Econ. Geol., 85: 968-989.
- Murphy, W. M., y Smith, R. W. (1988). Irreversible dissolution of solid solutions: A kinetic and stoichiometric model. Radiochimica Acta, 44/45: 395-401.
- Nordstrom, D. K., y Muñoz, J. L. (1994). Geochemical Thermodynamics, 2nd ed. Blackwell Scientific Publications, 493 págs.
- Norton, D. L., y Knapp, R. (1977). Transport phenomena in hydrothermal systems: the nature of porosity. Amer. J. Sci., 277: 913-936.
- Norton, D. L., y Taylor, H. P. Jr. (1979). Quantitative simulation of the hydrothermal systems of crystallizing magmas on the basis of transport theory and oxygen isotope data: An analysis of the Skaergaard intrusion. J. Petrol., 20: 421-486.
- Norton, D. L. (1984). Theory of hydrothermal systems. Ann. Rev. Earth. Planet. Sci., 12: 155-177.
- Norton, D. L. (1987). Advective metasomatism. En: Chemical transport in metasomatic processes. (H. C. Helgeson, edit.), D. Reidel Publishing Company, 123-132.
- Oelkers, E. H., y Helgeson, H. C. (1991). Calculation of activity coefficients and degrees of formation of neutral pairs in supercritical electrolyte solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 55: 1235-1251.
- Oelkers, E. H., Helgeson, H. C., Shock, E. L., Sverjensky, D. A., Johnson, J. W., y Pokrovskii, V. A. (1995). Summary of the apparent standard partial molal Gibbs free energies of formation of aqueous species, minerals and gases at pressures 1 to 5000 bars and temperatures 25 to 1000° C. J. Phys. Chem. Ref. Data, 24-4: 1401-1560.
- Oelkers, E. H. (1996). Physical and chemical properties of rocks and fluids for chemical mass transport calculations. En: Reactive Transport in Porous Media. (P. C. Lichtner, C. I. Steefel, y E. H. Oelkers, edits.), Rev. Mineral., 34: 131-192.
- Ortoleva, P., Auchmuty, G., Chadam, J., Hettmer, J., Merino, E., Moore, C. H., y Ripley, E. (1986). Redox front propagation and banding modalities. Physica, 19D: 334-354
- Orville, P. M. (1963). Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. Amer. J. Sci., 261: 201-237.
- Phillips, O. M. (1991). Flow and reactions in permeable
- *rocks.* Cambridge Univ. Press., 277 págs. Pokrovskii, V. A., y Helgeson, H. C. (1995). Thermodyna-mic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: The system Al₂O₃-H₂O-NaCl. Amer. J. Sci., 295: 1255-1342
- Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling. W. T., Flannery, B. P. (1992). Numerical Recipies in Fortran. Cambridge University Press, 2.ª ed., Cambridge, 963 págs.
- Rabinowicz, M., Dandurand, J. L., y Schott, J. (1995). Chemical transport and dissolution/precipitation of

crystalline solution during hydrothermal convection. J. Geophys. Res., 100-B4: 6041-6055.

- Reed, M. H., y Spycher, N. F. (1985). Boiling, cooling and oxidation in epithermal systems: a numerical modeling approach. En: Geology and geochemistry of epithermal systems (B. R. Berger, y P. M. Bethke, edits.), Reviews in Economic Geol., 2: 249-272.
- Sibson, R. H. (1993). Load-strengthening versus load-
- weakening faulting. Jour. Struct. Geol., 15-2: 123-128. Shock, E. L., Oelkers, E. H., Johnson, J. W., Sverjensky, D. A., y Helgeson, H. C. (1992). Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88-6: 803-826.
- Shock, E. L., Sassani, D. C., Willis, M., y Sverjensky, D. A. (1997). Inorganic species in geologic fluids: Correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. Geochim. Cosmochim. Acta, 61: 907-950.
- Steefel, C. I., y Lasaga, A. C. (1994). A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems. Amer. J. Sci., 294: 529-592.
- Sverjensky, D. A. (1987). Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals in supercritial electrolyte solutions. En: Thermodynamic modeling of geological materials: Minerals, fluids and melts. (I. S. E. Carmichael, y Eugster, H. P., edits.), Rev. Mineral., 17: 177-241.
- Sverjensky, D. A., Hemley, J. J., y D'Angelo, M. D. (1991). Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria. Geochim. Cosmochim. Acta, 55: 989-1004.

- Taylor, H. P. Jr. (1990). Oxygen and hydrogen isotope constraints on the deep circulation of surface waters into zones of hydrothermal metamorphism and melting. En: The role of fluids in crustal processes. Studies in Geophysics, National Academy Press: 72-95.
- Tester, J. W., Worley, W. G., Robinson, B. A., Grigsby, C. O., y Feerer, J. L. (1994). Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625° C. Geochim. Cosmochim. Acta, 58: 2407-2420.
- Thorstenson, D. C., y Plummer, L. N. (1977). Equilibrium criteria for two component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase. Example: The magnesian calcites. Amer. J. Sci., 277: 1203-1223.
- Tornos, F., Casquet, C., Caballero, J. M., y Galindo, C. (1991). A chemical model for the genesis of episyenites and superimposed ores linked with phyllic alteration. En: Source, Transport and Deposition of Metals. (M. Pagel, y J. L. Leroy, edits.), Proc. 25 SGA Ann. Meeting: 143-146.
- Velbel, M. A. (1989). Effect of chemical affinity on feldspar hydrolysis rates in two natural weathering systems. Chem. Geol., 78: 245-253.
- Walker, F. D., Lee, M. R., y Parsons, I. (1995). Micropores and micropermeable texture in alkali feldspars: geochemical and geophysical implications. Mineral. Mag., 59: 505-534.
- Wells, J. T., y Ghiorso, M. S. (1991). Coupled fluid flow and reaction in mid-ocean ridge hydrothermal systems: The behavior of silica. Geochim. Cosmochim. Acta, 55: 2467-2481.
- Wood, B. J., y Walther, J. V. (1983). Rates of hydrothermal reactions. Science, 222: 413-415.

Recibido el 26 de julio de 1998. Aceptado el 4 de febrero de 1999.