

# LAS INCLUSIONES FLUIDAS: METODO DE ANALISIS E INTERPRETACION

J. Mangas y J. Sierra

## BASE TEORICA

El origen de un mineral, es la consecuencia de una serie de procesos geológicos relacionados entre sí a lo largo del tiempo. En el curso de estos fenómenos geológicos, tanto hidrotermales como magmáticos y metamórficos el papel de los fluidos es muy importante. Fluidos contemporáneos con la formación de las rocas o fluidos que intervienen más tarde y que se introducen por las fracturas.

Muestras de estos fluidos quedan atrapadas en pequeñas cavidades o lagunas de cristalización —la mayoría menores de 100  $\mu\text{m}$ —, que reciben el nombre de *inclusiones fluidas*. Por lo tanto, una inclusión fluida se forma cuando una cavidad o laguna de crecimiento de un mineral, se rellena por uno o varios fluidos en los cuales pueden además haber uno a más minerales sólidos.

## Breve reseña histórica

De acuerdo con Roedder (1972), la primera referencia específica sobre inclusiones fluidas fue hecha por Abu Reikhan Albiruni, un erudito asiático del siglo XI (Lemlein, 1950). La descripción de Boyle (1672) sobre una gran burbuja en el interior de un cristal de cuarzo es la primera referencia en inglés. Los primeros naturalistas mostraron considerable atención e interés por

las grandes inclusiones, entre otros, Dewey (1818) y Dwight (1820), y aunque hay varios trabajos antiguos referentes a la naturaleza de los fluidos atrapados (Dolomieu, 1792), los primeros trabajos verdaderamente analíticos para determinar la composición de inclusiones específicas fueron los realizados por Breislak (1818), Davy (1822), Brewster (1823) y Nichol (1828).

A mediados del siglo XIX son de destacar las investigaciones llevadas a cabo por Sorby (1858) y Zirkel (1970). Sorby hizo magníficas descripciones y observaciones sobre inclusiones fluidas y vítreas, y además realizó trabajos experimentales de laboratorio (Touret, 1984). A partir de estos resultados, dicho autor llegó a la conclusión de que, cuando en un mineral queda atrapado un fluido a alta temperatura y se enfría, se produce una contracción mayor en el líquido que en el mineral encajante, por lo que se crea un vacío que es ocupado por el vapor saturante de la solución aprisionada. La burbuja va evolucionando desde la temperatura de atrapamiento hasta la temperatura ambiental. En consecuencia, Sorby propuso que se podría calcular la temperatura de atrapamiento calentando la inclusión y viendo cuándo desaparece la burbuja. Estas hipótesis han sido la base de muchos trabajos posteriores y se aplican todavía en el estudio de las inclusiones vítreas y de ciertos ambientes de formación, por ejemplo, en el del tratamiento de fluidos en ebullición.

La mayoría de estos estudios y muchos de los que más tarde se publican, son puramente descriptivos, aunque algunos contienen datos analíticos, cualitativos y cuantitativos. Es tan elevada la cantidad de artículos publicados sobre el tema hasta la primera mitad del siglo XX que Smith (1953) reunió una bibliografía con referencias a más de 400 trabajos. Igualmente, Ermakov (1950) y Lemlein (1956) han recogido un gran número de trabajos publicados en ruso sobre las inclusiones fluidas.

A partir de la segunda mitad del siglo XX se produjo un notable aumento del número de investigadores dedicados al estudio de las inclusiones. Desarrollo que como bien indica Touret (op. cit.), se debe a tres causas fundamentales:

- La primera, petrólogos, mineralogistas y metalogenistas comprobaron que muchos fenómenos geológicos no podrían explicarse por las teorías de difusión a gran escala, por lo que debieron aplicar sistemas en los que intervenían forzosamente fluidos de diferente composición y naturaleza.
- La segunda, porque el progreso tecnológico ha dado lugar a un perfeccionamiento continuo de aparatos específicos para el análisis de inclusiones, por ejemplo, las platinas calentadoras y refrigeradoras, y últimamente los espectrómetros de masa y las microsondas electrónicas y de Raman, que facilitan extraordinariamente su estudio.
- La tercera, por el factor humano, ya que numerosos investigadores han dado lugar a un extraordinario auge de estos estudios, sobresaliendo entre aquéllos: Roedder, en los EE.UU.; Ermatov, Lemlein y Dolgov, en la URSS; Deicha y Poty, en Francia, y Smith, en Canadá.

Finalmente, es de destacar el espectacular desarrollo que, en los últimos años, están alcanzando las investigaciones sobre inclusiones fluidas en todas partes del mundo; se multiplican los congresos, los trabajos y datos experimentales, y se prueban nuevas técnicas analíticas. En este sentido es digna de destacar la labor de recopilación de artículos sobre inclusiones en minerales y rocas llevadas a cabo por Roedder (USA) y Kozlowski (Polonia), desde 1968 hasta la actualidad. Así, los resúmenes de todos los artículos que han salido en un año son recogidos en un volumen especial publicado por la Universidad de Michigan (USA). Estos volúmenes se conocen con el nombre de COFFI (Commission on Ore-Forming Fluids in Inclusions). También, Roedder ha publicado un libro titulado «Inclusiones fluidas» (1984) en el que se describen todos los conocimientos existentes hasta el momento sobre este tema, por lo que resulta ser un libro básico para todo aquel que se dedique a estos estudios. Igualmente, se debe señalar el libro publicado por Shepherd y cols. (1985) sobre este mismo tema.

### Clasificación de las inclusiones

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

El criterio más ampliamente utilizado se basa en el origen. Las inclusiones fluidas pertenecen rara vez a una sola generación, ya que el atrapamiento de los diferentes fluidos puede tener lugar en el tiempo, con varios millones de años de separación y, por ello, las soluciones pueden mostrar grandes diferencias de composición. Roedder (1976, 1981, 1984) establece ciertos parámetros geométricos y morfológicos para distinguir la cronología de las inclusiones, si bien ninguno de ellos es definitivo. A partir de las observaciones microscópicas, se puede distinguir tres tipos genéticos de inclusiones: primarias, secundarias y pseudosecundarias.

#### a) Inclusiones primarias.

Cuando los cristales crecen o recristalizan en un medio fluido de naturaleza homogénea se forman irregularidades de crecimiento capaces de atrapar pequeñas porciones del fluido. El sellado de tales irregularidades da lugar a la formación de las inclusiones fluidas primarias, las cuales se localizan en el avance de las caras, aristas y vértices del cristal. Estas inclusiones son las más representativas de las condiciones termodinámicas presentes en el momento del atrapamiento.

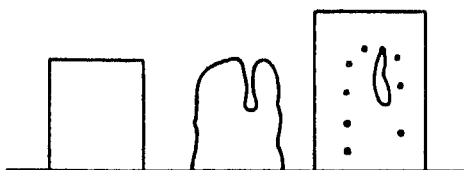
Al ser accidentes en el proceso de crecimiento, se distribuyen al azar.

Roedder (1979a y b, 1981, 1984) ha definido los mecanismos de captura de fluidos más comunes que se pueden presentar durante el crecimiento cristalino, los cuales se indican a continuación.

- Las capas sucesivas que forman el cristal no son estrictamente planas aunque el flujo de nutrientes sea uniforme. Normalmente se fijan sobre ellas gérmenes de tamaño diferente, formándose en la superficie vacíos y cavidades donde puede quedar aprisionado el fluido que rodea al cristal (Fig. 1).



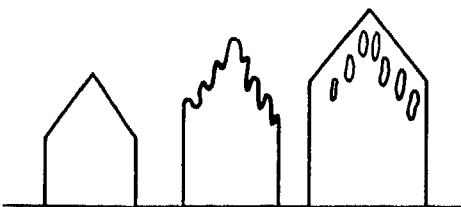
- La disolución parcial de un mineral precoz produce numerosos entrantes en la superficie cristalina. Cuando continúa el crecimiento, se pueden formar inclusiones grandes, o bandas de inclusiones pequeñas, en las irregularidades de la superficie (Fig. 2).



- Cuando algún objeto sólido se fija a la superficie de un cristal en vías de crecimiento, puede quedar englobado como inclusión sólida y capturar al mismo tiempo alguna inclusión fluida (Fig. 3).



- El crecimiento rápido de un mineral puede dar lugar a la formación de un cristal con bordes esqueléticos o dentríticos. Si a este episodio sucede otro de crecimiento más lento, pueden quedar atrapadas en el cristal inclusiones de tamaño variado (Fig. 4).



#### b) Inclusiones secundarias.

Se incluyen aquí todas las inclusiones que se originan con posterioridad a la formación del cristal. Así pues, si un cristal se fractura

en presencia de un fluido de solubilidad finita, el fluido penetra en la fractura y comienza una acción de disolución y recristalización del mineral, reduciendo la superficie y atrapando un conjunto de inclusiones secundarias (Fig. 5). Como el cristal en donde se encuentra la fractura sigue cristalizando al tiempo que entra el fluido, el término inclusión secundaria es relativo.

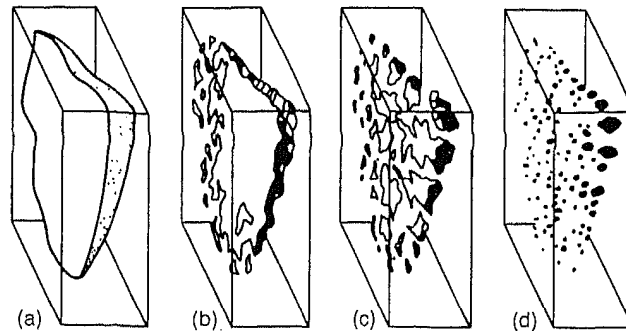


FIG. 5. Cicatrización de una fractura en un cristal de cuarzo que da lugar a la formación de inclusiones secundarias. Si este proceso ocurre al tiempo que desciende la temperatura, las inclusiones individuales pueden tener relaciones gas/líquido variables (Roedder, 1962a).

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

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

c) Inclusiones pseudosecundarias.

Si un cristal se fractura durante su crecimiento, los fluidos nutrientes entran dentro de la fractura y quedan atrapados dentro del cristal. Las inclusiones formadas por este proceso reciben el nombre de pseudosecundarias y representan estados intermedios entre inclusiones primarias y secundarias, de aquí que la bibliografía soviética las denomine *primario-secundarias*. Para poder definir exactamente estas inclusiones, es necesario que estén bien delimitadas las fracturas dentro del cristal (Fig. 6).

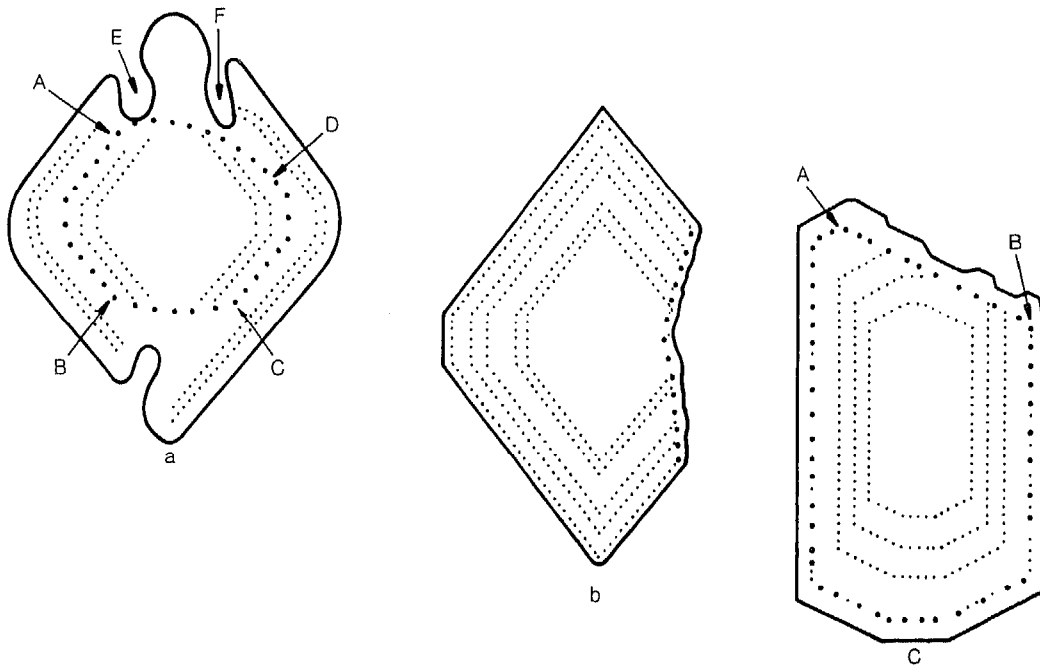


FIG. 6. Inclusiones pseudosecundarias (Ermakov, 1950): a) Confinadas a la superficie de soldadura de un cristal (sectores AD y BC), o bien singenéticas, con inclusiones primarias regeneradas (sectores AB y CD) restringidas en este último caso o superficies débilmente atacadas. E y F espacios primarios, asociados con corrosiones globulares múltiples. b) Confinadas a superficies de corrosión planas. c) Asociadas con superficies de corrosión debidas a la exfoliación.

Las inclusiones primarias y pseudosecundarias reflejan el fluido presente durante el crecimiento del cristal, mientras que las inclusiones secundarias corresponden a soluciones posteriores posiblemente no relacionadas con los fluidos responsables del crecimiento.

Las características que permiten distinguir las inclusiones primarias de las secundarias son muy ambiguas. En general, las inclusiones primarias aparecen aisladas o se desarrollan a favor de los planos cristalográficos, mientras que las secundarias se disponen a lo largo de fracturas recrystalizadas.

En un cristal idiomorfo, las inclusiones primarias se encuentran aisladas, con formas características, y dispuestas según las superficies de crecimiento del mineral encajante. Las inclusiones pseudosecundarias aparecen diferentemente orientadas, pero cronológicamente se encuentran todas dentro de las zonas de crecimiento del cristal. Las inclusiones secundarias atraviesan el cristal con orientaciones irregulares (Fig. 7A).

El problema se complica en los minerales que constituyen las rocas masivas. Los planos de crecimiento nunca son visibles y la cronología se define con respecto al borde de granos. Las inclusiones primarias aparecen o bien aisladas dentro de los granos, con formas características y de gran tamaño, o bien en el borde de los granos. Las inclusiones secundarias atraviesan los bordes de grano según fracturas cicatrizadas o recrystalizadas, son mucho

más abundantes, y tienen menor tamaño. También se pueden disponer según los planos de exfoliación y mostrar formas muy irregulares (Fig. 7B).

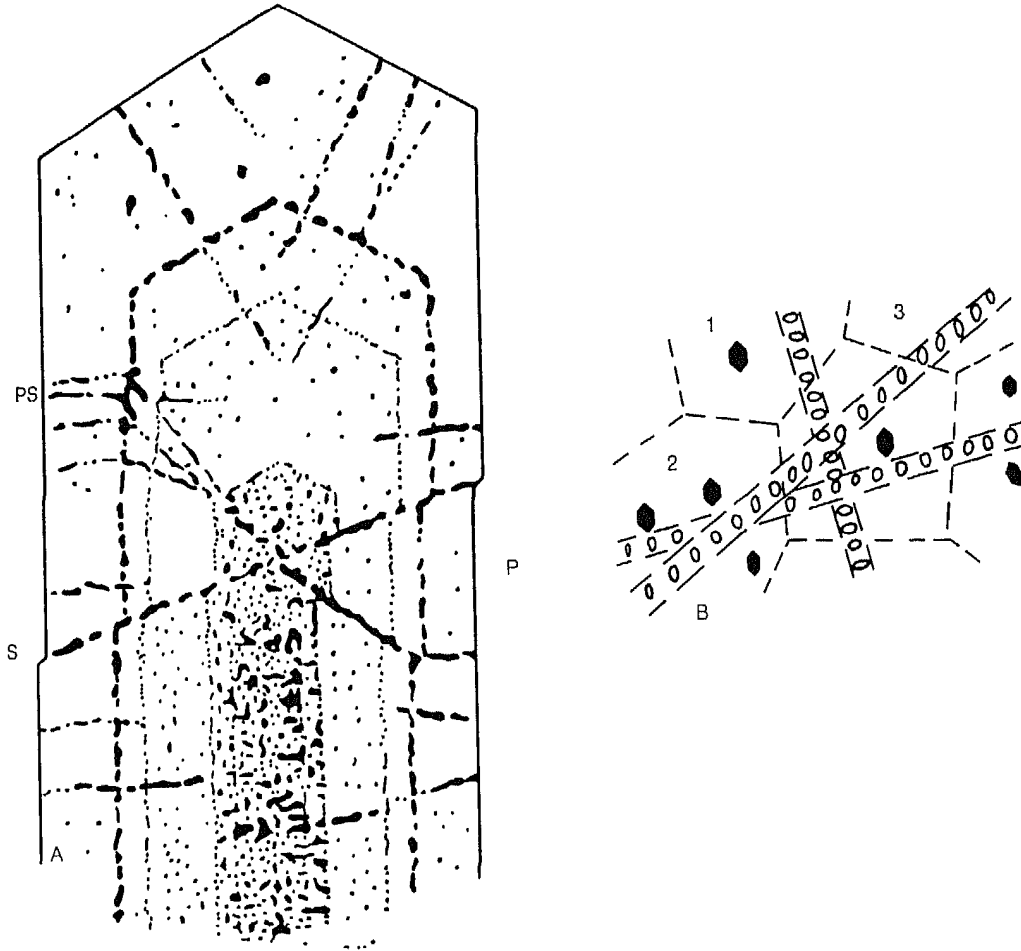


FIG. 7. Inclusiones primarias y secundarias: A) En cristales idiomorfos: p = primaria; s = secundaria; ps = pseudosecundaria (Eadington y Wilkins, 1980). B) En rocas masivas: 1) Inclusiones aisladas en granos. 2) Inclusiones a lo largo del borde del grano. 3) Líneas de inclusiones a lo largo de fracturas cicatrizadas (Touret, 1977).

En la actualidad, otro intento de clasificación muy extendido es el de indicar con letras (Fig. 8) los diferentes tipos en función de las fases principales. Así:

- L. Homogeneizan en fase líquida.
  - No suelen llevar sólidos significativos.
  - A veces no tienen fase vapor (monofásicas a temperatura ambiente).
  - Tienen mayor densidad.
  - Son las más abundantes.

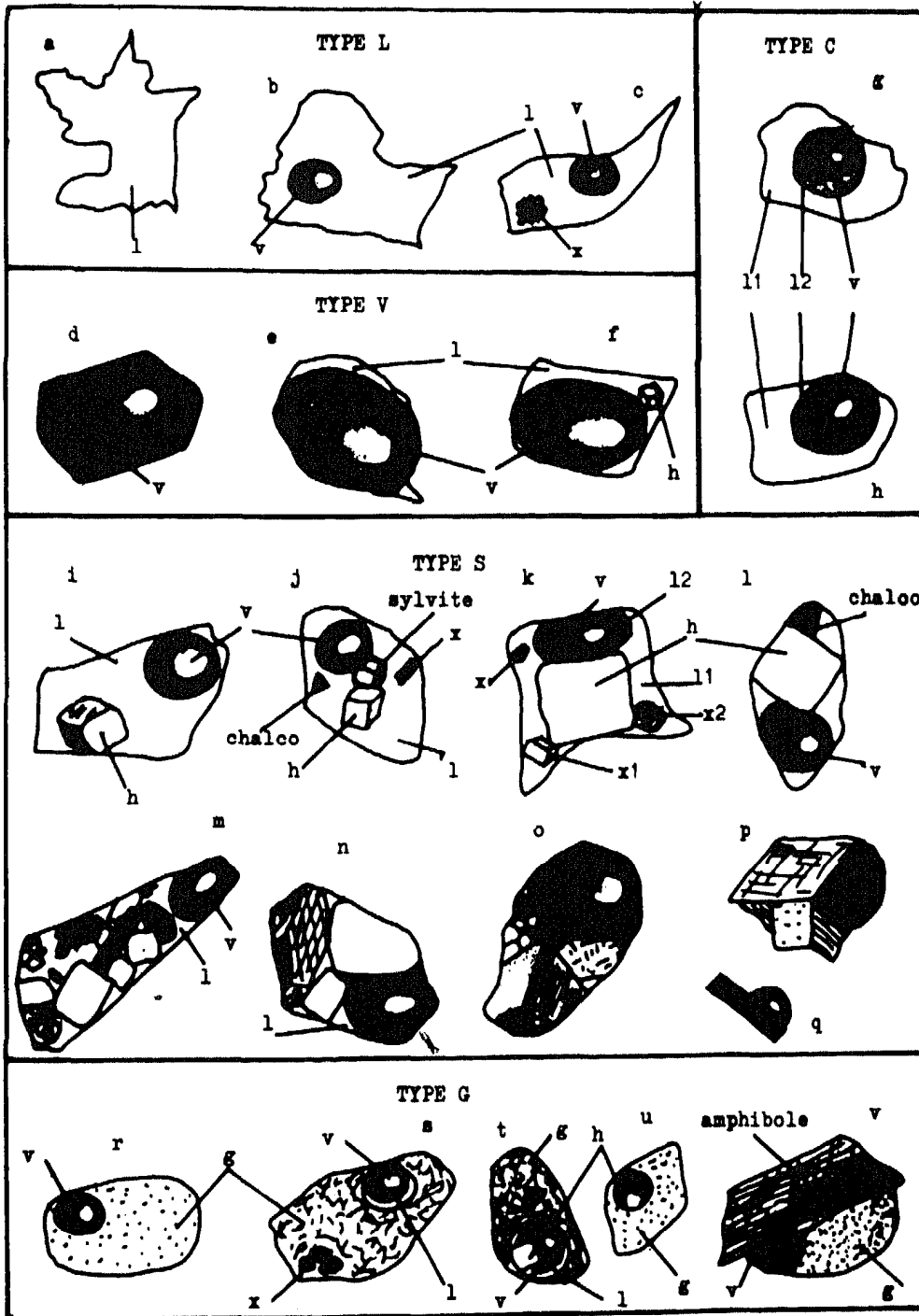


FIG. 8. Tipos de inclusiones: L, líquido; v, vapor; h, halita; x, varios cristales a menudo no identificados; g, vidrio.



- V. Homogeneizan en fase vapor.
  - No suelen presentar sólidos significativos.
  - La fase vapor ocupa un 50 %.
  - Tienen menor densidad.
- C. A temperaturas de 20 °C, presentan 3 fases: L<sub>1</sub> (líquido fundamentalmente acuoso), L<sub>2</sub> (líquido fundamentalmente carbónico con CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>,...) y V (vapor carbónico: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>).
- S. Este tipo contiene, por lo menos, un sólido. La fase líquida suele ser mucho mayor que la fase vapor. El sólido puede ser precipitado o atrapado mecánicamente. En el primer caso nos indica que el fluido está saturado en ese compuesto. Los sólidos más comunes son NaCl, KCl, anhidrita, nacolita, carbonatos de Ca y Mg, los minerales atrapados mecánicamente son sólidos que estaban en equilibrio con el medio.
- G. Vidrio más fluido y/o fases sólidas, son frecuentes en rocas volcánicas, subvolcánicas, meteoritos y muestras lunares. De apariencia similar, sin embargo presentan una o varias burbujas inmóviles, debido a su elevada densidad.

### Morfología

La morfología viene parcialmente controlada por la estructura del mineral huésped. Suele ser muy variada con formas digitales, ameboideas, alargadas, geométricas, redondeadas. La forma está relacionada con la composición, siendo normalmente más variada en las acuosas que en las carbónicas.

### Fundamento de estudio

Para estudiar las inclusiones fluidas es necesario tener en cuenta dos hipótesis fundamentales que condicionan su utilización y que es preciso admitir para que los resultados sean válidos. Estas dos condiciones son:

- Que el fluido atrapado represente la solución a partir de la cual creció el mineral o al estado geológico que se considere.
- Que una vez atrapado el fluido se supone que la cavidad permanece herméticamente y químicamente inerte. En este caso, las características fisicoquímicas del fluido, tales como la composición y la densidad, no se modifican, por lo que las inclusiones fluidas se comportan como cavidades de paredes rígidas que actúan como pequeñísimos sistemas termodinámicos aislados del exterior. En la práctica la mayor garantía de esta estanqueidad consiste en comprobar, que la inclusión recobra su estado inicial al volver a la temperatura ambiente.

No obstante, se deben tener en cuenta una serie de fenómenos que pueden presentarse en muchas inclusiones y que son contrarios a la completa validez de estas hipótesis. Los más importantes son:

- a) Según Roedder (1981) el 99 % de las inclusiones fluidas se forman por captura de un fluido homogéneo pero no se debe olvidar que existen inclusiones excepcionales originadas a partir de sistemas heterogéneos, he aquí algunos ejemplos:
- Durante el crecimiento cristalino, el fluido puede llevar partículas en suspensión que provienen de la rotura de la roca encajante y del material que cristaliza al mismo tiempo. Estos sólidos aparecen en el interior de las inclusiones en cantidades y tamaños variables.
  - Otro factor a tener en cuenta es la posibilidad de que se produzca la captura simultánea de dos fases inmiscibles, glóbulos de petróleo o una fase rica en  $\text{CO}_2$ , en un líquido acuoso. Cuando el ambiente donde crece el cristal es un sistema heterogéneo de dos fluidos pueden quedar atrapadas simultáneamente inclusiones inmiscibles de ambos (Fig. 9).

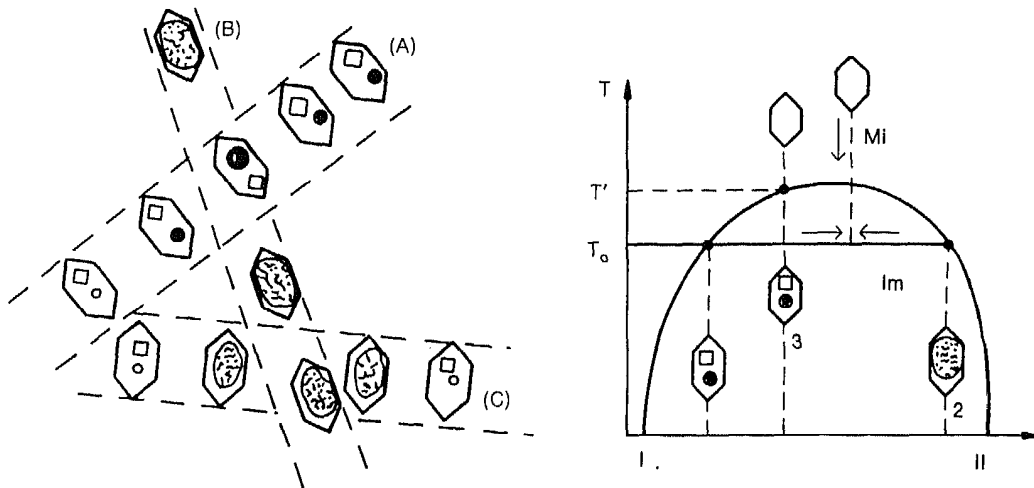


FIG. 9. Inmiscibilidad (Touret, 1977).

En la figura 9 dos fluidos inmiscibles (A y B). Por ejemplo  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$  y  $\text{CO}_2$ , respectivamente, están en fracturas contemporáneas y de diferente orientación, las dos homogeneizan a la misma temperatura. Experimentalmente se vio que inclusiones tomadas en la zona de contacto de los dos fluidos homogeneizaban a  $T'$  más alta que la temperatura de homogeneización (Touret, 1977). Estas inclusiones deben deshecharse, puesto que el contenido no representa los verdaderos porcentajes del fluido inicial.

- b) Después de que un pequeño volumen de fluidos queda atrapado pueden producirse diversos cambios en las fases capturadas y en la naturaleza física de la inclusión. Estos fenómenos perturbadores que determinan la completa validez de las dos hipótesis enunciadas, son los siguientes:

## b1) Cambios en las fases.

- Durante el enfriamiento natural puede haber una cristalización del mineral de caja en el interior de la inclusión si el fluido está saturado. Esta nueva fase mineral es difícil de ver y frecuentemente se ignora (Ermakov, 1950).
- La característica más distintiva de las inclusiones a temperaturas ambientes es la presencia de una burbuja de gas o vapor que se puede mover por la influencia de gradientes térmicos o gravitatorios, y si es suficientemente pequeña, puede tener un movimiento constante al que se ha llamado equívocamente movimiento browniano (Roedder, 1981). Esta burbuja nuclea y crece cuando la presión en el interior de la inclusión es menor que la presión total de vapor del fluido atrapado, es decir, cuando el volumen de equilibrio del fluido es inferior al de la inclusión.
- El fluido homogéneo atrapado originalmente puede precipitar nuevas fases sólidas que sean diferentes a la del mineral encajante. Estos cristales se denominan *cristales hijos*. El más común es el NaCl, aunque también se han encontrado, entre otros, sulfatos y carbonatos. A excepción del NaCl, el volumen de estos minerales hijos es tan pequeño que no se pueden identificar normalmente al microscopio.
- Las inclusiones fluidas son pequeños sistemas en los que frecuentemente se observan procesos de metaestabilidad de diferente grado, durante el enfriamiento de las inclusiones que eran homogéneas a temperatura ambiente.

## b2) Cambio del emplazamiento y la morfología.

- Muchas inclusiones presentan formas diferentes a las que tenían en el momento del atrapamiento. Así, cuando el mineral tiene una solubilidad finita en el fluido atrapado, los procesos de recristalización pueden producir estrangulamiento (*necking down*) (Fig. 10). Resultado de ello es el cambio de forma o la creación de inclusiones más pequeñas. La variación de la forma será mínima si el enfriamiento es rápido, si la forma original es estable, o si la solubilidad del mineral es muy baja. En general, la composición total del sistema no varía con la recristalización del mineral. Sin embargo, cuando se produce un cambio de fases en la inclusión antes del estrangulamiento, se crean nuevas fases que pueden presentar diferente composición y densidad (Fig. 11). Esta posibilidad tiene importancia, porque como las nuevas inclusiones contienen fluidos de características diferentes a las del fluido inicial, la interpretación físico-química puede ser errónea.

Así, por ejemplo, si el esquema de Roedder (1967) sobre el estrangulamiento de inclusiones (Fig. 11), se lleva a un diagrama

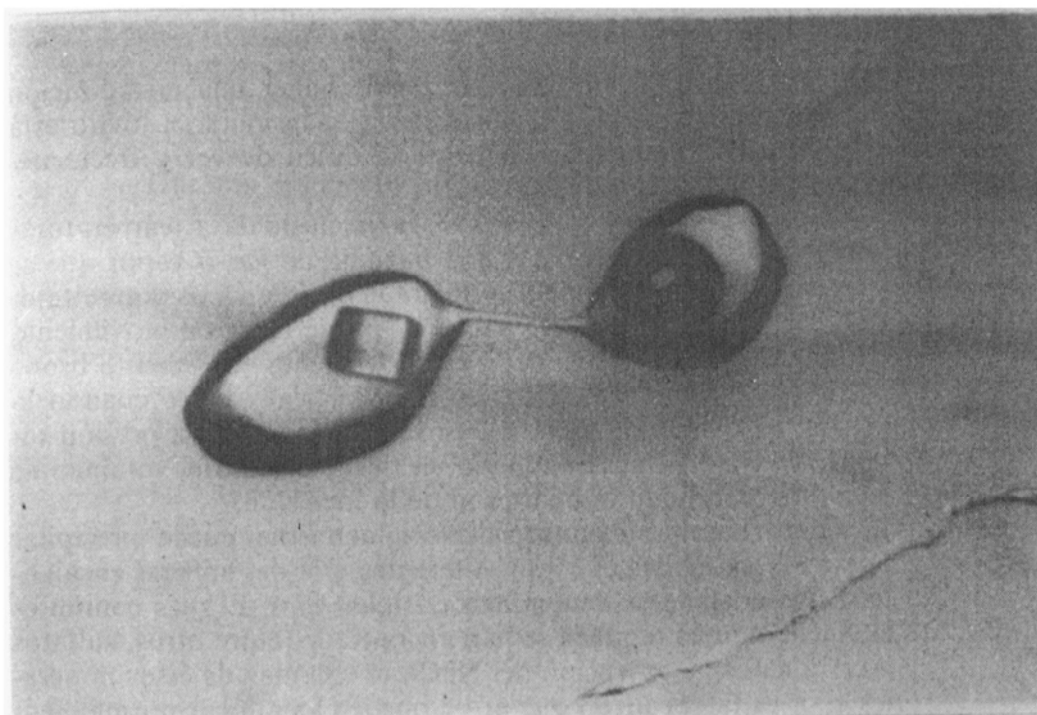


FIG. 10. Inclusión con «Necking down».

de presión-temperatura, ocurre lo siguiente: una inclusión A queda atrapada a  $T_5$  en un mineral determinado. Al decrecer la temperatura de  $T_5$  a  $T_1$ , la inclusión monofásica, de densidad A, se va a escindir en tres inclusiones diferentes de densidades  $d_a$ ,  $d_b$  y  $d_c$ , respectivamente. Como la densidad de la inclusión «a» es mucho menor que la densidad de A, lo que se debe a la importancia de la fase vapor en «a», la temperatura de homogeneización  $T_{da}$  va a ser mayor que  $T_{dA}$ , mientras que  $T_{dc}$  va a ser menor que  $T_{db}$ , y estas dos, menores que  $T_{dA}$ .

En este sentido, se debe indicar que Gratier (1982) ha observado cambios en la forma calentando las inclusiones capturadas en un cristal de cuarzo sintético a temperatura constante de  $300^\circ\text{C}$  y presiones ambientales (70 MPa).

- Si las paredes de la inclusión son más solubles de un lado que de otro, el material se disolverá y recristalizará diferentemente, produciéndose un movimiento de la inclusión en el cristal. Esta diferencia de la solubilidad se debe a gradientes de temperaturas, gravedad, o esfuerzos dirigidos (Roedder y Belkin, 1979 y 1980). Los mejores ejemplos de migración de inclusiones se han observado en cristales de sal.
- Algunos cambios irreversibles de volumen pueden aparecer por varios mecanismos:

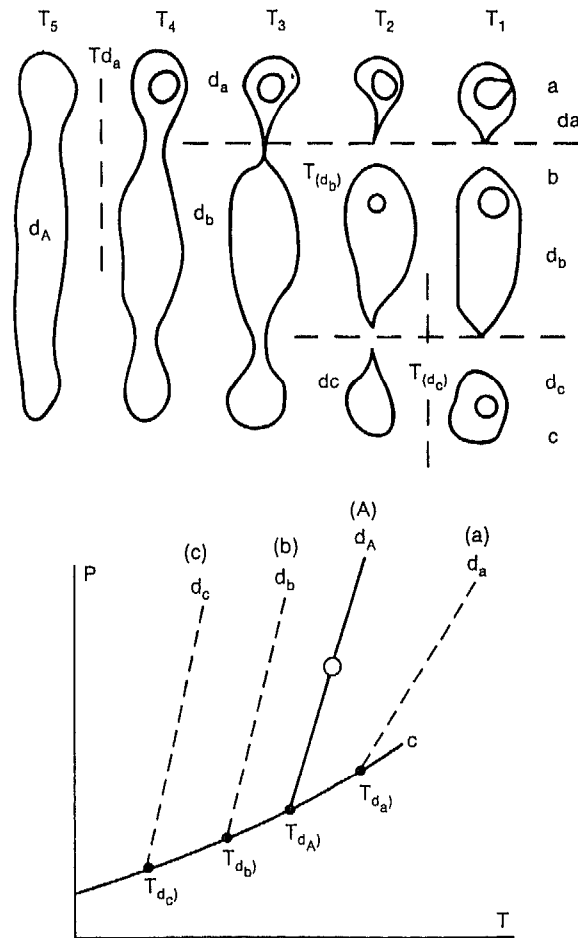


FIG. 11. Estrangulamiento de una larga inclusión tabular (Roedder, 1962a). La inclusión original, atrapada a la temperatura  $T_5$ , se escinde durante el enfriamiento para formar tres inclusiones separadas: a, b y c. al volvería a calentarse en el laboratorio, la inclusión *a* se homogeneizará por encima de la verdadera temperatura de atrapamiento  $T_5$ ; la inclusión *b* se homogeneizará por encima de  $T_3$ ; y la *c* entre  $T_2$  y  $T_3$ , y explicación del proceso de estrangulamiento de inclusiones en un diagrama P-T, según datos de Touret, 1977.

- a) Nueva cristalización de las paredes de las inclusiones.
- b) Contracción del mineral que contiene las inclusiones al descender la temperatura.
- c) Cambios de dilatación debido a presiones internas o externas.

— Las inclusiones pueden sufrir una rotura con cambio de volumen si la presión interna del fluido llega a ser mayor que la presión de confinamiento externa. En este caso, el mineral se fractura, hay una relajación de la presión, y las inclusiones decrepitan totalmente. Esta fracturación total se reconoce con facilidad, y se produce tanto en la naturaleza por sobrecalentamiento durante intrusión de un cuerpo caliente como en el laboratorio. Si la rotura de la inclusión no llega a la superficie externa

TABLA 1  
Principales características de las fases disueltas y sólidas más comunes en las soluciones acuosas cloruradas  
(Crawford, 1981)

Especies disueltas	Temperatura eutéctica	Composición eutéctica	Fases sólidas	Nombre	Características	Temperatura y modo de fusión
			H <sub>2</sub> O	hielo	hexagonal incoloro I.R. E.1,313 W.1,309	0° C congruentemente
NaCl	- 10,6° C	23,3 % NaCl	NaCl 2H <sub>2</sub> O	hidrohalita	monoclínico incoloro I.R. 1,416	0,1° C incongruentemente
NaCl			NaCl	halita	cúbico incoloro I.R. 1,544	
CaCl <sub>2</sub>	- 49,8° C	30,2 % CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	antarcticita	hexagonal incolora I.R. E.1,393 W.1,417	30,08° C incongruentemente
MgCl <sub>2</sub>	- 33,6° C	21,0 % MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub> 12H <sub>2</sub> O			- 16,4° C congruentemente
KCl	- 10,6° C	19,7 KCl	KCl	silvita	cúbico incoloro-amarillento I.R. 1,490	
NaCl-KCl	- 22,9° C	20,17 % NaCl 5,81 % KCl				

Especies disueltas	Temperatura eutéctica	Composición eutéctica	Fases sólidas	Nombre	Características	Temperatura y modo de fusión
NaCl-CaCl <sub>2</sub>	- 52° C	1,8 % NaCl 29,4 % CaCl <sub>2</sub>				
NaCl-MgCl <sub>2</sub>	- 35° C	1,56 % NaCl 22,75 % MgCl <sub>2</sub>				

y posteriormente recristaliza, se forma un halo de inclusiones secundarias, más pequeñas, alrededor de la inclusión original. Este fenómeno se denomina decrepitación parcial y ha sido descrito por numerosos autores en diferentes rocas (Lemmlein, 1956; Touret, 1977; Bilal, 1976; Swanenberg, 1980). Tanto en la decrepitación natural como en la artificial existe la posibilidad de un movimiento de fluidos atrapados en las inclusiones y que da lugar a la captura de fluidos de diferente composición. En este caso son los conductores de escape o de entrada tan pequeños que no se pueden ver al microscopio.

Además del posible movimiento del fluido, algunas inclusiones pueden sufrir una difusión de sus componentes hacia fuera. Sin embargo, se ha comprobado experimentalmente que esto sólo es significativo en el caso del hidrógeno (Roedder y Skinner, 1968).

En resumen, durante la historia geológica del mineral pueden presentarse ciertos procesos que modifiquen las inclusiones existentes. Por lo tanto, es fundamental, antes de llevar a cabo el estudio microtermométrico, observar cuidadosamente las muestras para distinguir, entre otros fenómenos, la presencia de estrangulamiento, decrepitaciones, y efectos mecánicos debido a tensiones. Estos fenómenos perturbadores son susceptibles de conducir a interpretaciones parcial o totalmente erróneas. No obstante, si estos casos especiales pasaran desapercibidos, podrían ser puestos en evidencia al efectuar el estudio estadístico de los diferentes grupos de inclusiones.

## TECNICAS DE ESTUDIO

No existe en la actualidad técnica que permita caracterizar las inclusiones completamente y con suficiente precisión. Por eso es necesario utilizar un conjunto de métodos cuya fiabilidad de empleo condicionan en parte la evolución de esta disciplina. En general, estos métodos se dividen en dos categorías: a) destructivos, que necesitan la extracción del contenido, y b) no destructivos. Dependiendo de la técnica utilizada, los resultados son cuantitativos, semicuantitativos o cualitativos.

A continuación se resumen las técnicas analíticas que se utilizan para determinar la composición de los fluidos y de los minerales atrapados y precipitados en el interior de las inclusiones.

### Métodos destructivos

- Análisis de iones: Después de una cuidadosa limpieza de la muestra ésta es triturada suficientemente para abrir el mayor número de inclusiones. Los complejos volátiles se evaporan, y el residuo se lixivia con agua destilada y después, con ácido hidroc্লórico diluido.

El extracto es analizado por técnicas químicas estándar, tales como absorción atómica, fotómetro de llama o procesos colorimétricos.



cos. De esta forma, se determina la relación de iones, entre ellos el Na, K, Ca, Mg, Cl, B y  $\text{SO}_4$  presentes en los fluidos (Roedder, 1963; Poty y cols., 1974).

- Análisis de gases: Los gases contenidos en las inclusiones pueden liberarse por trituración o calentamiento progresivo. Los diferentes compuestos gaseosos se determinan por cromatografía de gases (Mironova y cols., 1972 y 1974; Barlier, 1974; Cuney y cols., 1976) o en un espectrómetro de masas (Touray y Lantelme, 1966; Chemla y cols., 1968).

La actividad neutrónica permite también analizar, de forma relativamente sencilla, el Na, K, Rb, Cs, Cl, Cu, As, Mn y Zn, y por consiguiente las relaciones K/Na, K/Rb, Cl/Br, Na/Br y Na/Cl empleadas comúnmente para la interpretación de las inclusiones. El análisis por radiactivación presenta la ventaja de permitir la dosificación de cantidades extremadamente pequeñas de elementos inertes, tales como los metales pesados o el Br (Touray, 1976; Sabouroud, 1972; Grappin y cols., 1979; Luckscheitter y Parekii, 1979).

- Thompson y cols. (1980) han utilizado la espectrometría de emisión atómica con plasma inducido para analizar los metales pesados extraídos de inclusiones en topacio y apatito por decrepitación.

El método destructivo más rudimentario es la rotura de la muestra por medio de una platina trituradora, detectando los gases bajo presión de las distintas inclusiones (Deicha, 1950; Roedder, 1970) (Fig. 12).

La primera fue ideada por Deicha (1950). Dos placas metálicas paralelas perforadas en su parte central y unidas por un eje vertical en un lado y un

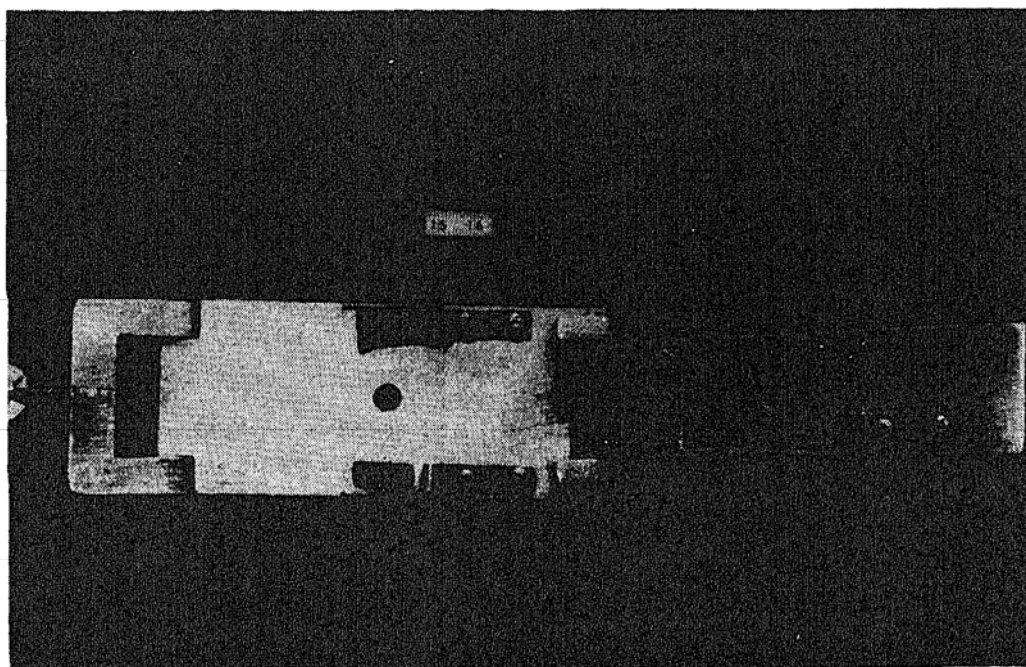


FIG. 12. Platina trituradora.

tornillo vertical en el otro. Posee dos láminas de vidrio fijadas en el centro de cada placa metálica. La muestra embebida en el reactivo se coloca encima del vidrio inferior.

Entre las dos placas de vidrio grueso, se rompe un grano de mineral calibrado, embebido en glicerina anhidra si son de  $\text{CO}_2$  y se evalúan semicuantitativamente (valoración subjetiva) las burbujas que aparecen no solubles en la glicerina.

Cuando las inclusiones trituradas se colapsan indica que casi enteramente la burbuja es de vapor de agua, mientras que si contiene  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , aumenta el diámetro de la burbuja.

Para la cuantificación de la intensidad del gas liberado se ha utilizado la tabla propuesta por Leroy (1978) (Fig. 13). Sistemáticamente se efectúan entre 5 y 10 ensayos de trituración utilizando granos calibrados con diámetros comprendidos entre 0,63 y 0,8 mm. Hay que limpiar bien las láminas de vidrio para que no queden granos del abrasivo y sólo deben observarse inclusiones situadas en el interior y no en los bordes.

El condicionante más importante para la utilización de estos métodos destructivos es que los minerales contienen comúnmente varias generaciones de inclusiones con diferentes composiciones. Por consiguiente, el contenido que se extrae es una mezcla de todos los fluidos, por lo que, la interpretación de los resultados es difícil de hacer. Además durante la extracción, pueden producirse contaminación y pérdida de fluidos, bien sea porque las inclusiones sólidas liberadas pueden mezclarse con los reactivos empleados, y porque puede haber absorción de los componentes en las superficies de rotura.

Para la observación y análisis de inclusiones determinadas se han utilizado recientemente técnicas de microrrayos focalizados, tales como la microsonda electrónica con detector de energía dispersiva (Dolomanova y cols., 1974; Metger y cols., 1977), la microsonda láser (Tsui y Holland, 1979; Bennet y Grant, 1980), la microsonda iónica (Nambu y cols., 1980) y la microsonda protónica de Heidelberg (Horn, 1983). Todas estas técnicas tienen un gran interés potencial.

### Métodos no destructivos

La utilización de la platina microtermométrica y de la microsonda Raman permiten el análisis puntual, no destructivo, de las inclusiones.

- La microtermometría es el método que se basa en la observación de los cambios de fase bajo el microscopio en una gama de temperaturas comprendidas entre  $-180$  y  $600^\circ\text{C}$ . La naturaleza del contenido de la inclusión y las condiciones termobarométricas son función de la temperatura a la que se producen los cambios de fase. Es la primera etapa, indispensable, en todo estudio de inclusiones fluidas, ya que permite separar las diferentes generaciones de fluidos antes de llevar a cabo cualquier estudio destructivo.
- La microsonda Raman —microsonda molecular con láser, MOLE—

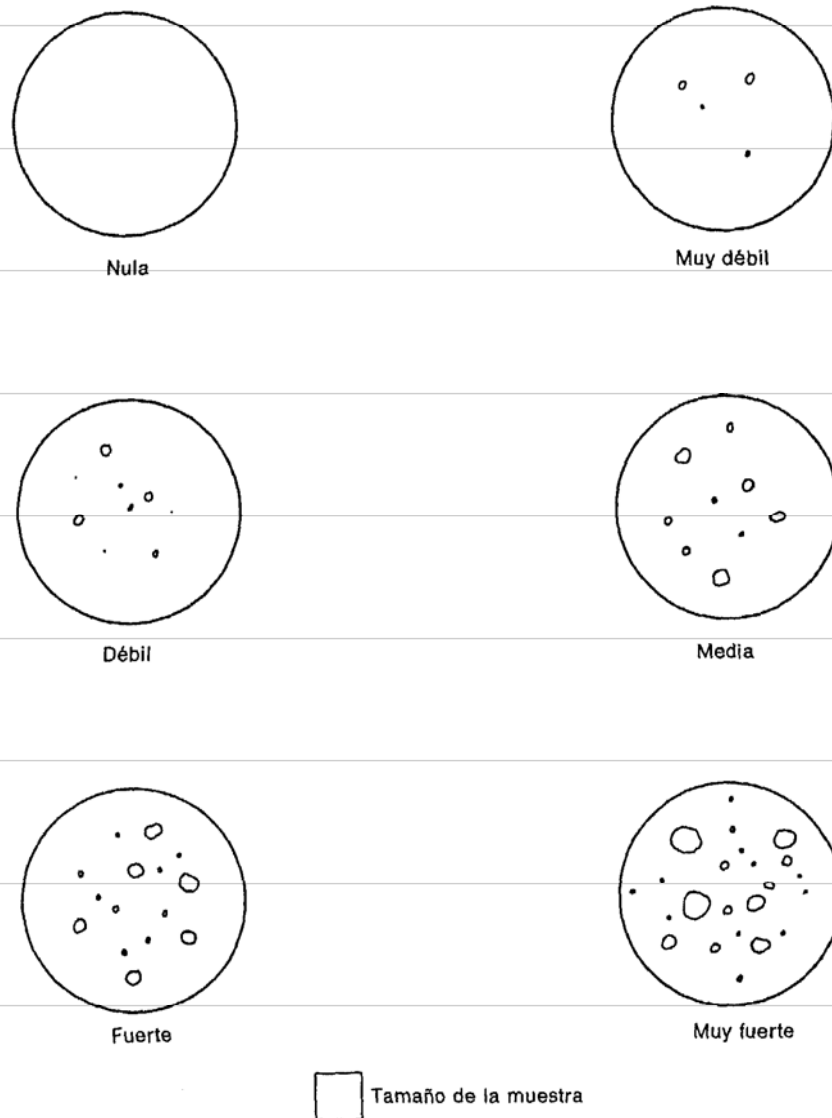


FIG. 13. Escala de liberación gaseosa producida en la platina triturada (Leroy, 1979).

permite analizar puntualmente y de forma no destructiva edificios poliatómicos con volúmenes de algunas  $\mu\text{m}^3$ . Se utiliza para identificar la composición de las fases fluidas y sólidos intraminerales (Dhamelin-court y cols., 1979). Los diferentes constituyentes son reconocidos por la posición e intensidad de sus rayas Raman, siendo la última función de la concentración de la especie considerada. El análisis del contenido de una inclusión puede ser comparado cualitativa y cuantitativamente con la inclusión vecina (Guilhaumou y cols., 1978).

## MICROTERMOMETRIA

La microtermometría se basa en la medida de las temperaturas a las que se producen los cambios de fases en las inclusiones cuando éstas se someten a un progresivo aumento de la temperatura entre  $-180$  y  $+600$  °C, entre ellos, la fusión de un líquido solidificado previamente, la fusión de fases sólidas (sales, hidratos, etc.) y la homogeneización de sistemas gas-líquido en una sola fase gaseosa o líquida.

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

### Instrumental

El equipo microtermométrico (Figs. 14 y 15) consta de una platina calentadora-refrigeradora y una consola de medida y regulación. La platina se instala sobre la del microscopio petrográfico. Sin mover la muestra y con la misma instalación, se puede conseguir un campo de temperatura entre  $-180$  y  $+600$  °C.

Las variaciones de temperaturas son controladas automática o manualmente con ayuda de un dispositivo de medida y regulación electrónico. En el interior de la platina existe un sensor de platino conectado al regulador que mide instantánea y continuamente la temperatura de la muestra. Este aparece en un tablero digital de cuatro dígitos, con un poder de reproducción del orden de  $\pm 0,1$  °C.

La platina dispone de dos componentes ópticos importantes: el filtro de rayos infrarrojos y las dos lentes condensadoras. El primero evita el calentamiento que la fuente luminosa puede producir sobre la muestra, mientras que las segundas mejoran la visión al aumentar el contraste entre las inclusiones y el mineral que las alberga. La figura 16 muestra una sección esquematizada de la platina.

El calentamiento ( $+25$  a  $+600$  °C) se realiza por medio de una resistencia eléctrica (18 v/8,5 A) incorporada a la platina, controlándose la temperatura con un reóstato (Variac) situado en la consola (Fig. 13). La muestra está aislada de la atmósfera por una cubierta metálica y una lente de sílice pulida, los cuales cierran una cámara con gradientes verticales y horizontales mínimos. Para que el objetivo no se caliente con el calor desprendido de la cámara, se le inserta un serpentín de refrigeración por el que pasa una corriente de agua. Es necesario un calentamiento lento para que no se produzca equilibrios metaestables en el interior de las inclusiones.

El enfriamiento inicial, de  $+25$  a  $-192$  °C, se provoca por una circulación de nitrógeno-gas proveniente de un recipiente lleno de nitrógeno líquido

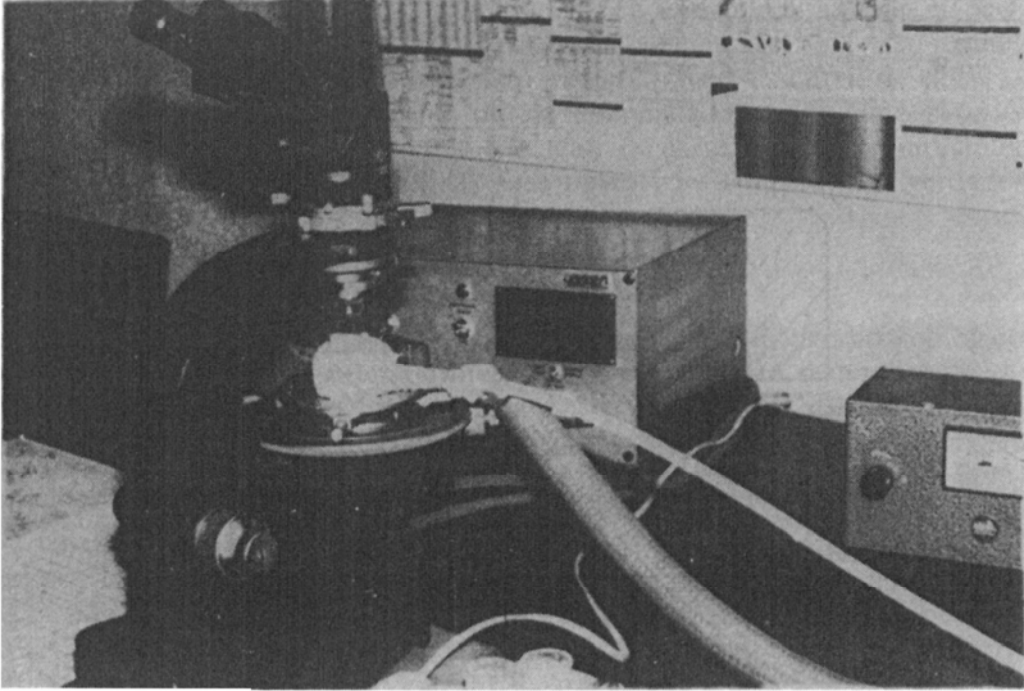


FIG. 14. Platina refrigeradora.

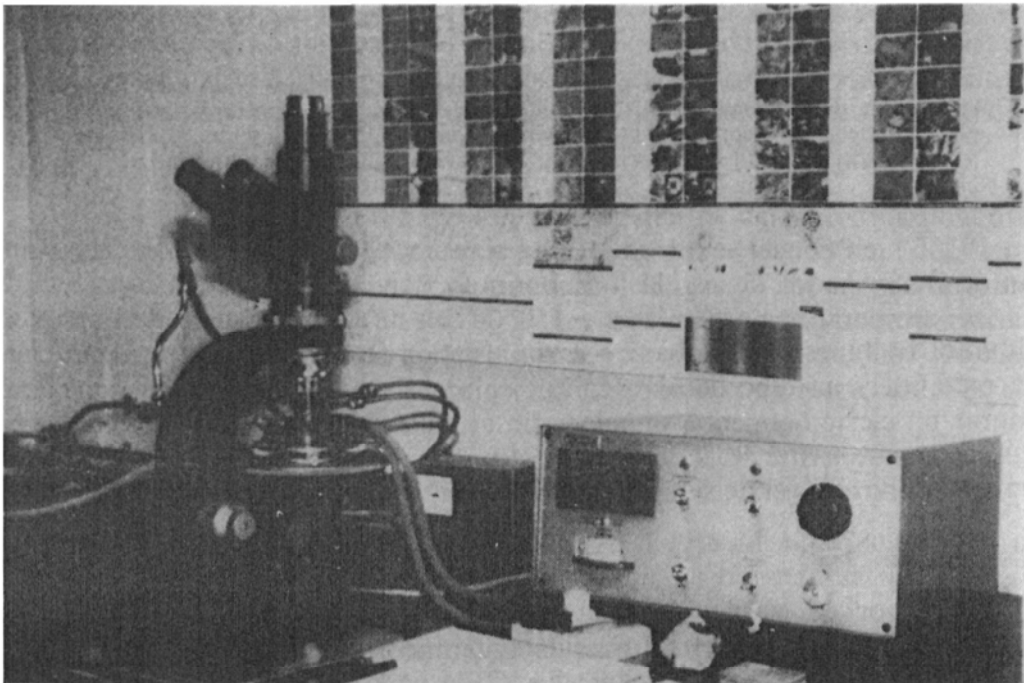


FIG. 15. Platina calentadora.

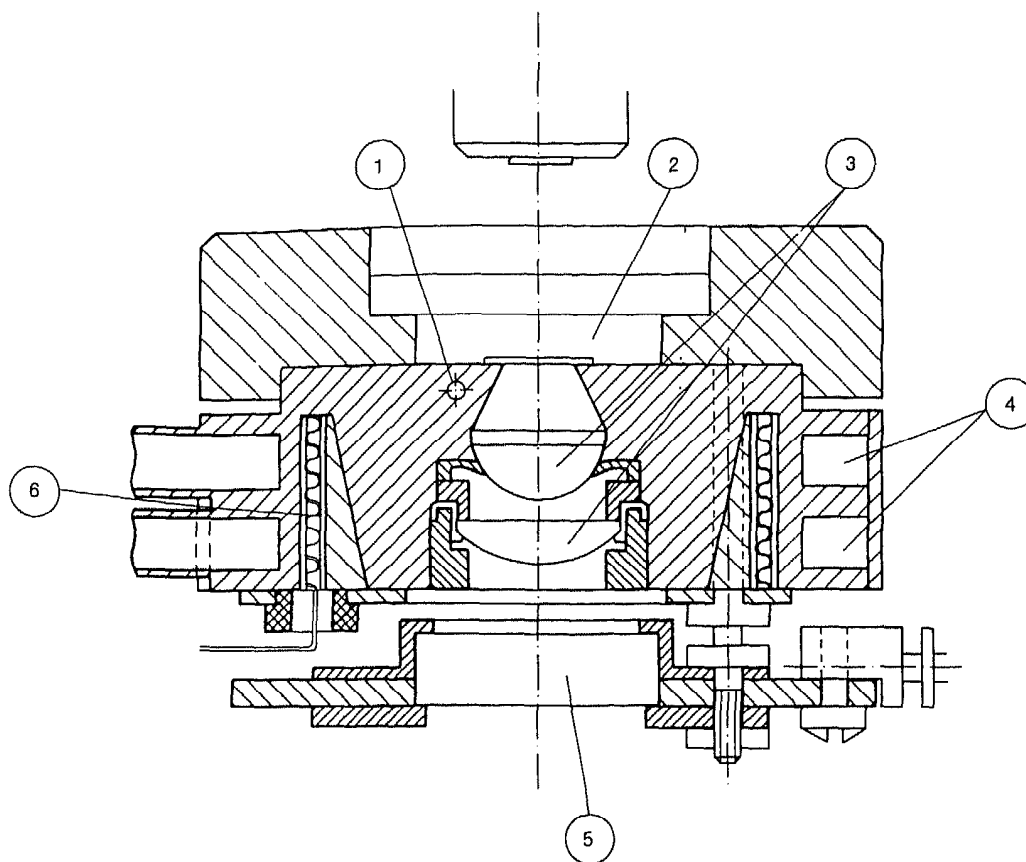


FIG. 16. Corte esquemático de la platina calentadora-refrigeradora Chaixmeca (Poty et al., 1976): 1) Sonda de resistencia de platino. 2) Cámara en la que se deposita la muestra. 3) Condensadores ópticos. 4) Dispositivos para la circulación de nitrógeno líquido. 5) Filtro de rayos infrarrojos. 6) Resistencias eléctricas, para producir el calentamiento.

( $-192^{\circ}\text{C}$ ), en el cual se introduce una resistencia eléctrica controlada por un autotransformador de regulación continua. Por este método se consigue alcanzar temperaturas próximas a  $-150^{\circ}\text{C}$ , con un gran consumo de nitrógeno líquido. La muestra y el objetivo están aislados de la atmósfera por la cubierta metálica y un tubo de plástico que enlaza el objetivo con la platina. Para lograr un cierre hermético se coloca un aislante de plástico alrededor del objetivo, y para evitar la condensación de agua sobre la preparación se ponen varios granos de gel de sílice a su alrededor.

### Calibración

El sensor de la platina está desplazado ligeramente con relación a la muestra, por lo que se crean gradientes térmicos al ser la temperatura de la preparación diferente de la del sensor. Cada ocho meses más o menos es necesario calibrar el aparato para conocer la precisión y la reproductibilidad de

las medidas. El método utilizado para la platina Chaixmeca consiste en medir, a presión atmosférica, los cambios de fase en patrones. De esta forma, midiendo el punto de fusión de los patrones se obtiene «la curva de calibración», cuyos puntos vienen dados por la diferencia entre las temperaturas teóricas y las temperaturas medidas. El factor de corrección  $\Delta T$  se adiciona entonces a las temperaturas medidas para obtener las temperaturas verdaderas.

### **Selección, preparación y observación de las muestras**

Todo análisis de las inclusiones fluidas se apoya en un estudio geológico preliminar, por el cual, antes de muestrear un yacimiento se analiza la secuencia de los fenómenos ígneos, metamórficos, tectónicos e hidrotermales que le caracterizan.

A priori, de todos los minerales que forman la paragénesis, los más favorables para el estudio microtermométrico son los transparentes y traslúcidos.

Una vez escogidas las muestras adecuadas y dependiendo del tamaño de grano y la opacidad de las muestras se realizan preparaciones doblemente pulidas, con espesores entre 100 y 500  $\mu\text{m}$ , según el método propuesto por Barabas y Leroy (1983). En general, la temperatura, durante la preparación de las láminas pulidas no excede los 100 °C para impedir la decrepitación de las inclusiones de densidad elevada. También se ha observado que durante el pulido, se producen una serie de tensiones en el mineral que dan lugar a una pérdida del estancamiento de algunas inclusiones.

Todo estudio de las inclusiones fluidas comienza por la observación de las preparaciones con un microscopio petrográfico, a fin de conocer la distribución y características físicas de las inclusiones atrapadas. Se hace una minuciosa observación y descripción de la forma de presentarse las inclusiones para poder interpretar adecuadamente los datos obtenidos sobre la composición y densidad.

Antes de dividir cada preparación en fragmentos de aproximadamente 1  $\text{cm}^2$  de superficie, se hace un esquema general para conocer en todo momento la posición de una inclusión. La zona de interés de cada trozo se marca con tinta insoluble y a la vez se hace un esquema general para conocer en todo momento la posición de las inclusiones que se piensan estudiar. De esta forma se puede rápidamente identificar una inclusión o un grupo de ellas en una muestra.

Las observaciones que se realizan en cada inclusión a temperatura ambiente son las siguientes:

- 1) Situación. Para conocer cómo aparecen distribuidas las inclusiones, si son individuales o pertenecen a agrupaciones o fracturas recristalizadas, si están en los límites de grano, etc.
- 2) Forma. La mayoría de las inclusiones tienen formas irregulares, aunque también las hay esféricas, alargadas, elipsoidales y en cristal negativo.

- 3) Tamaño. La dimensión de las inclusiones se expresa en micras, dato interesante, pues algunos autores han observado que ciertas inclusiones que tienen determinada densidad y forma, ofrecen sistemáticamente el mismo tamaño.
- 4) Relación volumétrica. Para lo cual se determina el tanto por ciento de volumen, o área, de cada una de las fases, aplicando el ábaco propuesto para inclusiones esféricas y planas, o los que existen para inclusiones alargadas (Roedder, 1972).

## PROCESOS DE ENFRIAMIENTO

Después de partir la preparación y estudiar cada fragmento, se determina cualitativamente la composición de las inclusiones. Así, a temperatura ambiente, una inclusión puede presentar una fase líquida, una gaseosa y otra líquida, una fase gaseosa y dos líquidas, etc. En cualquiera de ellas pueden estar presentes fases sólidas.

En los procesos de enfriamiento, las inclusiones se congelan y se procede a su recalentamiento hasta temperatura ambiente mediante el simple contacto del aire atmosférico con la platina. Generalmente la congelación se produce bruscamente, observándose una pérdida de transparencia en el contenido de la inclusión, la cual adquiere un aspecto escarchado. Durante el calentamiento o bien se recupera la transparencia original instantáneamente o bien se observa una fusión lenta del contenido solidificado.

Durante el proceso, se producen ciertos cambios característicos que permiten identificar cualitativamente el componente principal de las fases gaseosas y líquidas. Los más comunes se indican a continuación.

### a) Una fase fluida a temperatura ambiente.

- Si en el enfriamiento aparece una burbuja de gas y crece rápidamente, el fluido es probablemente rico en  $\text{CO}_2$ . Esto se confirma si el líquido solidifica bruscamente entre  $-90$  y  $-110^\circ\text{C}$ , formándose muchos cristales de  $\text{CO}_2$ , los cuales recrystalizan más tarde en un solo cristal. En el calentamiento posterior, alrededor de  $-56,6^\circ\text{C}$ , funde el sólido repentinamente. Si el sólido funde a una temperatura inferior, se debe sospechar que la fase fluida contiene componentes adicionales, tales como  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$ .
- Si durante el enfriamiento nuclea una burbuja pequeña, que desaparece o contrae cuando se congela la inclusión a temperatura próxima a  $-30^\circ\text{C}$ , se debe pensar que el fluido es rico en  $\text{H}_2\text{O}$  y que, a temperatura ambiente, se encuentra en condiciones metaestables.
- Si no se observa ningún cambio desde  $+25^\circ\text{C}$  a  $-192^\circ\text{C}$ , no se puede saber si el fluido atrapado en la inclusión es un gas de muy baja densidad, si se encuentra en condiciones metaestables, o si es un sólido, bien sea vidrio o cristal.



## b) Dos fases, una de vapor y otra líquida a temperatura ambiente.

- Si durante el enfriamiento, la burbuja de vapor se contrae entre  $-30$  y  $-60$  °C, se trata de una inclusión rica en  $H_2O$ . Si la congelación se produce por debajo de  $-60$  °C, la inclusión fluida contiene muchas sales disueltas. Todas las inclusiones ricas en  $H_2O$ , exceptuando las de salinidad casi nula, congelan bruscamente en finos agregados, produciéndose la opacidad de la cavidad. Durante el calentamiento, la fusión comienza con una compartimentación del contenido que, en ciertos casos es difícil de apreciar. Al aumentar la temperatura, el aspecto turbio desaparece, y los cristales de hielo se van fundiendo progresivamente con el aumento relativo de la fase líquida.
- Si la congelación se produce entre  $-80$  y  $-110$  °C con la expansión de la burbuja, los sólidos formados funden a  $-56$  °C, y las dos fases homogeneizan a una temperatura  $\geq 31$  °C, entonces el fluido es rico en  $CO_2$ .
- Si durante el enfriamiento de una inclusión bifásica aparece una burbuja de vapor en el fluido central, entonces el fluido exterior es rico en  $H_2O$  y el fluido central, es rico en  $CO_2$ . La solidificación de la fase externa se presenta alrededor de  $-30$  °C y la interna entre  $-70$  y  $-100$  °C.

## c) Tres fases fluidas a temperatura ambiente.

- En este caso la inclusión puede contener un fluido rico en  $CO_2$ , con dos fases, una líquida y otra gaseosa, y un fluido rico en  $H_2O$ . El comportamiento crioscópico es el mismo que en el último caso del apartado b).

Cualquiera de los tipos de inclusiones anteriores citadas puede contener fases sólidas a temperatura ambiente, ya sea como minerales precipitados de la solución madre, ya como minerales atrapados del fluido mineralizador.

Como las inclusiones fluidas son sistemas con tamaño de micras y con masas alrededor de  $10^{-11}$  gramos, es común que se presenten procesos de metaestabilidad. Así, por ejemplo, el agua congela a temperatura próxima a  $-30$  °C y el  $CO_2$ , con un punto triple a  $-56,6$  °C, no solidifica hasta temperaturas cercanas a  $-90$  °C. Las inclusiones acuosas presentan otros dos fenómenos de metaestabilidad que son bastante corrientes, por ejemplo, al enfriar una inclusión monofásica puede formarse una burbuja de vapor, o al congelar inclusiones bifásicas con una burbuja de vapor pequeña, ésta puede desaparecer y no nuclearse en el calentamiento posterior. También se ha observado que el hielo puede ser metaestable hasta  $6,5$  °C (Roedder, 1962), y que en las inclusiones de tamaño pequeño, la temperatura del último cristal de hielo puede alcanzar los  $20$  °C (Hollister y cols., 1981).

Igualmente, que las inclusiones acuosas con compuestos orgánicos e inor-

gánicos, es decir, los carbónicos y con metano, pueden formar hidratos durante la congelación.

## PROCESOS DE CALENTAMIENTO

Sorby, en 1818, propuso que las burbujas de gas de las inclusiones fluidas son el resultado de una contracción diferencial del líquido durante el enfriamiento, desde la temperatura de atrapamiento hasta la temperatura ambiente, por lo que la temperatura de formación podía ser estimada por calentamiento progresivo de la muestra hasta que la burbuja de gas desapareciera. Con limitaciones esta hipótesis es la base de los procesos de calentamiento, ya que la evolución del fluido atrapado en las inclusiones durante el enfriamiento en condiciones naturales es el mismo, pero en sentido inverso, que la que tiene lugar durante el calentamiento experimental. En ese proceso la *temperatura de homogeneización* es aquella en que dos fases distintas de una inclusión se transforma en una fase única. La temperatura de homogeneización permite determinar fácilmente, si el sistema químico es simple, la densidad del líquido atrapado en la inclusión. Para ello es preciso conocer la naturaleza del fluido, disponer de datos necesarios (valores experimentales o ecuaciones de estado) para la construcción de las gráficas PVT correspondientes y aceptar que la masa y el volumen de la inclusión no varían ni durante el enfriamiento geológico ni por el calentamiento en el laboratorio cosa que, tal y como se ha podido demostrar experimentalmente, a veces puede ocurrir.

La ecuación de estado característica de un fluido puede representarse sobre un diagrama tridimensional PVT (Fig. 17a). Las inclusiones se definen como sistemas con paredes rígidas e indeformables, por lo que cualquier transformación se realiza a volumen constante. Si se considera una sección del sistema PVT paralela al plano P-T (Fig. 17b) el equilibrio entre el vapor y el líquido viene representado por la *curva de vaporización*, la cual termina en el punto crítico PC. El equilibrio entre las fases líquidas y la sólida está indicado por la *curva de fusión*. Estas dos curvas se cortan en el punto PT, el llamado *punto triple*, cuyas coordenadas son fijas y únicas para cada cuerpo puro. En este punto hay coexistencia de las tres fases: sólido, líquido y vapor. El equilibrio entre los estados sólidos y vapor está representado por la *curva de sublimación*, que pasa también por el punto triple.

A temperatura ambiente, una inclusión bifásica (líquido-vapor) estará situada en el plano P-T (Fig. 17a) sobre la curva de vaporización. Durante el proceso de calentamiento esta inclusión se homogeneiza, y abandona dicha curva cuando su contenido se hace monofásico, de densidad constante. La temperatura de homogeneización es aquella a partir de la cual el contenido de la inclusión evoluciona a lo largo de una isocora, considerada como una línea recta. Las condiciones termobarométricas de atrapamiento del fluido están representadas por un punto de esa isocora. Si la presión de formación no era superior a la presión de vapor de la solución mineralizadora, es decir, si

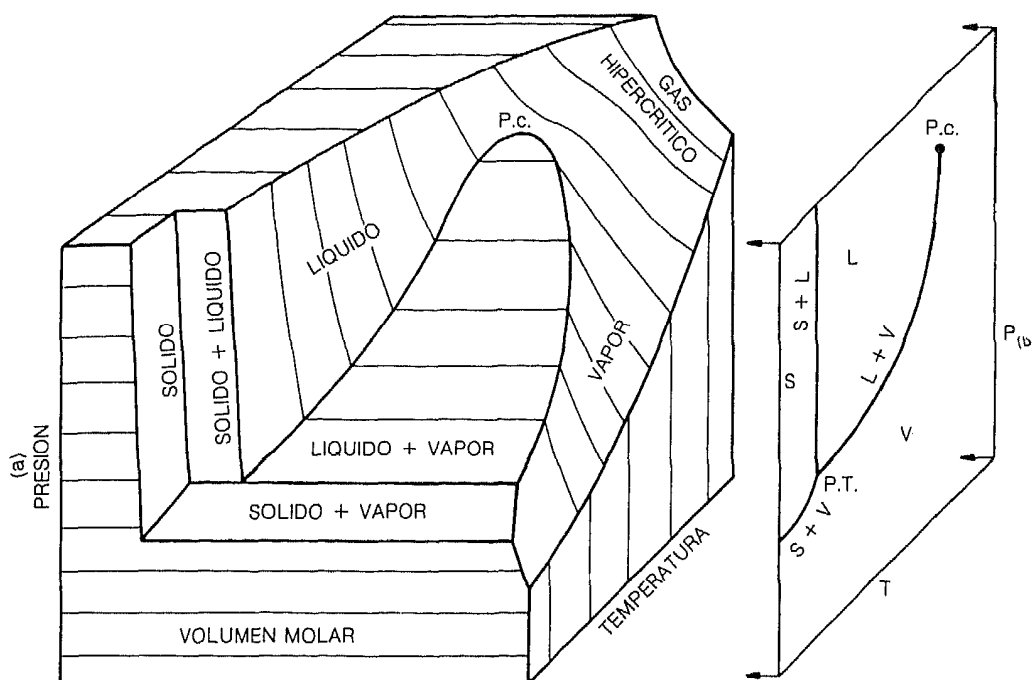


FIG. 17. a) Bloque diagrama esquemático PVT de las fases en equilibrio en un cuerpo puro. b) Proyección plana P-T. S = sólido, L = líquido, V = vapor, PC = punto crítico, P-T = punto triple, P = presión, T = temperatura (Burrus, 1981).

los fluidos estaban en ebullición se considera que la homogeneización corresponde a la de temperatura de atrapamiento. En caso contrario, las verdaderas condiciones termobarométricas que existían durante la captura estaban representadas por un punto de la isocora que podría determinarse cuando se conozcan la presión o la temperatura reinantes durante el atrapamiento. Estos valores de P y T se pueden deducir, entre otros, por criterios petrográficos (asociaciones minerales que permiten fijar la presión o la temperatura), físico-químicos (reacciones Na/K del fluido en equilibrio con una asociación tampón), o geológicos (profundidad del emplazamiento), entre otros.

En las proyecciones P-T y V-T (Fig. 18a y b) se representan la evolución de tres inclusiones fluidas bifásicas (líquido-vapor) A, B, C, que a temperatura ambiente, tiene relaciones volumétricas diferentes  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$ . Durante el calentamiento, las relaciones volumétricas de las fases irán cambiando hasta llegar a la temperatura de homogeneización, a partir de la cual las soluciones evolucionan como una isocora. Así, se puede observar tres tipos de homogeneización:

- En la inclusión A, con relación volumétrica gas-líquido  $V_1$  baja y densidad elevada. La burbuja de vapor va disminuyendo hasta desaparecer, la inclusión homogeneiza en fase líquida.
- En la inclusión B, con  $V_2$  alta y densidad baja, al aumentar la tempe-

ratura, la fase líquida tiende a desaparecer, y la inclusión homogeneiza en fase vapor. En los diagramas se han considerado la misma temperatura para las inclusiones A y B.

- En la inclusión C, relación volumétrica gas-líquido  $V_3$  crítica, y densidad crítica, la relación entre ambas fases permanece constante en el calentamiento hasta que la superficie de contacto entre ellas se difumina, la inclusión homogeneiza como un fluido hipercrítico. Las inclusiones A y B, cuando sobrepasan la presión y temperaturas críticas, sus respectivas fases líquidas y vapor pasan a un gas hipercrítico.

### Medidas microtermométricas

Para la realización de estos trabajos, en cada preparación se seleccionan las inclusiones fluidas más representativas. A continuación se someten a los procesos de calentamiento y enfriamiento para medir los siguientes valores microtermométricos.

#### a) *Proceso de enfriamiento (de +25 a -180 °C)*

- Temperatura de congelación ( $T_n$ ) del hielo ( $T_{n_{ice}}$ ) y del  $CO_2$  sólido ( $T_{n_{CO_2}}$ ), ... etc.
- Temperatura de comienzo de fusión o eutéctica ( $T_e$ ), generalmente difícil de apreciar, pero necesaria para conocer el punto eutéctico del sistema.
- Temperatura de fusión final ( $T_m$ ). Estos valores permiten conocer con cierta aproximación la composición de los fluidos atrapados.

#### b) *Procesos de calentamiento (+25 a +600 °C)*

- Temperatura de homogeneización ( $T_h$ ), en particular, de las fases ricas en  $CO_2$  ( $T_{h_{CO_2}}$ ) y total de la inclusión ( $T_h$ ). Estas medidas dan un valor indicativo, mínimo, de la temperatura a la cual el fluido ha sido atrapado, y permiten determinar la densidad de soluciones pertenecientes a sistemas simples.
- Temperatura de decrepitación ( $T_d$ ), es decir, la del instante en que la inclusión pierde su estancamiento original.

En cada inclusión se repite las experiencias de enfriamiento y calentamiento varias veces para obtener las temperaturas medias, a las cuales se aplica el factor de corrección T de la curva de calibración. En cada muestra se realiza un mínimo de varias decenas de medias para establecer los histogramas representativos.

### ANÁLISIS CUANTITATIVO POR MICROSONDA RAMAN

La microsonda Raman es una técnica analítica complementaria de la microtermometría, y se utiliza para el análisis cuantitativo de gases y sólidos

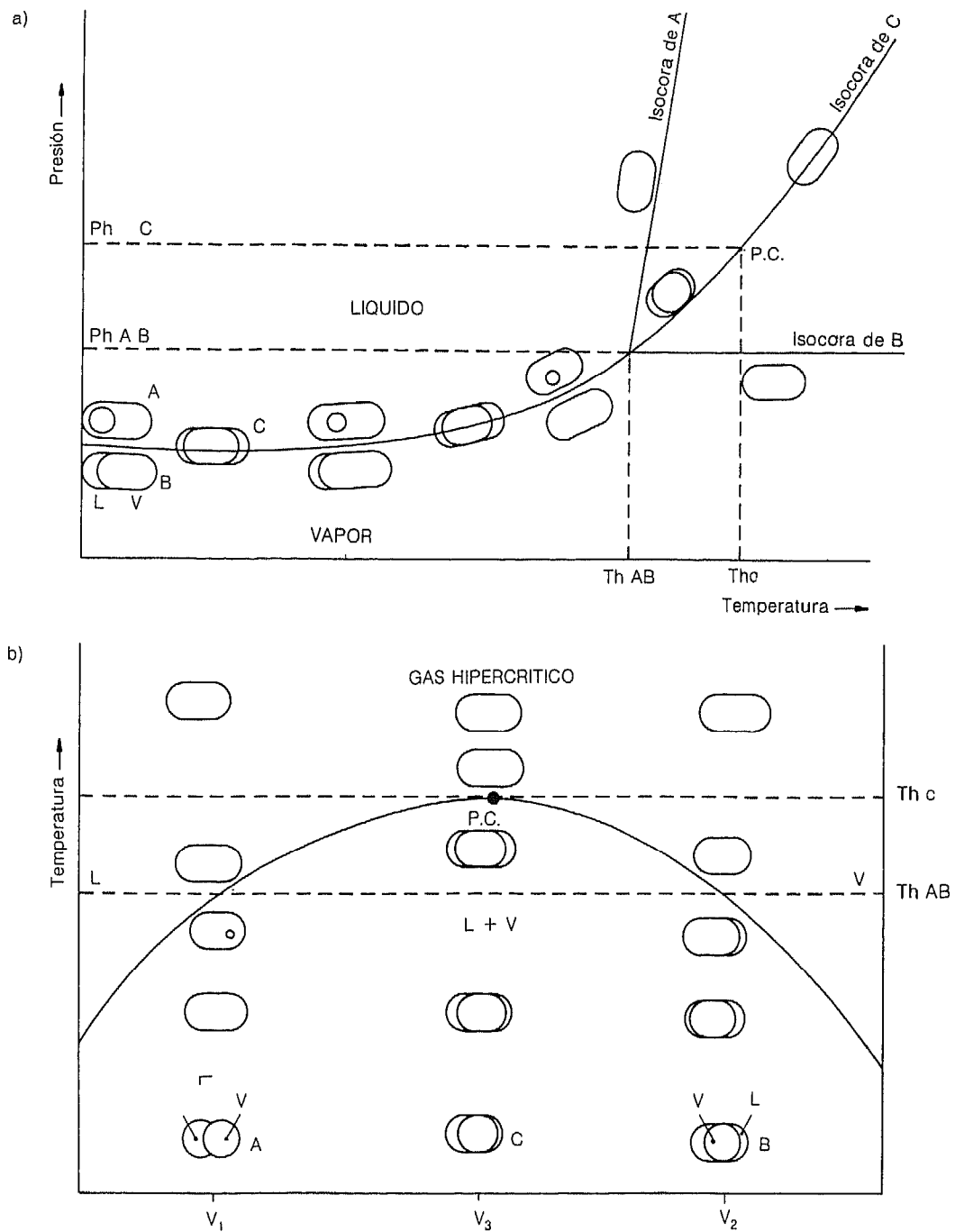


FIG. 18. a) y b) Diagramas P-T y V-T respectivamente, en los que se indican los comportamientos de las tres inclusiones fluidas (A, B, C) durante los procesos de calentamiento: A) Que tiene una pequeña burbuja, homogeneiza en fase líquida por expansión del líquido. B) Con mucho vapor, homogeneiza en fase vapor por evaporación del líquido. C) Con una burbuja intermedia entre A y B, homogeneizada en gas hipercrítico. L = líquido, V = vapor, CP = punto crítico, Th = temperatura de homogeneización, Ph = presión de homogeneización. V1, V2, V3 = diferentes relaciones volumétricas a temperatura ambiente. PC = punto crítico (modificado de Roedder, 1972).

presentes en las inclusiones. Sin embargo, presenta limitaciones: no detecta sales iónicas y es de difícil aplicación en inclusiones con hidrocarburos o sólidos que absorben la radiación, y que presentan fenómenos de fluorescencia y destrucción puntual. Se puede afirmar que es un método de análisis, todavía en fase de desarrollo, útil para resolver algunos problemas que no se pueden dilucidar por otras técnicas de estudio, pero con un futuro esperanzador.

La microsonda Mole, basada en el efecto Raman, ha sido puesta a punto en los laboratorios de Espectroquímica Infrarroja y Raman de Lille (Delhaye y cols., 1975; Dhamelincourt, 1979) en Francia, y en el National Bureau of Standards, en EE.UU. (Rosasco y cols., 1975), habiéndose publicado ya abundantes trabajos sobre su aplicación para determinar la composición de fluidos y sólidos intraminerales; entre otros, los de Rosasco y cols. (1974, 1975, 1979), Dhamelincourt y cols. (1977 y 1979), Guilhaumou y cols. (1978, 1981, 1982 y 1984), Dubessy y cols. (1982, 1983 y 1984) y Ramboz y cols. (1980 y 1985).

### El efecto Raman

El efecto Raman es un fenómeno producido por un cambio de la longitud de onda que acompaña a la difusión de la luz por un medio material (Delhaye y cols., 1975). Así cuando se ilumina ese medio por una luz monocromática, que es la radiación excitante, una parte de los fotones que constituyen esa

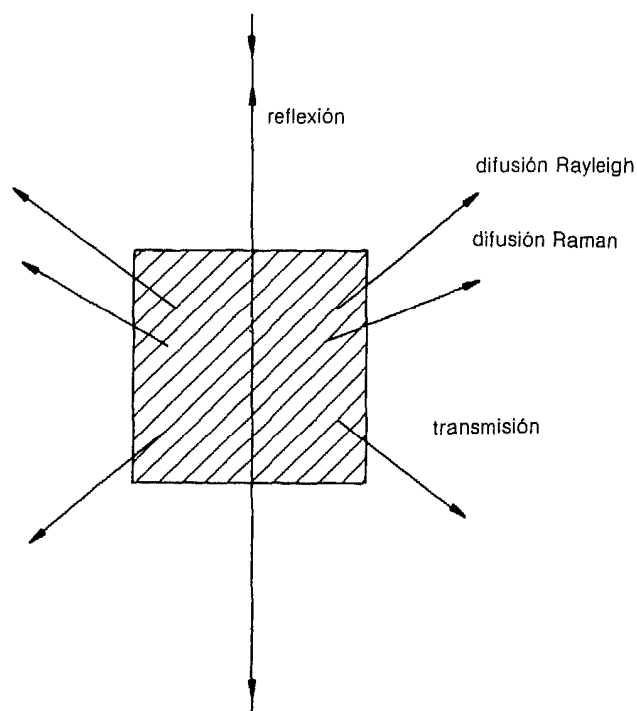


FIG. 19. Transmisión, reflexión y difusión de la luz por un medio material (Dhamelincourt y Schubnel, 1977).

radiación se refleja o es absorbida, y una débil fracción se difunde en todas las direcciones del espacio (Fig. 19).

Para la mayoría de los fotones difundidos se produce sin cambio de la longitud de onda: es la denominada «difusión Rayleigh». Sin embargo, una débil parte de aquellos fotones muestra un cambio de longitud de onda con respecto a la de la radiación de excitación. Este es el efecto Raman, que se representa así:

$$(\text{radiación difundida}) = \nu_0 (\text{radiación de excitación}) - \nu_i$$

Los desvíos de la frecuencia  $\nu_i$  son característicos de las moléculas que constituyen el medio difusor, y no dependen de la frecuencia de la radiación de excitación. Estos desvíos son iguales a la frecuencia de los movimientos de vibración de los edificios poliatómicos que constituyen el medio explorado.

Llevando a un diagrama la intensidad de la radiación difundida en función de la frecuencia se obtiene, por una parte, la frecuencia de la radiación de excitación (difusión Rayleigh) y por otra, una serie de picos, de débil intensidad, debidos al efecto Raman. Estas son las rayas Raman, observables gracias a filtros ópticos muy precisos (espectrómetros, espectrógrafos). El diagrama obtenido constituye el «espectro Raman» del edificio poliatómico (Dhamelincoourt y cols., 1979).

Este método de análisis de moléculas, cuyos principios se conocían desde hace tiempo, se ha desarrollado realmente con la aparición de los rayos láser, cuyos espectros permiten identificar especies químicas.

Los diferentes constituyentes son identificados por la posición de sus rayas Raman, cuya intensidad es proporcional a la concentración. Por consiguiente, la concentración volumétrica de una especie se determina midiendo la altura o la superficie del pico correspondiente.

### La microsonda molecular con láser

Se trata de un microscopio que lleva asociado una fuente láser con un sistema de detección mono y multicanal, y un filtro de redes holográficas cóncavas (Dhamelincoourt y cols., 1979). La focalización del haz láser y la recepción de la emisión Raman se consigue por medio de la óptica del microscopio. Un esquema del funcionamiento de la microsonda Raman está representado en la figura 20.

La muestra con las inclusiones a estudiar se coloca sobre la platina del microscopio, que, en este caso es igual a las utilizadas en los estudios microtermométricos. Después, se focaliza el haz láser en un punto de, aproximadamente, una micra de diámetro, y se le hace incidir en la parte de la inclusión que se quiere analizar. El objetivo recoge la luz difusa que se analiza por el filtro óptico.

Por último, se debe resaltar que todavía existen discrepancias entre los diferentes laboratorios para determinar las secciones eficaces relativas de difusión Raman. Además, estas secciones sólo se conocen a temperatura ambien-

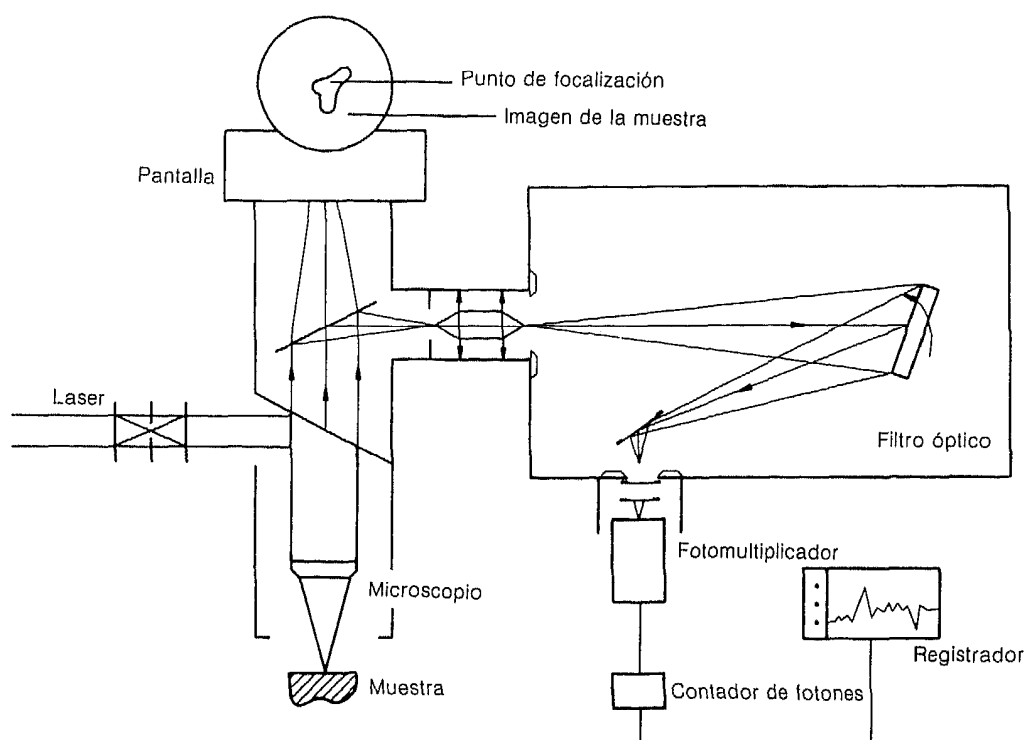


FIG. 20. Esquema de la microsonda Raman y de su modo de funcionamiento (Dhamelincourt y cols. (1979).

te, por lo que se pueden interpretar los espectros Raman obtenidos sobre inclusiones homogeneizadas por procesos de calentamientos.

### APLICACION DE LA MICROTERMOMETRIA AL ESTUDIO DE LOS FLUIDOS MINERALIZADORES

Se ha confirmado repetidas veces que los fluidos más frecuentes en las inclusiones son el  $H_2O$  y  $CO_2$ , siendo la sal disuelta más importante el  $NaCl$  (Roedder, 1984). Los fluidos naturales son más complejos que los sistemas simples  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O-NaCl$ ,  $H_2O-CO_2$ . Sin embargo, en la mayoría de los estudios microtermométricos, para salvar la dificultad que representa la composición exacta de los fluidos, se asimilan éstos a sistemas sencillos cuyo comportamiento sería semejante al de la solución estudiada. Así, por ejemplo, la salinidad total de una solución acuosa se suele expresar en tanto por ciento en peso equivalente de  $NaCl$ .

Estas interpretaciones simplificadas de la composición global de los fluidos con varios componentes puede llevar a numerosas incoherencias. Así, el estudio de numerosas inclusiones por técnicas microtermométricas y espectrometría Raman ha puesto de manifiesto mezclas de fluidos complejos, que



contienen  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Es indispensable, pues, conocer bien el comportamiento de los sistemas físico-químicos de estos fluidos dentro de los dominios geológicos para determinar las verdaderas condiciones de atrapamiento. Por ello, a continuación se hace un breve resumen de los datos termodinámicos que se disponen en la actualidad, y se presentan algunos de los diferentes diagramas para interpretar los resultados obtenidos y determinar la composición global, densidad, presión y temperatura.

### Comportamiento de los fluidos acuosos

Las inclusiones fluidas acuosas se caracterizan por ser principalmente soluciones muy diluidas cloruradas, en las que abunda el  $\text{NaCl}$  y en menor cantidad el  $\text{KCl}$  y  $\text{CaCl}_2$ , siendo más raro el  $\text{MgCl}_2$ . También pueden contener pequeñas cantidades de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{B}_r^-$ . La interpretación de los datos obtenidos por el estudio de estas inclusiones con la platina calentadora-refrigeradora, se basa generalmente en el buen conocimiento del diagrama de fases en equilibrio PVT para el sistema  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ , la información es escasa para los demás sistemas.

De acuerdo con la ley de Raoult, la presencia en una solución de sales, tales como  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  provoca una disminución del punto de fusión del hielo directamente proporcional a la cantidad de sales en solución (Fig. 21).

Estos diagramas de fases presentan características comunes: cada solución se caracteriza por tener un eutéctico mínimo, en el que varios sólidos, incluyendo el hielo y los compuestos hidratados, coexisten con el fundido, y por

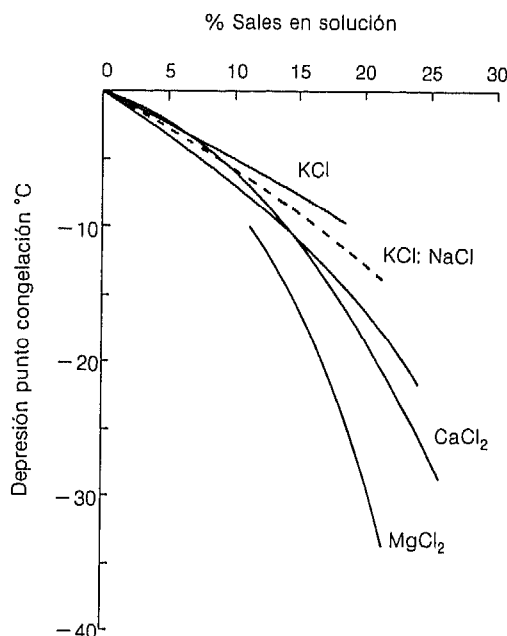


FIG. 21. Depresión del punto de congelación del agua pura en función del tanto por ciento en sales en solución.

la presencia de uno o más hidratos con diferente punto fusión (Tabla 1). La composición total de una inclusión se puede determinar a partir de la temperatura del comienzo de la fusión. Esta temperatura, denominada eutéctica, es característica de cada sistema, y sirve para conocer los compuestos disueltos. La concentración de éstos viene dada por la temperatura de fusión final del sólido formado durante el enfriamiento del sistema: hielo, hidrato o cloruro. En condiciones favorables se puede estimar también la proporción relativa de las diferentes sales en solución; para ello, se observa la fusión de las fases sólidas entre la temperatura eutéctica y la de fusión del último sólido, entre las cuales, en los sistemas naturales, pueden aparecer cristales del NaCl, KCl, carbonatos de Ca y Na, y sulfatos.

En este sentido, teniendo en cuenta los cambios de fases observados durante los procesos de enfriamiento, las soluciones acuosas atrapadas no deben ser complejas, y pueden ser interpretadas de manera sencilla dentro del sistema NaCl-H<sub>2</sub>O.

La salinidad total de una solución, es decir, el contenido de todas sus sales, se suele expresar en porcentajes equivalentes en NaCl, práctica usual en este tipo de estudios. Así, por ejemplo, una inclusión fluida que tenga una salinidad equivalente del 10 % va a tener un comportamiento criscópico similar al de una solución con 10 % de NaCl y 90 % de agua, con un error máximo de un 5 % (Clynne y Potter, 1977).

### Propiedades generales del sistema NaCl-H<sub>2</sub>O a baja presión y temperatura

Se conoce bien el sistema NaCl-H<sub>2</sub>O en este dominio de presión y de temperatura, pues ha sido estudiado por muchos autores (Keevil, 1942; Lemmlin y Klevtsov, 1961; Sourirajan y Kennedy, 1962; Potter y cols., 1978). El número de fases presentes y sus relaciones en estas condiciones están representadas en las proyecciones P-T y T-X de las figuras 22 y 23 respectivamente. Las principales características de este sistema son:

- Se forman tres fases sólidas —hielo, hidrohálita y halita— y no hay inmiscibilidad de líquidos.
- Las curvas de solubilidad y críticas son continuas (Morey, 1957).
- Existe un punto eutéctico a  $-20,8^{\circ}\text{C}$  (Potter y cols., 1978) situado sobre la curva univariante *hielo + líquido + vapor*. Todas las inclusiones fluidas congeladas con composiciones entre 0 y 61,9 % equivalente en peso de NaCl comienzan a fundir a la temperatura eutéctica. El hielo, la hidrohálita y el vapor coexisten por debajo de la temperatura eutéctica. Una de las dos fases sólidas funde totalmente a esa temperatura, y la fase que queda disminuye progresivamente hasta desaparecer, definiendo la composición global del sistema, según estas características:
- Soluciones con concentraciones superiores a 26,3 % equivalente en peso de NaCl se caracterizan por una fusión incongruente de NaCl 2H<sub>2</sub>O a NaCl, observándose el conjunto invariante *hidrohálita + líquido + vapor + NaCl*.

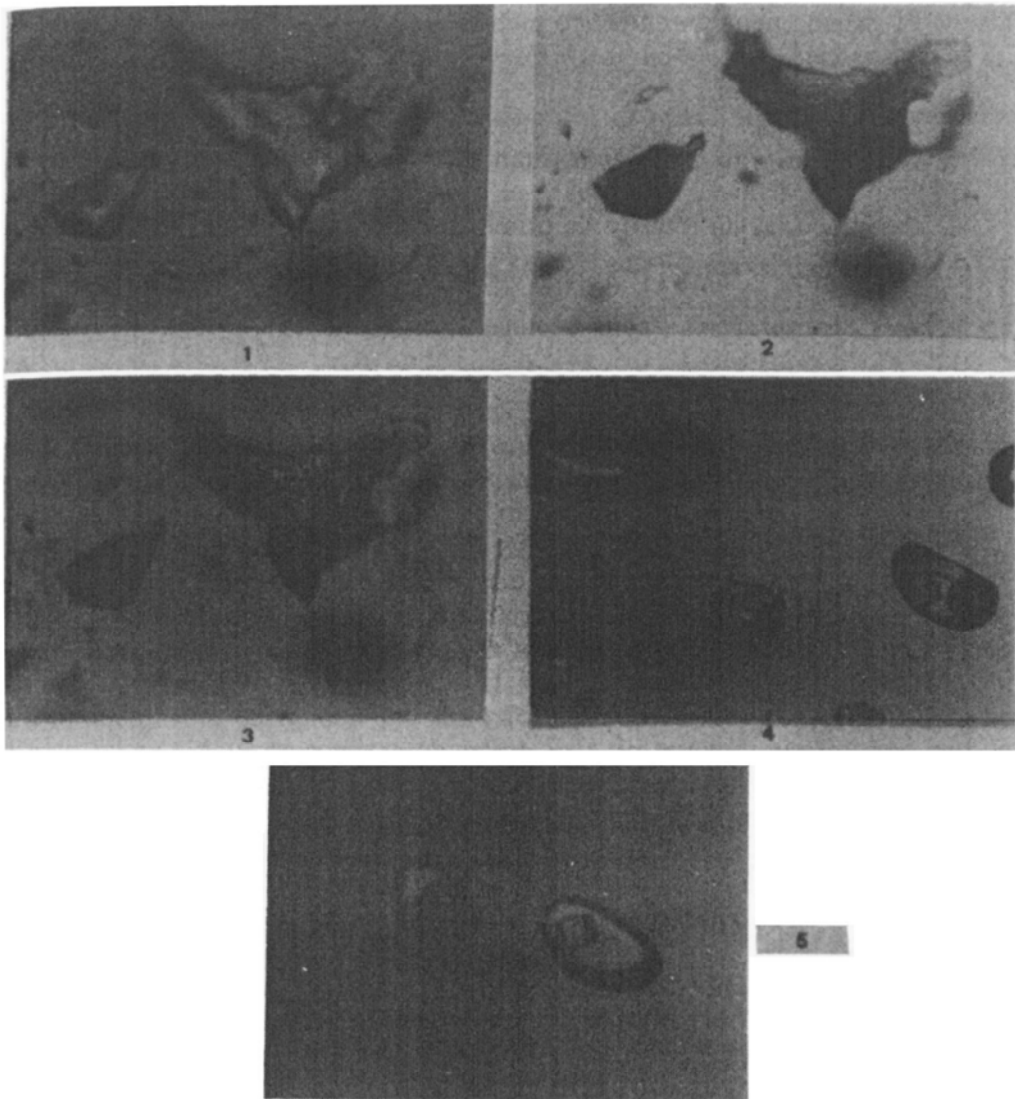


LÁMINA 1. Fotos 1, 2 y 3. Inclusión acuosa conteniendo diversos cationes en solución, sometida a procesos de enfriamiento.

Foto 1. Inclusión fluida bifásica, a temperatura ambiente, conteniendo dos fases acuosas, una líquida y otra gaseosa.

Foto 2 ( $-76^{\circ}\text{C}$ ). La fase líquida congela y pierde parte de su transparencia, debido al color pardo amarillento de los cristales de hielo. Al igual que sucedía en las inclusiones acuosas subsaturadas, la fase gaseosa se contrae por el aumento de volumen que experimenta la fase líquida al congelarse.

Foto 3 ( $-60^{\circ}\text{C}$ ). El hielo formado comienza a fundir por encima de  $-65^{\circ}\text{C}$ . Por ello, la solución acuosa atrapada en la inclusión está compuesta por otros iones, además del sodio.

Fotos 4 y 5. Inclusiones acuosas sobresaturadas en NaCl.

Foto 4. Conjunto de inclusiones fluidas trifásicas conteniendo a temperatura ambiente dos fases acuosas, una líquida y otra gaseosa, y una fase sólida, que en este caso es un cristal cúbico de halita (NaCl) (foto donada por B. Poty, Cregu, Nancy, Francia).

Foto 5. Estrangulamiento de una inclusión fluida acuosa saturada en NaCl. La inclusión de la derecha consta de una fase líquida y de un cristal de halita, y la de la izquierda es bifásica, con dos fases acuosas, líquida y gaseosa (foto donada por B. Poty, Cregu, Nancy, Francia).

- El sistema tiene un eutéctico metaestable a  $-28^{\circ}\text{C}$  y está situado en la intersección de las curvas *hielo + solución*  $\rightarrow$  solución y  $\text{NaCl} + \text{solución}$   $\rightarrow$  solución.
- La hidrohálita y el hielo son fases sólidas anisótropas y birrefringentes, aunque los granos que se forman son tan finos que apenas si producen retardo, particularmente para el hielo. La hidrohálita tiene mayor birrefringencia, un retardo de primer orden, y cristaliza en el sistema hexagonal.

### Inclusiones acuosas subsaturadas a temperatura ambiente

#### Proceso de enfriamiento

Cuando se enfrían estas inclusiones por debajo de  $-20^{\circ}\text{C}$ , el líquido se solidifica y se forma un conjunto *hidrohálita + hielo*. Por lo general, la fase vapor que se observa a temperatura ambiente persiste durante todo el enfriamiento, ya que el conjunto univariante *hidrohálita + hielo + vapor* es estable para toda temperatura inferior a la eutéctica en el sistema  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ , y para todas las presiones de la curva univariante *hielo + líquido + vapor* en el plano de proyección P-T.

Cuando la temperatura es igual a la eutéctica, el primer líquido aparece en la inclusión por fusión de la hidrohálita. Por debajo de esta temperatura, el nuevo equilibrio univariante *hielo + líquido + vapor* es estable en las condiciones termobarométricas que señala la curva en el plano P-T. La determinación exacta de la temperatura de comienzo de fusión ( $T_e$ ) es importante, pues determina la composición del sistema. Si la temperatura ( $T_e$ ) es inferior a  $-20,8^{\circ}\text{C}$ , esto significa que la solución estudiada es un fluido más complejo que el simple  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ , lo que indica que se debe comprobar la presencia de otros iones, tales como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (Lam. 1).

La tensión del vapor de agua es débil a baja temperatura y presión, por lo que se puede considerar nula la salinidad del vapor que coexiste con el líquido o el sólido que sucesivamente se forma en la inclusión. Teniendo en cuenta esto, se interpreta que la salinidad de la inclusión viene dada por la medida de la temperatura « $T_m$ » —temperatura del equilibrio *hielo + líquido + vapor*  $\rightarrow$  líquido + vapor—, con la ayuda del plano T-X isóbaro (presión superior o igual a la presión del punto triple del agua)—, y la curva del equilibrio *hielo + líquido*  $\rightarrow$  líquido en ausencia de vapor (Fig. 22).

#### Medidas de homogeneización

Después de la fusión de las fases sólidas formadas en la congelación, se efectúa el proceso de calentamiento hasta que la inclusión homogeneiza y el fluido evoluciona a lo largo de una isocora. En el sistema  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  están bien determinadas las isocoras, para valores de presión inferiores a 2 Kb. La pendiente de las isocoras y la presión de vapor para una determinada temperatura de homogeneización, está en función de la composición del fluido

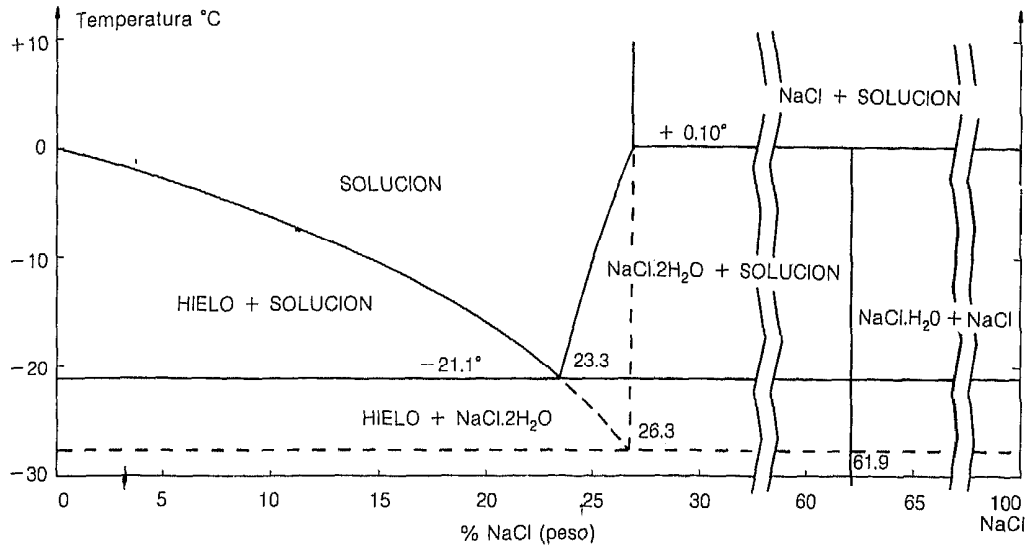


FIG. 22. Diagrama de equilibrio del sistema NaCl-H<sub>2</sub>O para bajas temperaturas (Roedder, 1962).

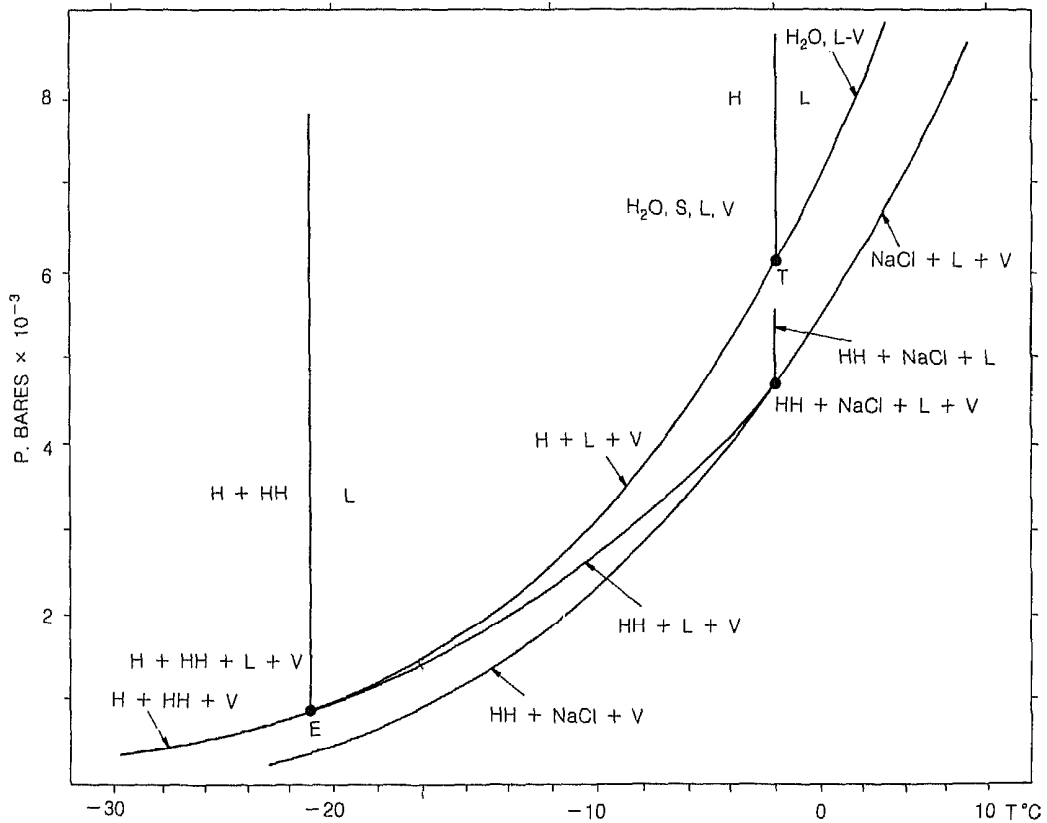


FIG. 23. Diagrama de equilibrio P-T del sistema NaCl-H<sub>2</sub>O a baja temperatura y presión según Burrus (1977). H = hielo, HH = hidrohalita, L = líquido, V = vapor, NaCl = halita, H<sub>2</sub>O, s, l, v = agua sólida, líquida-vapor. E = punto eutéctico, T = punto triple.

(Fig. 24). Un incremento de la salinidad del sistema, va acompañado por una débil disminución de la presión de vapor a baja temperatura, y de un incremento de la temperatura y presión en el punto crítico. La figura 24 muestra también que la pendiente de las isocoras cambia con la densidad del fluido: son más verticales cuando la densidad disminuye. Como la pendiente cambia con la concentración, las isocoras para el agua pura tienden a verticalizarse a temperatura de homogeneización más baja, mientras que, en los fluidos salinos, son más pendientes a altas temperaturas.

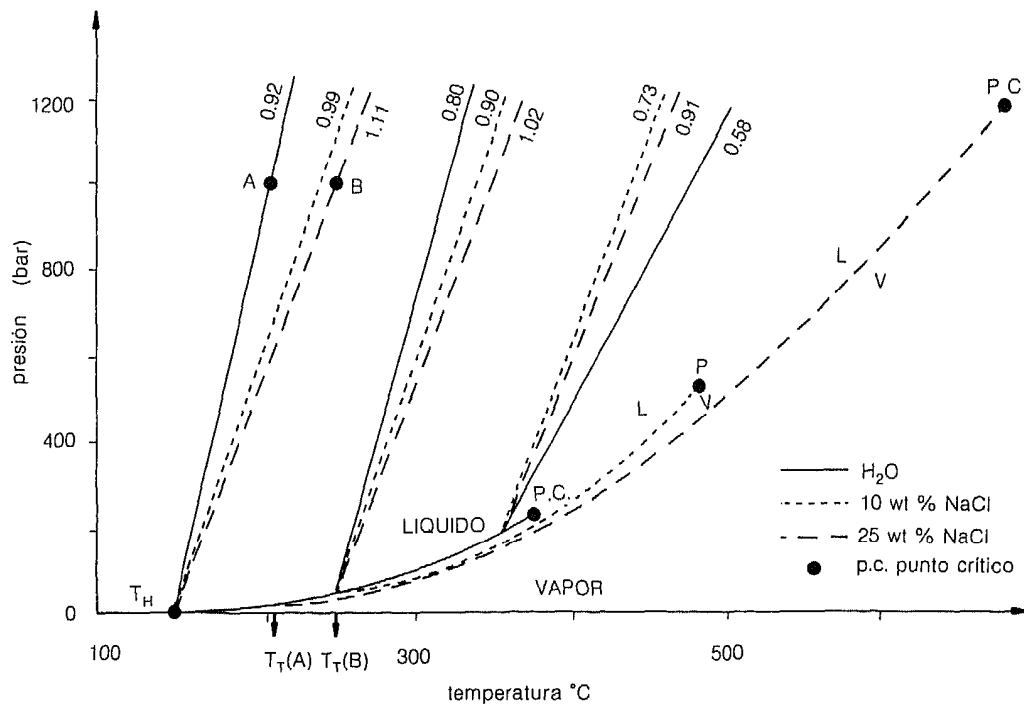


FIG. 24. Parte del diagrama de fases para agua y dos soluciones de NaCl al 10 y 25 % en peso. En él se indican las curvas líquido-vapor isocoras ( $\text{g.cm}^3$ ) (datos de Urusova, 1975; Sourijan y Kennedy, 1962; Haas, 1976, y Potter y Brown, 1977).

Lemlein y Klevtsov (1961) han estudiado los principales parámetros termodinámicos (P-T-V-X) del sistema  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  y obtenido datos suficientes para calcular la isocora de cualquier inclusión fluida, de la que se conozca la temperatura de homogeneización y salinidad, si aquella está comprendida entre la del agua pura y la del equivalente a un 30 % en peso de NaCl. Urusova (1977) y Potter y Brown (1977) han definido los parámetros volumétricos del sistema  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  para diferentes dominios de presión y temperatura.

### Cálculos microtermométricos

#### *Presión de homogeneización*

La presión de homogeneización se puede considerar como la presión mínima reinante durante el atrapamiento de una inclusión. Esta presión, junto

con la temperatura de homogeneización, da el punto inicial de la isocora en un diagrama P-T para un sistema determinado.

Talantsev (1979), a partir de datos experimentales, ha desarrollado una fórmula matemática para el cálculo de la presión de homogeneización de las soluciones salinas atrapadas en las inclusiones. Para resolver la ecuación hace falta conocer la temperatura de fusión del hielo ( $T_{m_{ice}}$ ) y la temperatura de homogeneización de una determinada inclusión.

$$P_h = 4,32 \cdot 10^{-9} T_h^{0,182} (1 + 0,009 T_{m_{ice}})$$

Se puede evitar este cálculo laborioso aplicando los mismos datos al siguiente ábaco (Fig. 25). La precisión de los datos conseguidos así es menor, pero en cualquier caso aquéllos son significativos. Hay que tener en cuenta que la precisión de los datos es inferior a medida que la temperatura aumenta.

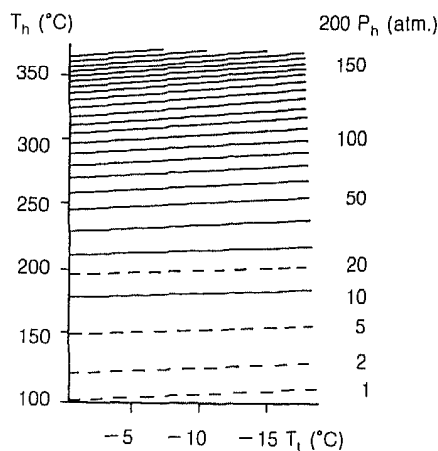


FIG. 25. Monograma para determinar  $P_h$ , para inclusiones gas-líquido, a partir de  $T_{m_{ice}}$  y  $T_h$  (Talanstsev, 1979).

El cálculo de la presión de homogeneización sirve para hallar un valor mínimo. En efecto, en la mayoría de los casos, la presión de captura es siempre mayor, pues hay que tener en cuenta la presión litostática e hidrostática que existía en el momento de la captura de la inclusión.

En cualquier caso, el factor que influye en la presión de homogeneización es la cantidad de sales disueltas. Por la ley de Raoult, se sabe que la presión de vapor de la solución disminuye con el incremento en la concentración de sales no volátiles.

#### *Profundidad de emplazamiento de la mineralización*

Al igual que se ha hecho con la presión de homogeneización, se puede calcular, utilizando un ábaco, la profundidad o espesor de sedimentos, es decir, el recubrimiento mínimo necesario para que no se llegue a producir la ebullición del fluido mineralizador. Por debajo de este valor mínimo, los flui-

dos estarían en ebullición, y se encontrarían inclusiones que así lo confirmarían.

Con los datos referentes a las temperaturas de homogeneización y salinidades, se puede calcular la profundidad aplicando el ábaco de Haas (1971) (Fig. 26).

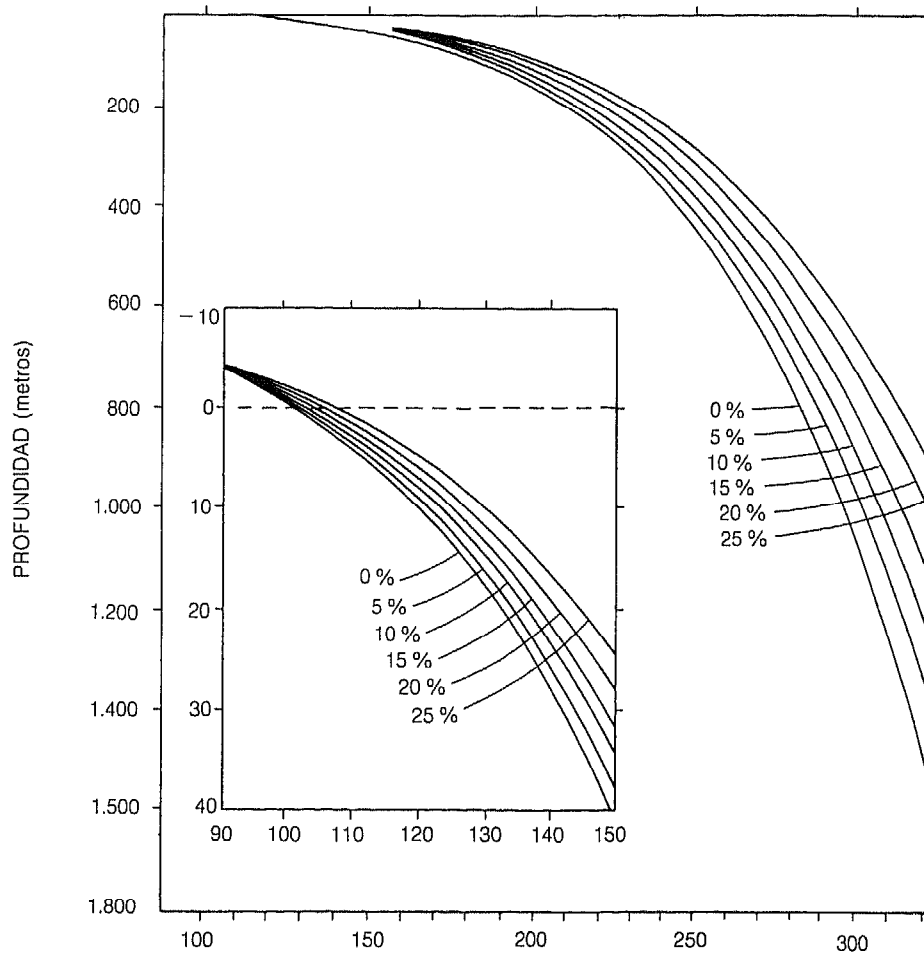


FIG. 26. Curvas de ebullición del agua líquida para soluciones salinas de composición constante, dadas en porcentaje en peso de NaCl. El diagrama interior amplía las relaciones entre 100 y 150 °C. La temperatura en el punto 0 de cada curva es el punto de ebullición del líquido a 1.013 bares (1,0 atm) de presión de carga, la cual es equivalente a la presión atmosférica al nivel del mar. La indeterminación se mantiene dentro de los límites indicados por las curvas (Haas, 1971).

La profundidad real de captura será mucho mayor que la calculada por este método, pero el valor obtenido así sirve de ayuda para calcular las verdaderas condiciones de captura.

#### *Densidad de las inclusiones fluidas*

Ahmad y Rose (1980), basándose en datos obtenidos por otros autores, construyeron un ábaco para calcular aproximadamente la densidad de la so-



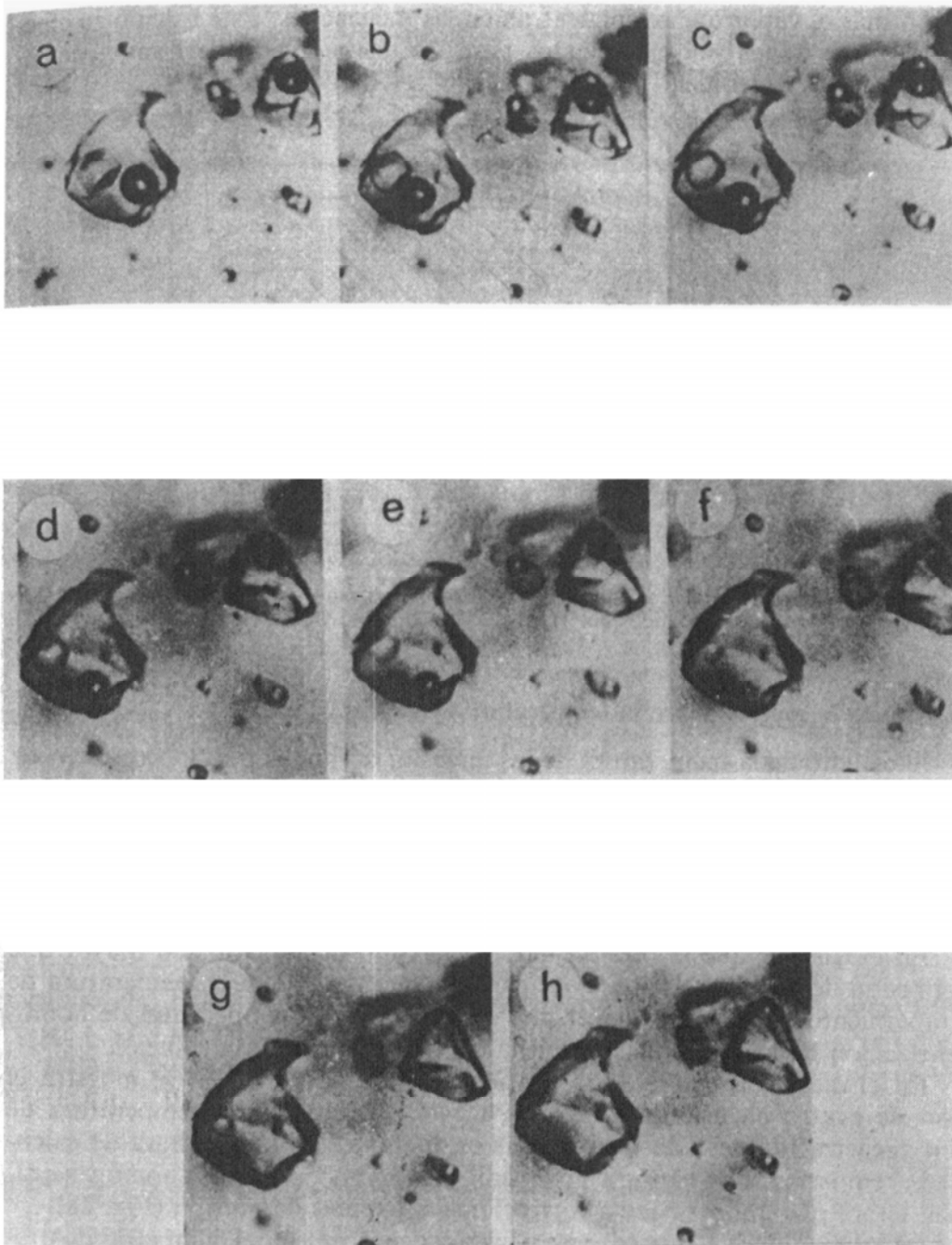


LÁMINA 2. Secuencia de homogeneización de una inclusión fluida con un cristal de halita, en cuarzo (Shepherd, 1985). a) +20 °C. Aparecen tres fases: un cubo de halita, una fase líquida y una fase vapor. b) +100 °C. Las esquinas del cubo de halita se redondean ligeramente. c) +150 °C. Mayor redondeamiento de las esquinas del cubo. d) +200 °C. El cubo de halita y la burbuja presentan menor tamaño. e) +250 °C. La halita se desenfoca. f) +287 °C. La burbuja homogeneiza. g) +293 °C. La burbuja ha desaparecido y el cubo de halita es muy pequeño. h) +312 °C. La temperatura de fusión de NaCl.

lución más el vapor que se encuentran en las inclusiones. Este cálculo se efectúa a partir de los valores hallados para las temperaturas de homogeneización y de fusión del hielo  $T_{m_{ice}}$  (Fig. 27).

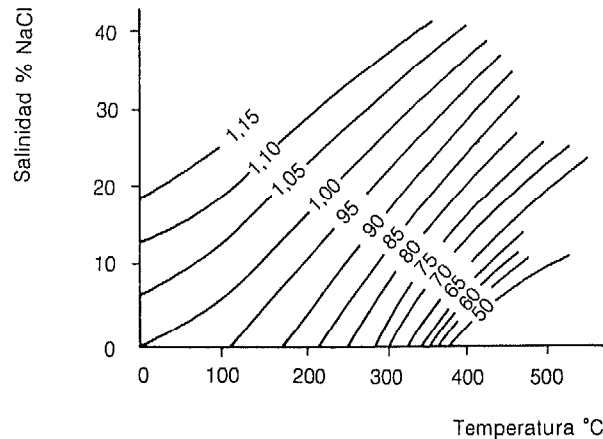


FIG. 27. Densidad de los fluidos que coexisten con una fase vapor en el sistema NaCl-H<sub>2</sub>O. Las curvas se basan en datos obtenidos por Haas (1971), Copeland y cols. (1953) y Urusova (1975), Ahmad y Rose (1980).

### Efectos de la presión sobre la temperatura de captura

El estudio de la temperatura de las inclusiones fluidas puede proporcionar una valiosa información sobre la temperatura a la que tienen lugar muchos procesos geológicos, en especial, la temperatura de formación de los yacimientos. En efecto, se admite, pues, que la temperatura de homogeneización es la verdadera temperatura a la que quedaron atrapadas las inclusiones fluidas si la presión no era superior a la presión de vapor en la solución.

En el caso de que la presión durante la captura hubiera sido mayor que la presión de vapor de la solución, para obtener la verdadera temperatura de atrapamiento, es necesario hacer una corrección de la temperatura de homogeneización basándose en las propiedades volumétricas de la solución.

En el diagrama temperatura-densidad de Roedder (1962a) se muestra el caso de cuatro inclusiones atrapadas a 540 °C (Fig. 28). La temperatura de homogeneización de cada una de ellas es diferente, luego a la hora de calcular la temperatura de captura por medio de la temperatura de homogeneización habrá que utilizar cuatro correcciones diferentes de presión (Fig. 28).

La adición de NaCl produce una marcada subida en el campo de dos fases. Así, una inclusión que contenga 30 % de gas a temperatura ambiente, homogeneizará a 302 °C si la solución atrapada fuera de agua pura (Fig. 28). Pero, dado que los fluidos naturales son en su mayor parte soluciones salinas, si se supone la misma inclusión anterior con una salinidad del 20 % equivalente de NaCl, ésta homogeneizará a 400 °C (Fig. 28).

En el caso de que se pueda determinar la presión reinante en el momento

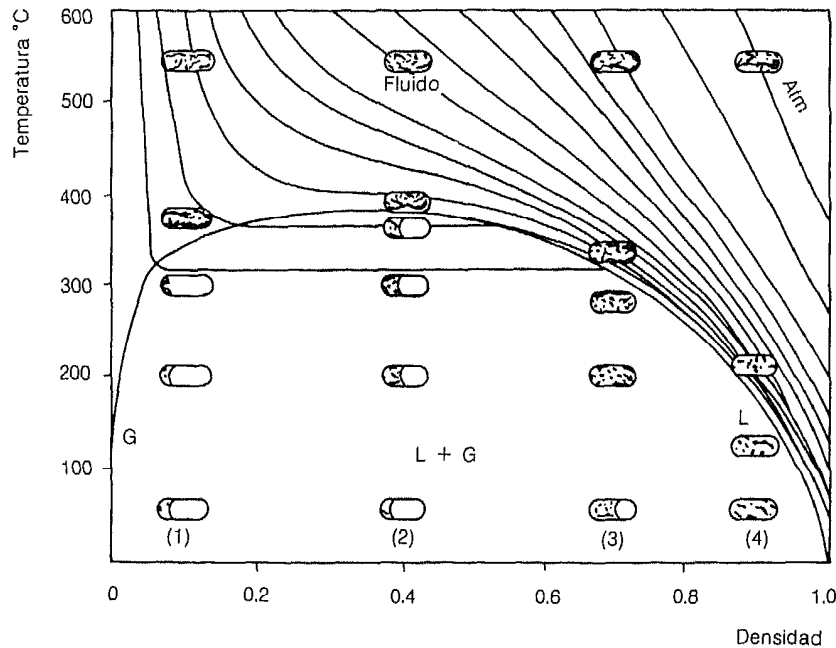


FIG. 28. Diagrama de temperatura-densidad en el sistema H<sub>2</sub>O según datos de Kennedy (1950) y Maier y Frank (1966). En la figura se indica el comportamiento durante la homogeneización de las cuatro inclusiones, todas capturadas a 540°C, pero a diferente presión. Las inclusiones de densidad 0,7 a 0,9 homogeneizan en fase líquida; la densidad 0,4, en el punto crítico; la densidad 0,1, en fase gaseosa (Roedder, 1962a).

de la captura —litostática-hidroestática— por datos puramente geológicos, existen una serie de ábacos que permiten corregir la temperatura de homogeneización. Así, los de Lemmlein y Klevtsov (1961) sirven para soluciones de 0 a 30 % equivalente de NaCl, temperaturas de homogeneización de 150 a 500 °C, y presiones de hasta 1.750 bares; los de Fisher (1976) se utilizan para soluciones acuosas con temperaturas de homogeneización de hasta 1.000 °C y presiones de 10.000 bares. En numerosos trabajos se han usado los ábacos de Potter (1977) para temperaturas comprendidas entre 20 y 400 °C, y presiones de hasta 2.000 bares, para soluciones acuosas con el 5, 10, 15, 20 y 25 % de NaCl (Fig. 29).

### Inclusiones acuosas sobresaturadas a temperatura ambiente

Durante el enfriamiento de las inclusiones saturadas en NaCl, la solidificación del líquido se produce en presencia de NaCl y vapor (láminas 1, 4 y 5). Este comportamiento es metaestable, puesto que las inclusiones naturales tienen, en la mayoría de los casos, una salinidad inferior a 61,9 % en peso equivalente de NaCl, y según se ve en la figura 22, las asociaciones correspondientes a un equilibrio estable en las inclusiones de composición comprendidas entre -26,3 y 61,9 % en peso equivalente de NaCl, a temperatura

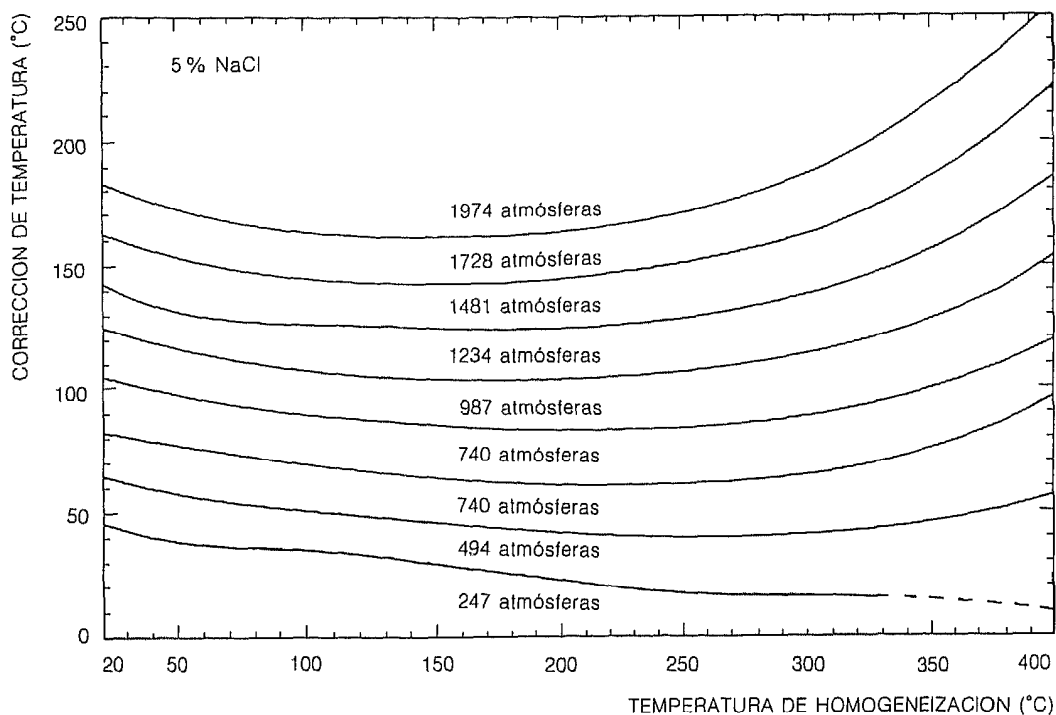


FIG. 29. Corrección de la temperatura para una solución de NaCl al 5% en función de la temperatura de homogeneización y presión (Potter, 1977).

decreciente, sería:  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{hidrohalita} + \text{L}$  después,  $\text{hidrohalita} + \text{L} \rightarrow \text{H} + \text{hidrohalita}$  (Roedder, 1963 y 1972).

Durante el enfriamiento natural de las inclusiones con soluciones altamente concentradas en NaCl se produce la precipitación de un cubo de halita, pues se atraviesa la curva de saturación (Fig. 30) (Holland, 1967). A la inversa, si se calientan las inclusiones, la temperatura de disolución del cubo de sal,  $T_{m_{\text{NaCl}}}$ , permite obtener directamente la concentración de NaCl.

En otros casos se observa primero la fusión del cristal y posteriormente la homogeneización, o incluso puede ocurrir que tanto la burbuja como el sólido desaparezcan al mismo tiempo. Este último caso se interpreta como signo de ebullición.

Cuando la temperatura de disolución es superior a la temperatura de homogeneización, la diferencia  $T_h - T_{m_{\text{NaCl}}}$ , permite hacer una estimación aproximada de la presión de atrapamiento (Lemmlein y Klevtsov, 1961; Roedder y Bodnar, 1980).

En la figura 31 se indican las dos trayectorias posibles seguidas por las inclusiones fluidas sobresaturadas, en el curso del enfriamiento natural, tras el atrapamiento.

— La línea continua marca el límite bifásico líquido-vapor.

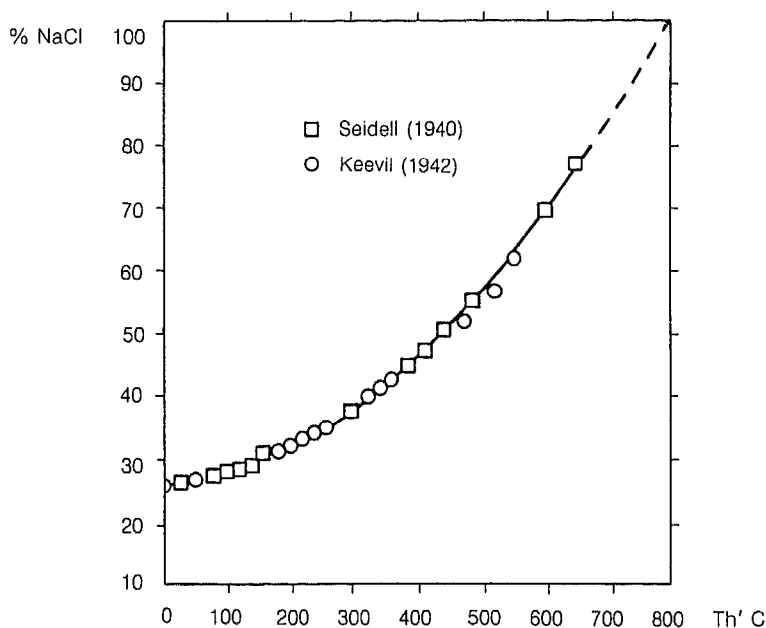


FIG. 30. Curva de saturación del sistema NaCl-H<sub>2</sub>O según Holland (1967).

- La línea discontinua indica el límite del dominio bifásico halita-líquido.
- La línea de cruces es la curva univariante de la asociación líquido-vapor-halita a la presión de vapor de una solución saturada de NaCl.
- S. Punto de saturación del fluido en NaCl.
- H. Punto de homogeneización líquido-vapor-líquido a temperatura creciente, o punto de desmezcla del fluido a temperatura decreciente.

El fluido 1, atrapado a  $P_1$ ,  $T_1$ , sigue la isocora 1, esta isocora corta el dominio bifásico L-S (NaCl) y aparece un cubo de halita en el seno del líquido, la trayectoria continúa desde  $S_1$  hasta  $H_1$  que es donde se alcanza la curva de 3 fases S-L-V y aparece una burbuja de vapor, la inclusión crece según la curva hasta temperatura ambiente.

El fluido 2 es atrapado a la  $T_2$  y  $P_2$  y sigue la isocora 2. Esta línea atraviesa el dominio L-V y aparece una burbuja de gas en  $H_2$ , después sigue el camino marcado hasta  $S_2$ , que es el punto donde alcanza la saturación el NaCl y precipita un cubo de halita. Este sigue la trayectoria a lo largo de la curva h-L-V.

### Comportamiento de fluidos carbónicos

Se han encontrado inclusiones de composición carbónica, lo que no tiene de extraño, ya que el CO<sub>2</sub> es un constituyente frecuente en los yacimientos. Experimentalmente se conocen desde hace tiempo los parámetros críticos y las curvas de vaporización del CO<sub>2</sub> (Amagat, 1892). El punto triple tiene por

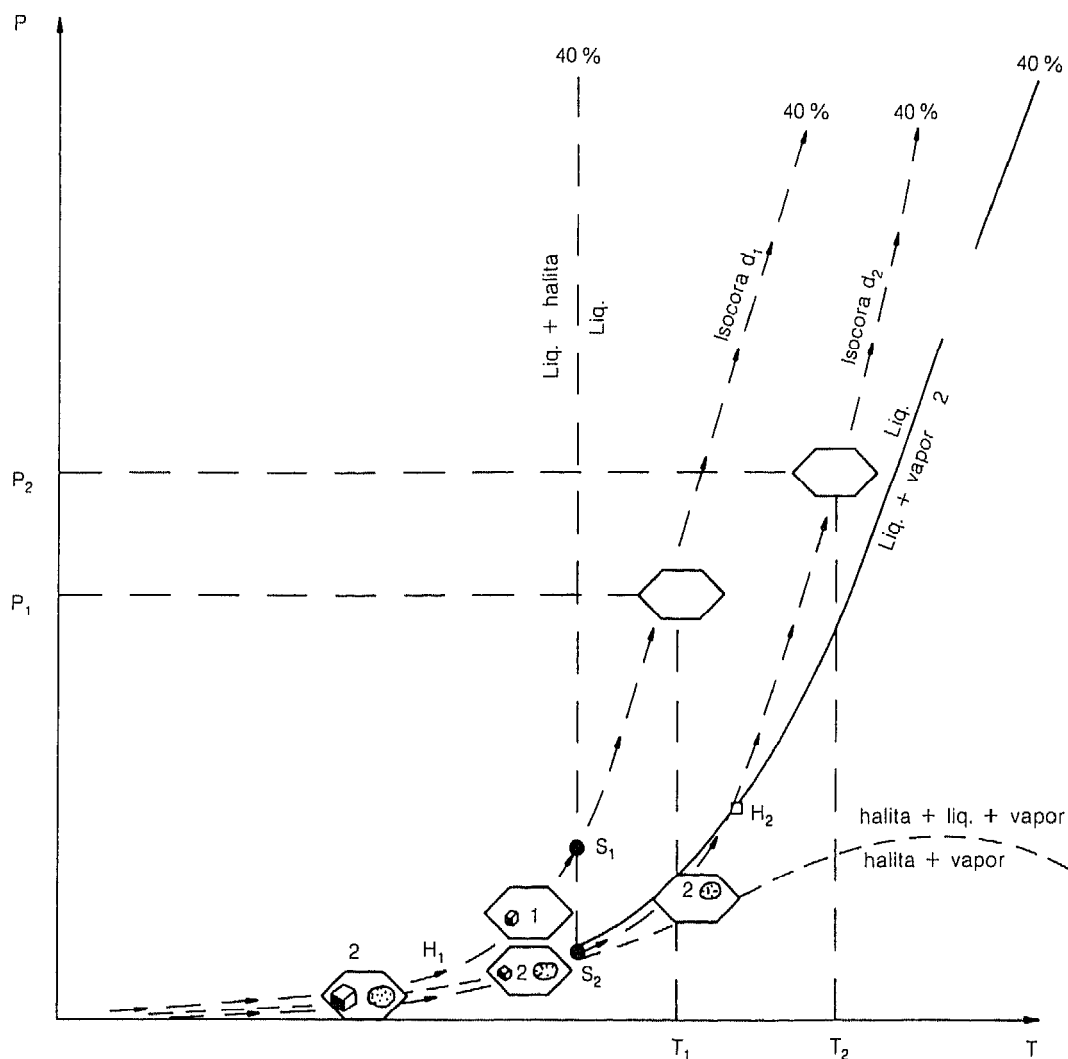


FIG. 31. Diagrama presión-temperatura para inclusiones fluidas de alta salinidad (Weisbrod, 1981).

coordenadas  $T = -56,6^{\circ}\text{C}$  y  $P = 5$  bares, y el punto crítico  $T = 31,1^{\circ}\text{C}$  y  $P = 72,3$  bares. Los datos experimentales de los diagramas PVT se conocen relativamente bien (Kennedy, 1954; Vargartik, 1972; Touret y Bottinga, 1979; Burrus, 1981) (Fig. 32A y B).

Cuando una inclusión carbónica se enfría hasta  $-120^{\circ}\text{C}$ , el  $\text{CO}_2$  congela y se forma fase sólida más vapor. El  $\text{CO}_2$  sólido se presenta como una fase oscura, deformada e irregular, completamente distinta a la fase de  $-60^{\circ}\text{C}$ , observándose una lenta remodelación de aquél hasta la fusión total, o bien una fusión repentina en un dominio de temperatura próximo a los  $-56,6^{\circ}\text{C}$ . Si se continúa el calentamiento, se llega a la temperatura de transformación de fases ( $L + V \rightarrow L$ ,  $L + V \rightarrow V$ ,  $L + C \rightarrow C$ ), a partir de la cual se puede

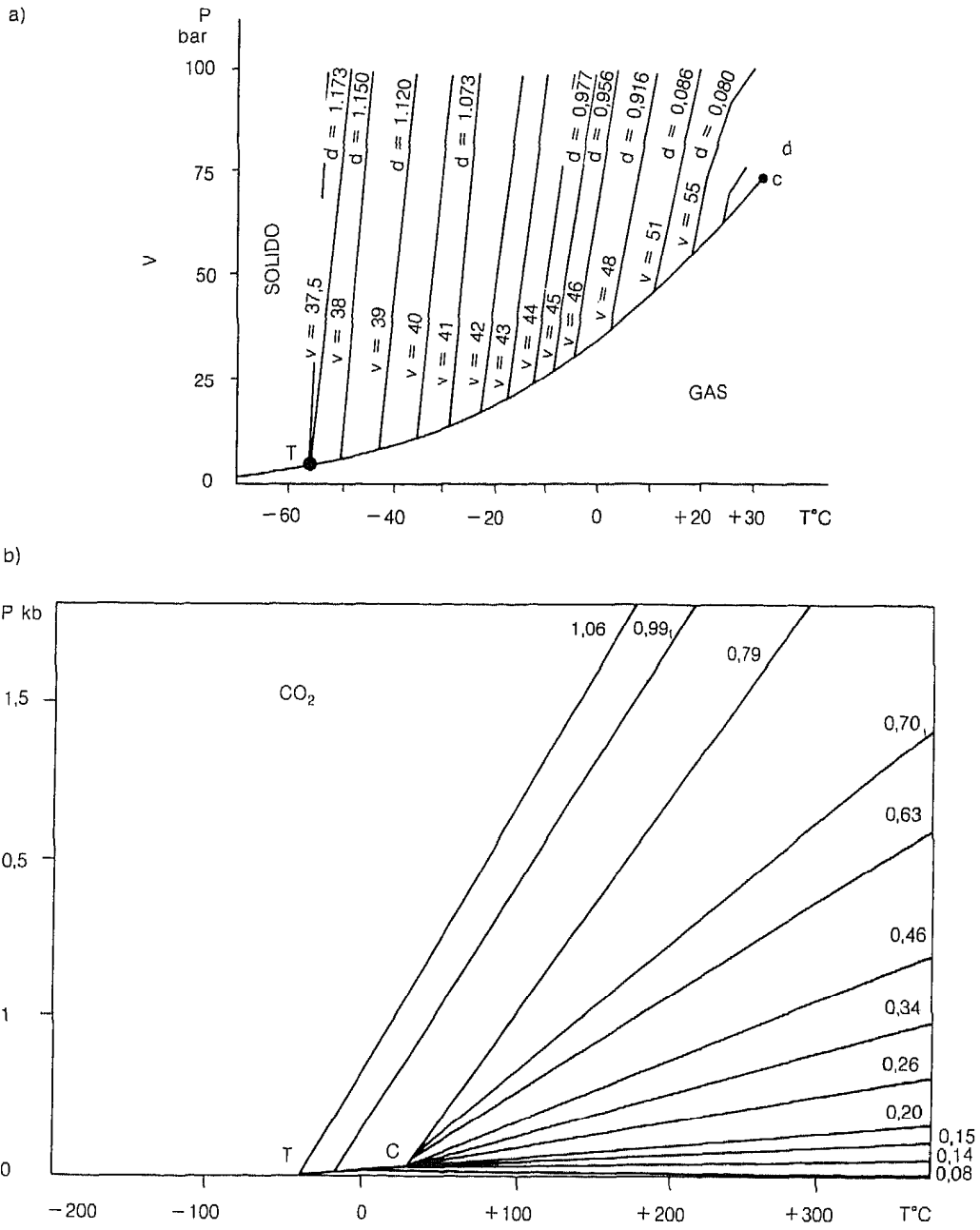


FIG. 32. A) Volumen molar y densidad del CO<sub>2</sub> líquido entre el punto crítico C, el punto triple T. El volumen viene dado en cm<sup>3</sup>/mol y la densidad en gr/cm<sup>3</sup>, según datos de Vagarftif, 1972, en Touret y Bottinga, 1979. B) Isocoras del CO<sub>2</sub>, según datos de Kennedy (1954) los valores de densidad están expresados en gr/cm<sup>3</sup>. T: punto triple; C: punto crítico.

estimar la densidad del  $\text{CO}_2$  y el valor de la presión a esta temperatura con la ayuda de las isocoras del  $\text{CO}_2$  puro (Fig. 33).

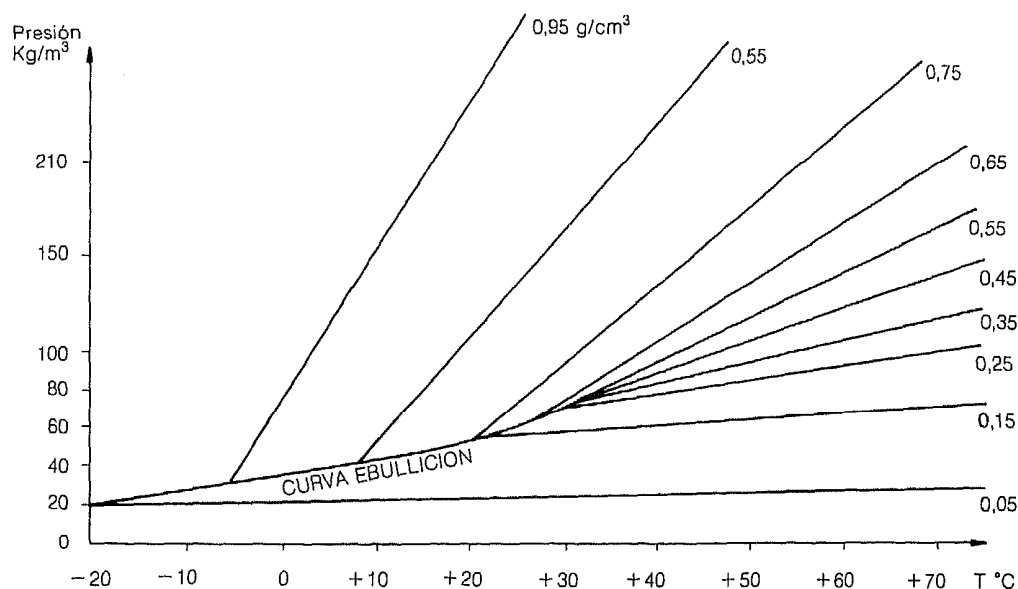


FIG. 33. Isocoras de  $\text{CO}_2$  en el diagrama P-T. La densidad se da en  $\text{gr/cm}^3$  (Kennedy, 1954).

Algunos autores consideran que una disminución del punto triple del  $\text{CO}_2 < 0,5^{\circ}\text{C}$  es un criterio de pureza, pues se sabe que la adición del  $\text{CH}_4$  provoca descenso tanto de la temperatura de fusión del  $\text{CO}_2$  (Agrawal y cols., 1974; Burrus, 1981) como de la del cambio de fase. Hollister y Burrus (1976) también han estudiado experimentalmente el sistema  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  y establecido una curva P-T-X para el caso particular de las inclusiones fluidas (Fig. 34). Este sistema se caracteriza por la continuidad de la curva crítica y de solubilidad que presenta un máximo. No se conoce ningún eutéctico en el sistema y existe una repartición importante del  $\text{CO}_2$  y del  $\text{CH}_4$  entre las fases líquido-vapor de acuerdo con las condiciones termobarométricas.

Durante el enfriamiento de una mezcla  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ , compuesta de líquido y vapor, se observa la solidificación del  $\text{CO}_2$  alrededor de  $-90^{\circ}\text{C}$ . Si el contenido  $\text{CH}_4$  es bajo, este constituyente se concentra en la fase vapor, y la inclusión presenta el conjunto divariante  $\text{V} + \text{CO}_2$  sólido. Durante el calentamiento, la temperatura de desaparición del último cristal de  $\text{CO}_2$  ( $T_m \text{CO}_2$ ) fija la composición y la densidad de las dos fases fluidas en equilibrio con el  $\text{CO}_2$  sólido. Se puede deducir entonces la composición molar parcial de la mezcla, estimando la importancia volumétrica del líquido en la inclusión a  $T_m \text{CO}_2$  (Swanenberg, 1979) (Fig. 35). Además, si se toma la temperatura de homogeneización del conjunto L-V, se puede fijar la densidad de la mezcla carbónica



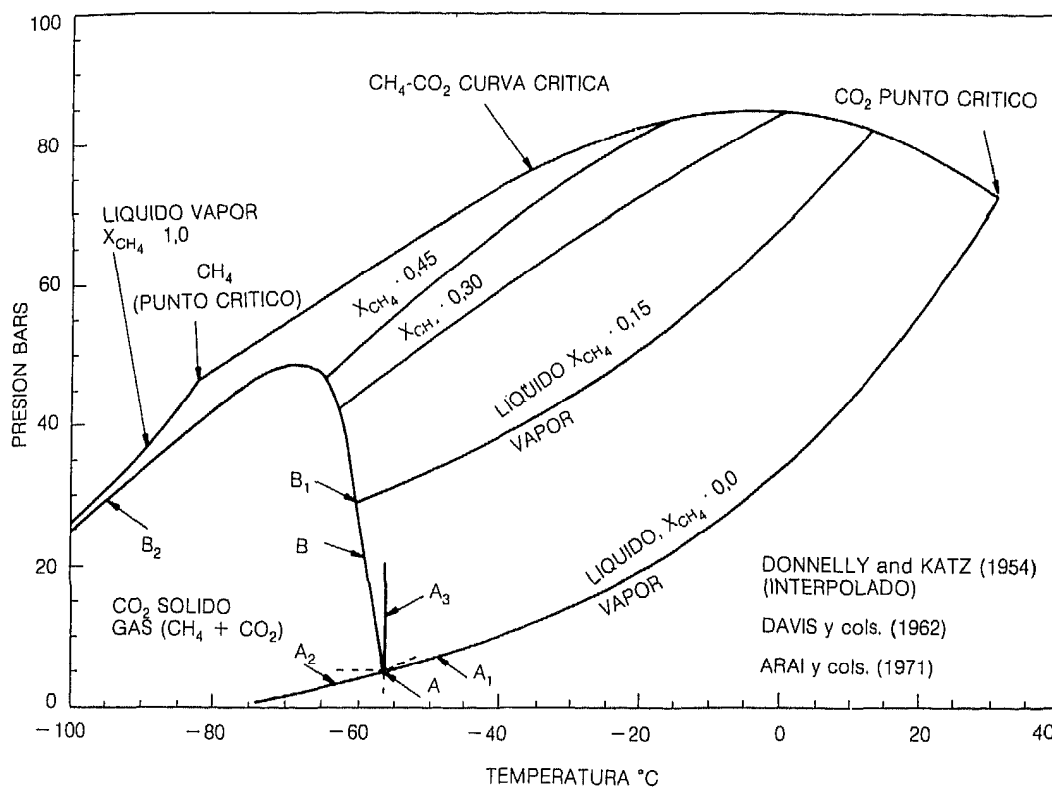


FIG. 34. Diagrama P-T de las fases en equilibrio observadas para el sistema CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> (Hollister y Burrus, 1976).

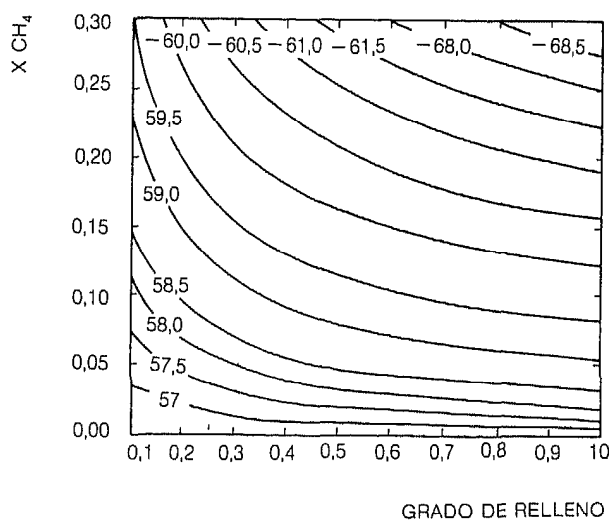


FIG. 35. Sistema CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. Cálculo de la X CH<sub>4</sub> en la fase gaseosa a partir de la temperatura de fusión del CO<sub>2</sub> y de la relación volumétrica a esta temperatura según datos de Swanenberg (1979). Las líneas continuas son las isotermas de la temperatura de fusión del CO<sub>2</sub>.

homogénea para una composición dada (Swanenberg, 1979; Fig. 36, ábacos A y B).

Guilhaumou (1982) ha demostrado que la adición de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$  al  $\text{CO}_2$  en débil proporción no afecta sustancialmente al punto triple del  $\text{CO}_2$ , pero sí que hace disminuir el valor de las temperaturas de homogeneización de las fases carbónicas, por lo que pueden efectuarse cálculos erróneos de la densidad y presión del fluido atrapado. Por consiguiente, antes de interpretar las inclusiones carbónicas es conveniente controlar la pureza del  $\text{CO}_2$  por un método complementario.

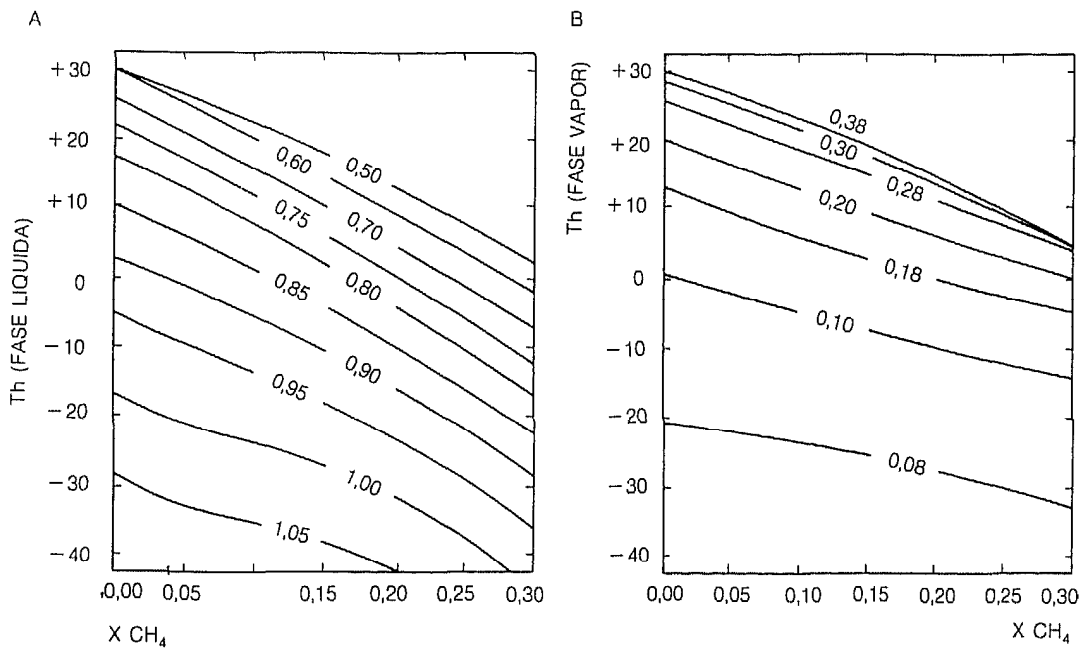


FIG. 36. Curvas de equilibrio del  $\text{CO}_2$  (densidad) en función de  $X \text{CH}_4$  y de la temperatura de homogeneización (Swanenberg, 1979). A) Homogeneización en fase líquida. B) Homogeneización en fase vapor. Las líneas continuas son las isocoras en equivalentes de  $\text{CO}_2$  y valores de densidad en  $\text{gr/cm}^3$ .

## COMPORTAMIENTO DE FLUIDOS ACUOSO-CARBONICOS COMPLEJOS

### Cambios de fase

A temperatura ambiente, las inclusiones complejas de composición acuosa-carbónica ( $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{H}_2\text{S}$ ) están constituidas por dos fases esenciales (Fig. 37):

- Una fase líquida, compuesta principalmente de agua y diversas sustancias disueltas.

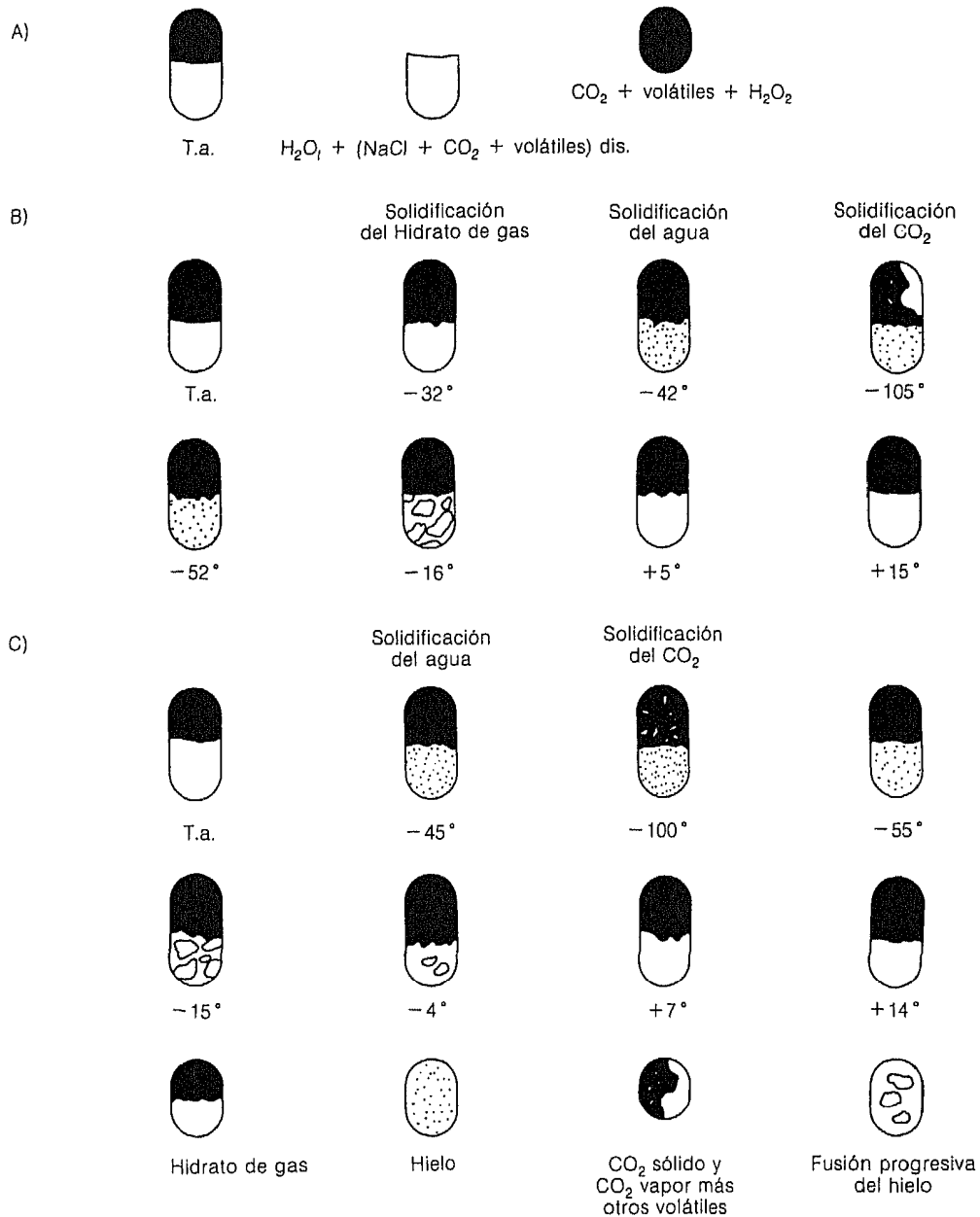


FIG. 37. A) Fases presentes en una inclusión acuosa-carbónica compleja a temperatura ambiente. B) y C) Cambios de fases en la inclusión durante los procesos microtermométricos del enfriamiento, con la presencia del hidrato de gas a la  $T_{m_{CO_2}}$  (B) y en su ausencia (C).

— Una fase no acuosa, rica en CO<sub>2</sub> y otros volátiles, que a su vez puede constar de dos fases inmiscibles, líquido y vapor, en equilibrio (Fig. 39).

En condiciones ambientales, las inclusiones bifásicas de este tipo tienen

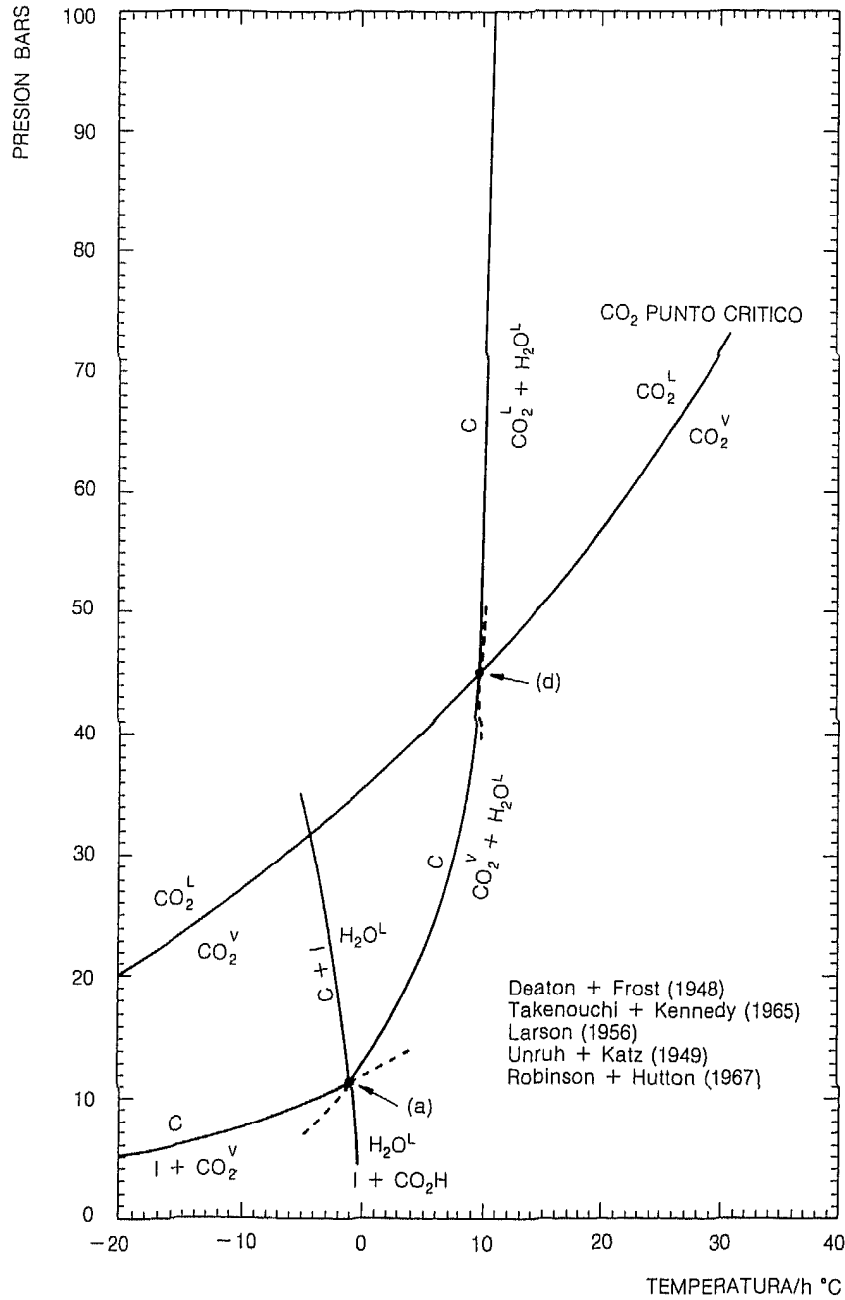


FIG. 38. Equilibrio clatrato del  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  resumido por Hollister y Burrus (1976).

una relación volumétrica (volumen de la fase no acuosa/volumen total de la inclusión) superior o igual al 20 %.

El primer cambio de fase que tiene lugar en las inclusiones bifásicas durante el enfriamiento es la formación de  $\text{CO}_2$  líquido en la parte no acuosa de la inclusión. Esta fase termina solidificado entre  $-90$  y  $-120^\circ\text{C}$ , recono-

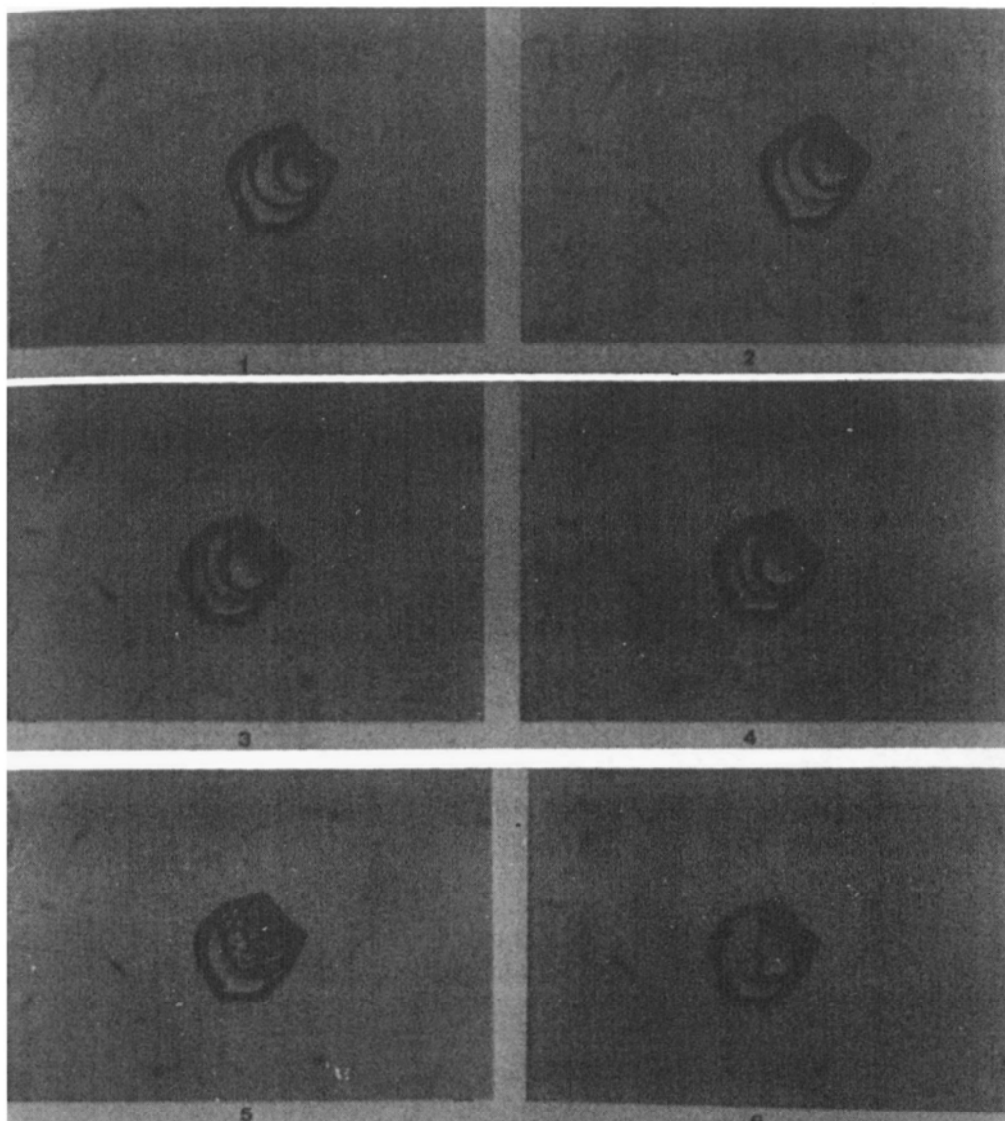


LÁMINA 3. Inclusion fluida con soluciones acuoso-carbónicas, sometida a un proceso de enfriamiento.

Foto 1. Inclusion fluida trifásica conteniendo, a temperatura ambiente,  $\text{CO}_2$  gas,  $\text{CO}_2$  líquido y  $\text{H}_2\text{O}$  líquido.

Foto 2 ( $-35^\circ\text{C}$ ). La fase líquida solidifica. Obsérvese un granulado particular en la parte de la cavidad ocupada por esta fase.

Foto 3 ( $-40^\circ\text{C}$ ). Al descender un poco más la temperatura, van solidificando los hidratos de gas (clathratos) en la fase líquida acuosa y en la fase rica en  $\text{CO}_2$ . Debido a la nucleación del hielo y del clathrato, la morfología de la fase rica en  $\text{CO}_2$  líquido se hace irregular.

Foto 4 ( $-90^\circ\text{C}$ ). A esta temperatura, la inclusion tiene el mismo aspecto que la fotografía anterior, pues no ha sufrido ningún cambio de fase.

Foto 5 ( $-103^\circ\text{C}$ ). Se ha producido en la inclusion la formación de la fase  $\text{CO}_2$  sólido. Si se enfría la inclusion hasta  $-180^\circ\text{C}$ , no se observará ningún cambio de fase.

Foto 6 ( $-60^\circ\text{C}$ ). En un calentamiento posterior, la fase acuosa sigue congelada y la fase  $\text{CO}_2$  sólido se ha reorganizado y está a punto de fundir.

ciéndose más tarde que se trata de  $\text{CO}_2$  sólido porque su punto de fusión está próximo al punto triple del  $\text{CO}_2$ ,  $-56,6^\circ\text{C}$  (Donnelly y Katz, 1954).

Un sólido nuclea en la fase acuosa entre  $-25$  y  $-45^\circ\text{C}$  se identifica como hielo, ya que ese punto de fusión, durante el posterior calentamiento, está próximo a  $0^\circ\text{C}$ . El comienzo de la fusión del hielo es difícil de apreciar en la mayoría de las inclusiones porque solamente a veces se empieza a desarrollar una superficie granulosa alrededor de  $-20^\circ\text{C}$ . La medida de la fusión del último cristal de hielo también se observa con dificultad en las inclusiones con relaciones volumétricas altas, ya que en éstas la superficie del líquido es reducida.

Otras fases sólidas que pueden aparecer durante el enfriamiento, o subsecuente calentamiento, y fundir a temperaturas próximas a los  $10^\circ\text{C}$ , corresponden a un hidrato de gas, al que se denomina clathrato cuando es de  $\text{CO}_2$  (Roedder, 1963).

La temperatura de homogeneización de las fases  $\text{CO}_2$  líquido -  $\text{CO}_2$  vapor se obtiene con facilidad y además se puede comprobar la precisión de las medidas por ligeros enfriamientos. Al aumentar la temperatura se produce la homogeneización total de la fase acuosa y carbónica. A menudo, las inclusiones con baja relación volumétrica, homogeneizan por dilución de la burbuja, esencialmente carbónica, en el líquido acuoso (homogeneización en líquido). Sin embargo, aquellas inclusiones con relaciones volumétricas altas, logran la homogeneización por expansión de la fase vapor (homogeneización en vapor). En las inclusiones que tienen forma redondeada es complicado medir con precisión la homogeneización de vapor, estimándose en estos casos como temperatura de homogeneización aquella a la que el menisco del líquido no es visible. Esta medida representa, en cualquier caso, un valor mínimo de la verdadera temperatura de homogeneización.

Las láminas 3, 4, y 5 muestran los cambios de fase que aparecen durante los procesos de enfriamiento y calentamiento en una inclusión acuosa carbónica compleja, trifásica, a temperatura ambiente.

### **Medidas microtermométricas en sistemas acuoso-carbónicos complejos**

El cálculo de la composición global de las inclusiones acuoso-carbónicas complejas se establece a partir de sus características químicas y físicas a temperaturas inferiores a  $31^\circ\text{C}$ . Ha sido desarrollado por Ypma (1963), Poty y cols. (1974), Touret (1976), Hollister y Burrus (1976), Ramboz (1980), Crawford (1981), Dubessy (1984) y Ramboz y cols. (1985). Estos autores han revisado los datos experimentales P-V-T-X y los equilibrios de fases en los sistemas relacionados con el contenido de estas inclusiones.

Las dos fases esenciales, acuosas y carbónicas, de este tipo de inclusiones, pueden considerarse como dos subsistemas independientes, teniendo en cuenta:

- a) Que los compuestos volátiles disueltos en la fase acuosa son despreciables, pues:

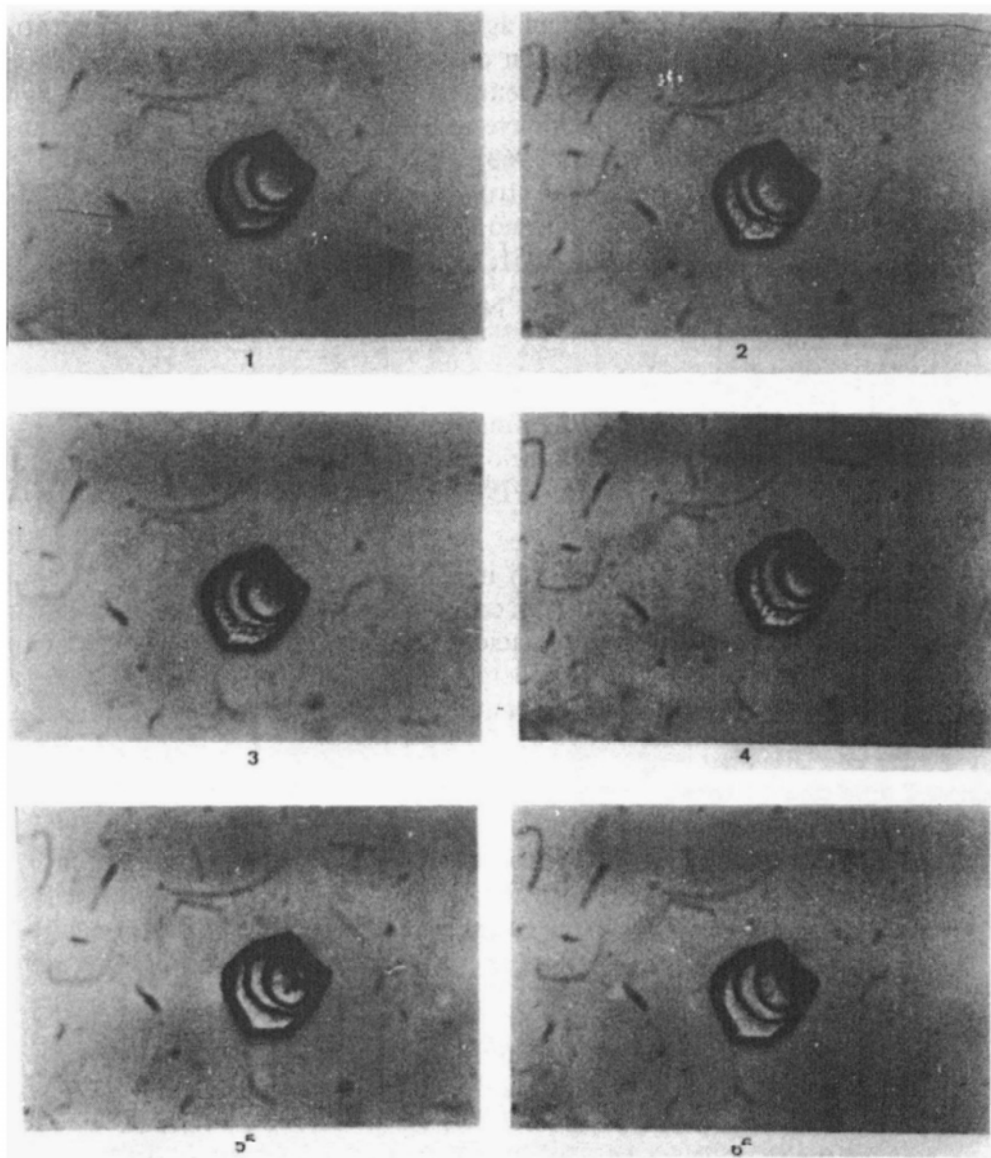


LÁMINA 4. Inclusión fluida con soluciones acuoso-carbónicas, sometida a un proceso de enfriamiento.

Foto 1 ( $-56^{\circ}\text{C}$ ). La fase  $\text{CO}_2$  sólido funde en un instante y la inclusión toma el aspecto que tenía a esa temperatura en el proceso de enfriamiento anterior (láminas 6-3 y 6-4).

Foto 2 ( $-15^{\circ}\text{C}$ ). Por encima de  $\sim 20,8^{\circ}\text{C}$ , los cristales de hielo funden progresivamente. Obsérvese que se distinguen ciertos granos de hielo flotando en la reducida fase líquida.

Foto 3 ( $-10^{\circ}\text{C}$ ). Continúa fundiendo la fase acuosa sólida (hielo) y la cavidad va perdiendo transparencia.

Foto 4 ( $-8^{\circ}\text{C}$ ). El volumen de la fase acuosa sólida continúa disminuyendo al elevar la temperatura.

Foto 5 ( $+1^{\circ}\text{C}$ ). Después de la fusión del hielo, se observan algunos cristales de clatrato flotando en la fase líquida acuosa y en las fases ricas en  $\text{CO}_2$ .

Foto 6 ( $+9^{\circ}\text{C}$ ). Al seguir aumentando la temperatura, los cristales de clatrato van desapareciendo. Todavía quedan algunos hidratos de gas encima de la fase  $\text{CO}_2$  gaseosa.

- La solubilidad del  $\text{CO}_2$  en agua varía en función de la temperatura, presión y concentración en sales disueltas. La solubilidad del  $\text{CO}_2$  en agua pura, a la temperatura y fusión del hielo, es baja (Haenvel, 1920), y disminuye aún más en presencia de soluciones cloruradas (Ellis y cols., 1963).
  - La solubilidad de  $\text{CH}_4$  y otros hidrocarburos es insignificante por debajo de  $0^\circ\text{C}$  y a la presión existente en las inclusiones fluidas (Culberson y Micketta, 1951; Price, 1979).
- b) Que las cantidades de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaCl}$  contenidas en la fase no acuosa son mínimas, pues:
- La tensión de vapor de las soluciones salinas es débil a temperaturas y presiones bajas (Kaufmann, 1960).
  - La solubilidad de las soluciones salinas en líquidos esencialmente carbónicos en baja (Stone, 1943).

Atendiendo a estas consideraciones, las temperaturas de fusión del hielo en este tipo de inclusiones se podrían interpretar de acuerdo con el sistema  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  (Roedder, 1962b; Potter y cols., 1978), y las temperaturas de fusión del  $\text{CO}_2$  sólido y de homogeneización de las fases carbónicas en función del sistema  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  (Swanenberg, 1979; Kennedy, 1954).

Sin embargo, las interpretaciones anteriores se deben poner en duda por las siguientes razones:

- a) Según datos de Wiebe y Gaddy (1940), y Dods y cols. (1956), pequeñas cantidades de  $\text{CO}_2$  se pueden disolver en la fase acuosa, a temperatura ambiente e incluso por debajo de ésta. Además, se ha comprobado que también se pueden formar compuestos sólidos intermedios, a baja temperatura, estables en estudios realizados en inclusiones fluidas y sistemas experimentales que contienen diferentes gases y agua, por ejemplo en los siguientes:
- En el sistema  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , el hidrato —clathrato, en este caso— que se forma tiene por composición  $\text{CO}_2$  5,75  $\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 38). La presencia de este hidrato permite detectar débiles cantidades de  $\text{CO}_2$  disuelto en la parte acuosa de la inclusión (Roedder, 1963).
  - Las inclusiones pertenecientes al sistema  $\text{H}_2\text{O-CH}_4$  con más del 50 % de agua presentan el hidrato  $\text{CH}_{4,7} \text{H}_2\text{O}$ , cuya temperatura de disociación es función de la presión (Fig. 39) (Guilhaumou, 1982).
  - Un clathrato de composición  $\text{CO}_2\text{-}7, 3\text{H}_2\text{O}$  se forma a baja temperatura en el sistema  $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$  (Bozzo y cols., 1973).
  - Hidratos complejos se han descrito en el sistema  $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-CH}_4$  (Unruh y cols., 1949).
- b) La salinidad de la parte no acuosa de la inclusión no puede interpretarse en base a la temperatura de fusión del hielo —referida al sis-



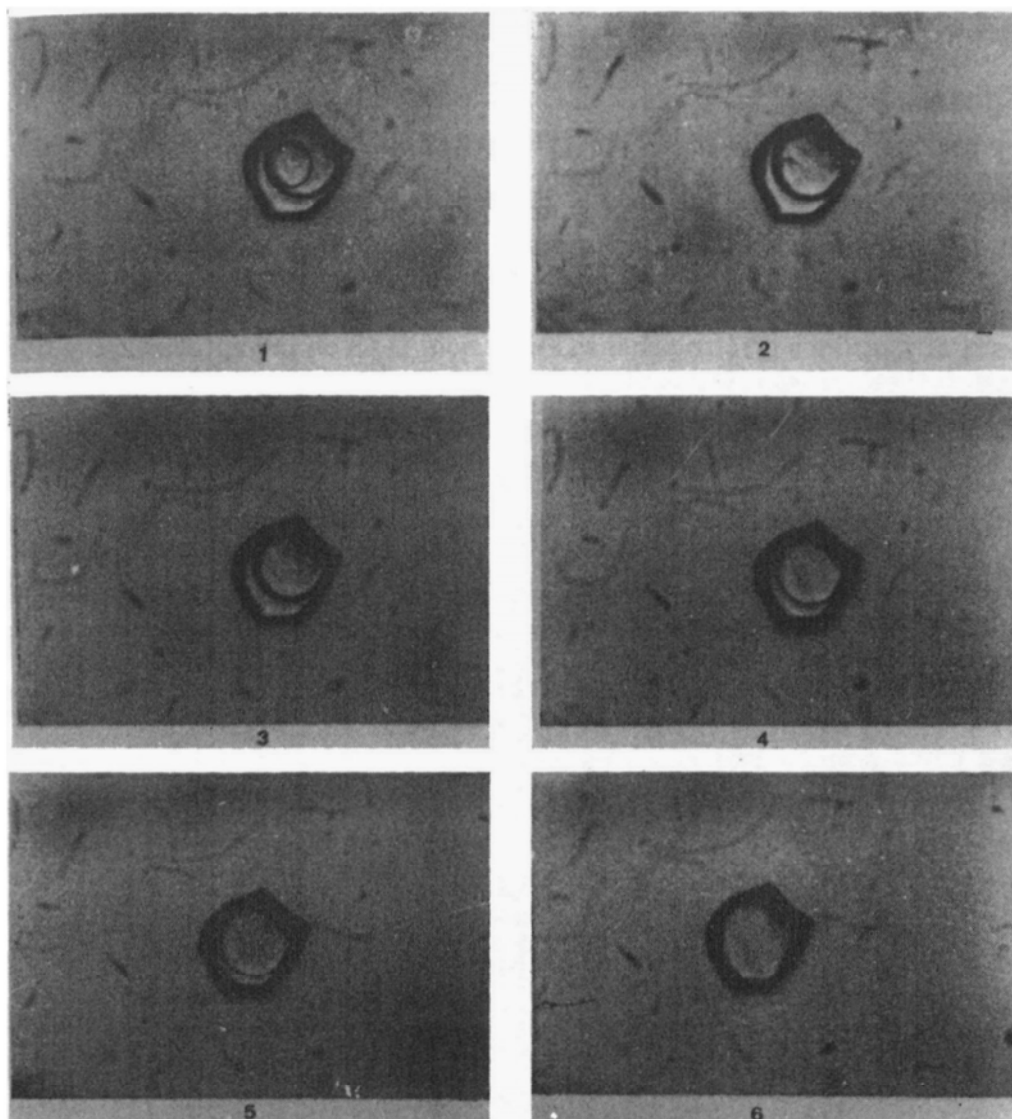


LÁMINA 5. Inclusión con fluidos acuoso-carbónicos, sometida a un proceso de calentamiento por encima de la temperatura ambiente.

Foto 1 (+26°C). Al comenzar el ascenso de la temperatura, la burbuja de CO<sub>2</sub> gaseoso comienza a moverse en la fase CO<sub>2</sub> líquida.

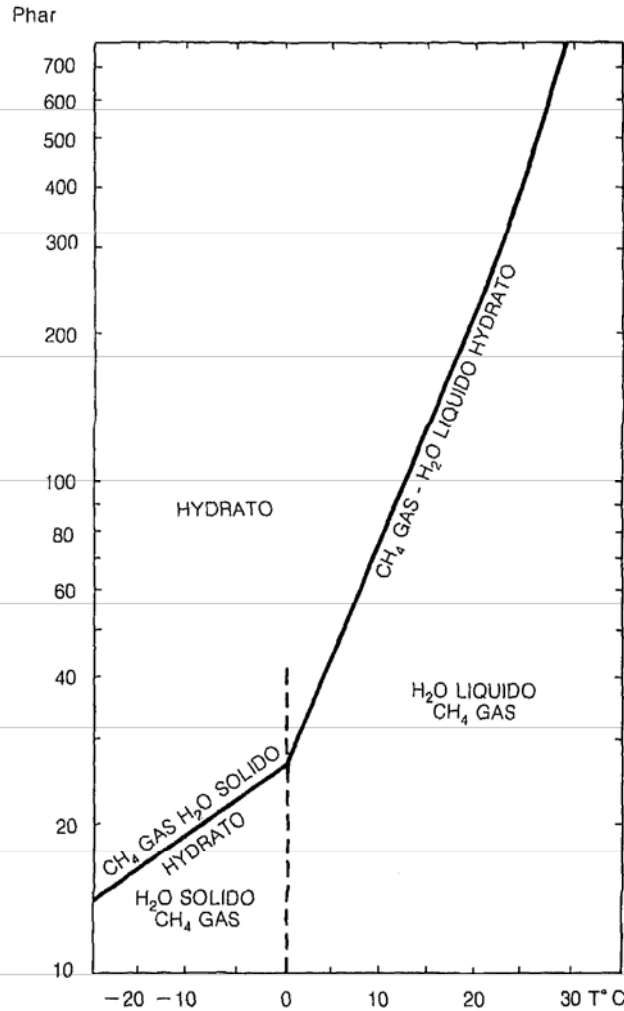
Foto 2 (+28°C). Al aumentar lentamente la temperatura, la fase CO<sub>2</sub> gaseosa disminuye de volumen.

Foto 3 (+30°C). Al subir un poco más la temperatura, las fases ricas en compuestos carbónicos han homogeneizado en líquido.

Foto 4 (320°C). Aunque se han alcanzado temperaturas elevadas, las fases presentes en la inclusión han variado muy poco. No obstante, se observa un ligero incremento de la fase gaseosa rica en CO<sub>2</sub>.

Foto 5 (360°C). Al elevar la temperatura se observa un progresivo aumento de volumen de la fase rica en compuestos carbónicos y una disminución de la fase líquida acuosa.

Foto 6 (380°C). Finalmente, la fase líquida acuosa desaparece por completo y la inclusión ha homogeneizado en gas.



G. 39. Sistema  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$  a baja temperatura, según Deaton y Frost (1946) en Mullis (1976).

tema sencillo  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ — pues datos experimentales en el sistema  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  muestran que el punto de fusión del hielo disminuye  $-1,48^\circ\text{C}$  en presencia de  $\text{CO}_2$  vapor y del hidrato de  $\text{CO}_2$  (Bozzo y cols., 1973). Poty y cols. (1974) y Collins (1979) indican la salinidad deducida a partir de la temperatura de equilibrio *hielo-líquido acuoso-vapor*, en presencia del clathrato, es un valor próximo al de la verdadera salinidad, pues una parte del agua líquida es retenida, en estado sólido, en el clathrato, a esa temperatura. Por lo tanto, en las inclusiones fluidas, salinas, con  $\text{CO}_2$ , cuanto más hidrato se forma por debajo de la temperatura de fusión del hielo, más se deprime este valor.

En relación con las temperaturas de homogeneización y fusión de la fase no acuosa, en presencia del hidrato del gas, referidas a sis-

temas que contienen gases volátiles sin agua, Ramboz (1980) señala que se sobreestiman la densidad y fracción molar de los compuestos más volátiles que el  $\text{CO}_2$  en la mezcla carbónica.

- c) Por lo que se refiere a las inclusiones acuoso-carbónicas complejas, Ramboz (1980) y Ramboz y cols. (1985) encuentran discrepancias entre las interpretaciones deducidas del estudio microtermométrico y los análisis efectuados con la microsonda Raman.

Estos autores indican que dichas discrepancias son una prueba de que el hidrato de gas está presente en las inclusiones durante la medida de los cambios de fase y que, por consiguiente, para estimar correctamente la composición y densidad global de estas inclusiones es indispensable confirmar la presencia del clatrato durante las siguientes medidas de temperatura:  $T_{m_{\text{CO}_2}}$ ,  $T_{m_{\text{ice}}}$  y  $T_{h_{\text{CO}_2}}$  (Fig. 40). En estas condiciones se debe tener en cuenta lo siguiente:

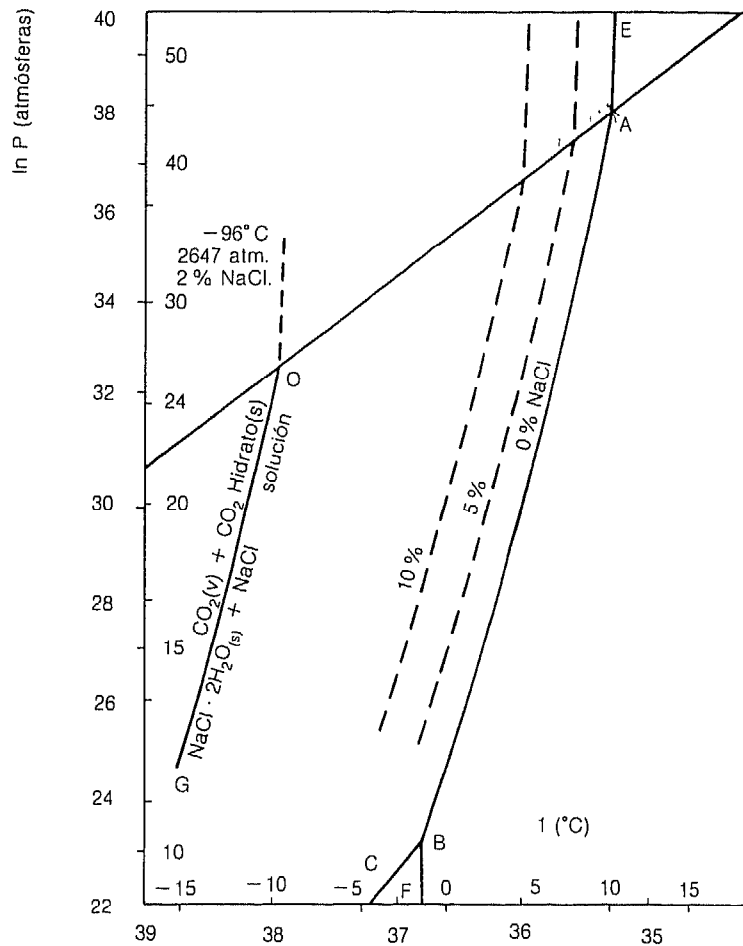


FIG. 40. Diagrama de fases del sistema  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCl}$ , según datos de Bozzo y otros (1973). Punto invariante del sistema  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$ . Punto invariante del sistema  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$ - $\text{NaCl}$ .

- Si durante el enfriamiento de las inclusiones se observan productos de solidificación —hidrato de gas, hielo y CO<sub>2</sub>— a temperaturas próximas a -35, -45 y -100 °C respectivamente, a la temperatura de fusión del CO<sub>2</sub> sólido estarán presentes seis fases: CO<sub>2</sub> sólido, hidrato de gas, hielo, hidrohalita, CO<sub>2</sub> líquido y CO<sub>2</sub> vapor. Por lo tanto, será imposible interpretar las medidas obtenidas para conocer la composición de la fase no acuosa en base al sistema CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. En estas inclusiones, sólo el análisis con la microsonda Raman permitirá determinar la concentración del contenido carbónico en términos de la fracción molar de los diferentes volátiles.
- Si se observan dos fenómenos de solidificación —hielo entre -30 y -50 °C, y CO<sub>2</sub> alrededor de -100 °C— el hidrato de gas nuclea paulatinamente a medida que se produce la fusión del hielo, o abruptamente al final de la fusión. En estas inclusiones, debido a la falta de interacción entre la fase acuosa y la carbónica a esa temperatura, la temperatura de fusión del CO<sub>2</sub> sólido puede interpretarse por la composición del contenido volátil de la inclusión.

En ambos casos, la temperatura de fusión del hielo permite apreciar solamente el valor máximo de la salinidad real de la fase acuosa. Por otra parte, si la temperatura de fusión del clathrato es inferior a la de homogeneización del CO<sub>2</sub>, la densidad de la fase carbónica se calcula con ayuda de los parámetros Th<sub>CO<sub>2</sub>-x</sub> equivalente de CH<sub>4</sub> (Swanenberg, 1979; Heyen y cols., 1982). En caso contrario, esta interpretación no es válida, pues el equilibrio que se alcanza a la Th<sub>CO<sub>2</sub></sub> es: *hidrato de gas-CO<sub>2</sub> líquido-CO<sub>2</sub> vapor* ⇌ *hidrato de gas-CO<sub>2</sub> (l.v.c.)*.

En base a los datos de Bozzo y cols. (1973) (Fig. 40), se puede utilizar la temperatura de fusión del clathrato para conocer la composición de la fase acuosa salina en equilibrio. Si consideramos las inclusiones acuosas-carbónicas complejas pertenecientes al sistema H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl, la medida de fusión del hidrato de gas, en presencia de CO<sub>2</sub> líquido fija la salinidad del líquido acuoso en % en peso equivalente de NaCl, según esta fórmula:

$$W = 0,05286 (10 - T) (T + 29,361).$$

W = Válido para valores entre 0 y 16 % en peso equivalente de NaCl.

T = Temperatura en °C.

En las inclusiones pertenecientes al sistema CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O se puede determinar la presencia de otros compuestos adicionales cuando la temperatura de fusión del hidrato de gas se realiza a temperaturas diferentes a 10 °C (punto invariante, Fig. 42). En el caso de que el hidrato funda a temperaturas por encima de 10 °C se puede pensar en la presencia de CH<sub>4</sub>; si la temperatura de fusión es inferior a 10 °C, entonces pueden existir diferentes sales disueltas en la fase acuosa (Hollister y Burrus, 1976).

## OTROS SISTEMAS

Se tienen datos de otros sistemas menos conocidos, tales como: nitrógeno; agua-metano; nitrógeno-anhídrido carbónico; metano;  $\text{SH}_2$ ;  $\text{CO}$ ; a veces las inclusiones con petróleo, aceites..., presentan un color amarillo pardo, el aceite es un fluido inmiscible y suele rodear a la burbuja. En algunos casos, aparece un punteado, debido a la degradación térmica y precipitación de materia oscura en las paredes de la cavidad.

En muchos casos, los fluidos observados en las inclusiones, presentan mezclas de diferentes componentes, por lo que en esos casos los valores de temperaturas de fusión, nucleación..., se ven alterados. Estos nuevos valores nos ayudan a observar la presencia de otros compuestos en solución, pero para cuantificar estos datos, normalmente hace falta el análisis por microsonda. A continuación pasamos a describirlos brevemente.

### Nitrógeno

El nitrógeno es un constituyente, principal en algunos casos de fluidos profundos. Hace unos años se pensaba que su presencia dentro de una inclusión era resultado de polución atmosférica. En la actualidad los análisis realizados con Raman demuestran que en algunos casos es constituyente principal.

El nitrógeno es inerte, no reacciona, su curva de vaporización es perfectamente conocida. El punto triple es a  $-210^\circ\text{C}$  y 0,1 bars y el punto crítico a  $-147,1^\circ\text{C}$  y 33 bars.

### Agua-metano

A temperatura ambiente, estas inclusiones son bifásicas. Están constituidas por una fase líquida, fundamentalmente agua y una fase vapor de metano.

La temperatura de nucleación del metano se produce a  $-190^\circ\text{C}$ , no observable, ya que los aparatos existentes en la actualidad no alcanzan esos valores.

En este tipo de inclusiones fluidas, se forman hidratos de metano que funden a  $-20^\circ\text{C}$ .

### $\text{N}_2\text{-CO}_2$

Ambos presentan propiedades químicas similares. La presencia de  $\text{N}_2$  en  $\text{CO}_2$ , se detecta por el descenso del punto de fusión, que suele en este caso producirse a  $-147^\circ\text{C}$ .

### Metano

En rocas metamórficas se han observado inclusiones de metano. Su curva de vaporización conocida, tiene el punto triple a  $-185^\circ\text{C}$  y el punto crítico a  $-82,5^\circ\text{C}$ , a  $-110^\circ\text{C}$  no se observa ningún sólido.

## H<sub>2</sub>S

Rara vez se había citado como componente de inclusiones fluidas. En la actualidad se ha observado en ambientes diagenéticos e hidrotermales. Su caracterización es sólo definitiva si se realiza con Raman.

## PALABRAS FINALES

De lo hasta aquí expuesto, es fácil deducir que, dado que las inclusiones fluidas se presentan en casi todas las muestras geológicas, su estudio es aplicable a una gran variedad de problemas, y de ambientes geológicos. No vamos a citarlos todos, tan sólo esbozaremos algunos de ellos:

- a) En metalogenia las inclusiones fluidas son especialmente útiles, pues revelan la naturaleza del fluido mineralizador que ha dado lugar a la formación de un yacimiento. Según esto, se puede determinar la variación en el tiempo y en el espacio de los parámetros físico-químicos de las soluciones mineralizadoras, más concretamente la temperatura, presión, composición, concentración y densidad. Para el prospector, estos resultados pueden ayudarle a distinguir los cuerpos estériles de los mineralizados.
- b) En gemología, ayudan a diferenciar las piedras naturales de las artificiales, así como a determinar su pureza.
- c) En el estudio de muestras lunares y meteoritos, las inclusiones han ayudado a reconstruir los procesos formadores de ambos.
- d) En la búsqueda del petróleo.

Para terminar, solamente nos resta decir que el estudio de las inclusiones fluidas, es una disciplina joven. Su historia no ha hecho más que comenzar, se ha perdido tiempo, se han cometido errores, pero queda mucho por hacer por aquellos que tengan el coraje de aventurarse.

Esta técnica hay que considerarla como un utensilio complementario que utilizado conjuntamente con otros, permite al geólogo, comprender mejor la historia geológica de una región o de un yacimiento.

Es a título de esto que nos interesa. Hay ciertos casos, en los que por haber sido mejor estudiados o por sus características propias, y los Porphyry Copper son un ejemplo, hay que considerarlos particularmente eficaces en su prospección.

## BIBLIOGRAFIA

- AGRAWAL, G. M. y LAVERMAN, R. I.: «Phase behavior of the methane-carbon dioxide system in the solid vapour region». *Advances in cryogenic Engineering*, **19**: 327-338 (1974).
- AHMAD, S. N. y ROSE, A. W.: «Fluid inclusions in Porphyry and Skarn ore at Santa Rita, New Mexico». *Econ. Geol.*, **75**: 229-250 (1980).

- AMAGAT, E. H.: «Sur la détermination de la densité des gaz liquéfiés et de leur vapeur saturée». *C.R. Acad. Sc.*, **144**: 1093-1098 y 1316-1322 (1892).
- BARABÁS, A. y LEROY, J.: «Preparation of doubly polished thin sections for fluid inclusion studies». *Memoria del C.R.P.G.*, Nancy, Francia, 3 p. (1983).
- BARLIER, J.: «Recherches paleothermobarométriques dans le domaine des Terres noires subalpines méridionales». Thèse 3 cycle, Orléans (1974).
- BENNETT, J. N. y GRANT, J. N.: «Analyses of fluid inclusions using a pulsed laser microprobe». *Min. Mag.*, **43**: 945-947 (1980).
- BILAL, A.: «Les inclusions fluides dans les enclaves des basaltes de Bournac (Massif Central Français). Implications sur les structures de la croûte continentales». Thèse 3 cycle, Nancy (1976). I.
- BOYLE, R.: «Essay about the origine and virtues of gems». William Godbid, London, (1672).
- BOZZO, A. T., CHEN, H. S., KASS, J. R. y BARDUHN, A. J.: «The properties of the hydrates of chlorine and carbon dioxide». *Inst. Symp. on Fresh Water from the sea*, **3**: 437-451 (1973).
- BREISLAK, S.: «Institutions géologiques» (trad. francesa del original). *Inst. Géol.*, Milán, V. 1, 468 pp. (1818).
- BREWSTER, D.: «On the existence of two new fluids in the cavities of minerals, which are immiscible, and which posses remarkable physical properties». *Edinburgh Philos. Jour.*, **9**: 94-107 (1823).
- BURRUS, R. C.: «Analysis of phase equilibria in C-O-H-S fluid inclusions». En: *M.A.C., short course in fluid inclusions*. Ed. Hollister y Crawford, pp. 39-74 (1981).
- CHEMLA, M., BROUSSE, R., TOURAY, J. C. y CAUSSE, C.: «Abondance relative des gaz inclus dans quelques minéraux magmatiques d'origine profonde». En: *Origen and distribution of the elements*. Oxford Pergamon Press, 971-979 (1968).
- COLLINS, P. L. F.: «Gas hydrates in CO<sub>2</sub> bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity». *Econ. Geol.*, **74**: 1435-1444 (1979).
- COPELAND, C. S., SILVERMAN, J. y BENSON, S. W.: «The system NaCl-H<sub>2</sub>O at supercritical temperatures and pressures». *J. Chem. Physics*, **21**: 12-16 (1953).
- CRAWFORD, M. L.: «Phase equilibria in aqueous fluid inclusions». *Min. Assoc. Canada. Short Course in fluid inclusions*, **6**: 75-100 (1981).
- CULBERSON, O. L. y MCKKETTA, J. R.: «I) Phase equilibria in hydrocarbon water system. II) The solubility of methane in water at pressure to 10.000 P.S.I». *Trans. A.I.M.E., J. Petroleum Technol.*, New York, **192**: 223-226 (1951).
- CUNNEY, M., PAGEL, M. y TOURET, J.: «L'analyse des gaz des inclusions fluids par chromatographie in phase gazeuse». *Bull. Min.*, **99**: 169-177 (1976).
- DAUY, SIR HUMPHRY: «On the state of water and aeriform matter in cavities found in certain crystals». *Royal Soc. London Philos. Trans.*, **2**: 367-376 (1822).
- DAVIS, J. A., RODEWALD, N. y KURATA, F.: «Solid-liquid-vapor phase behavior of the methane-carbon dioxide system». *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **8**: 537-539 (1962).
- DAVIS, W. J., y WILLIAMS-JONES, A. E.: «A fluid inclusion study of the porphyry-greisen, tungsten-molybdenum deposit at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada». *Min. Dep.*, **20**: 94-101 (1985).
- DEATON, W. M. y FROST, E. M.: «Gas hydrates and their relation to the operation of natural gas pipelines». *U.S. Bur. Mines. Monogr.*, **8**: 103 pp. (1946).
- DEICHA, G.: «Essais par écrasement de fragments minéraux pour la mise en évidence d'inclusions de gaz sous pression». *Soc. Fr. Min. Crist. Bull.*, **73**: 439-445 (1950).

- DELHAYE, M. y DHAMELINCOURT, P.: «Raman microprobe and microscope with laser excitation». *J. Raman Spectrosc.*, **3**: 33-43 (1975).
- DEWEY, C.: «Sketch of the mineralogy and geology of the vicinity of Williams College», Williamstown, Mass. *Am. Jour. Sci.*, **1**: 337-346 (1818).
- DHAMELINCOURT, P., BENY, J. M., DUBESSY, J., y POTY, B.: «Analyse d'inclusions fluides a la microsonde MOLE à effet Raman». *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, **102**: 600-610 (1979).
- DHAMELINCOURT, P. y SCHUBNEL, H. J.: «La microsonde moléculaire à laser et son application à la minéralogie et la gemmologie». *I. Rev. Gemm. a.f.g.*, 52 pp. (1977).
- DODDS, W. S., STUZMAN, L. F. y SOLLAMI, B. J.: «Carbon dioxide solubility in water». *Chem. and Eng. Data. Ser.*, **1**: 92-95 (1956).
- DOLOMANOVA, E. I., BOGOYAVLENSKAYA, I. V., BOYARSKAYA, R. V., LOSEVA, T. I. y GUNTAU, M.: «Data on the conditions of formation of the Ehrenfriedersdorf tin-ore deposit (R.D.A.) by means of gas-liquid inclusions». *Z. Angew. Geol.*, **20**: 352-363 (1974).
- DOLOMIEU, C. D.: «Sur de l'huile de pétrole dans le cristal de roche et les fluides élastiques tirés du quartz». *Observations sur la physique*, **42**: 318-319 (1792).
- DONNELLY, H. G. y KATZ, D. L.: *Phase equilibria in the carbon dioxide-methane system*. Industr. E.N.L. Chem. U.S.A. Washington, **46**: 511-517 (1954).
- DUBESSY, J., AUDEOUD, D., WILKINS, R. y KOSZTOLANY, C.: «The use of the Raman microprobe Mole in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions». *Chem. Geol.*, **37**: 137-150 (1982).
- DUBESSY, J., GEISLER, D., KOZSTALANYI, C. y VERNET, M.: «The determination of sulfate in fluid inclusions using the Mole Raman microprobe. Application to a Keuper halite and geochemical consequences». *Geochim. Cosmo. Acta*, **47**: 1-10 (1983).
- DUBESSY, J.: «Simulation des équilibres chimiques dans le système C-O-H. Conséquences méthodologiques pour les inclusions fluides». *Bull. Min.*, **107**: 155-168 (1984).
- DWIGHT, H. E.: «Account of the Kaatskill Mountains». *Am. Jour. Sci.*, **2**: 11-29 (1820).
- EADINGTON, P. J. y WILKINS, R. W. T.: «The origin interpretation and chemical analysis of fluid inclusions in minerals». *Technical Communication 69*. Inst. of Earth Resources C.S.I.R.O. North Ryde, Australia, 28 pp. (1980).
- ELLIS, A. y GOLDING, M.: «The solubility of carbon dioxide above 100 °C in water and in sodium chloride solutions». *Amer. J. of Sc.*, **261**: 47-60 (1963).
- ERMAKOV, N. P.: *Research the nature of mineral-forming solutions* (en ruso) Kharkov Univ. Press., 460 pp. Traducido al inglés: Yermakov y otros, 1965. V. 22 of Intern. Ser. of Monog. in Earth Sciences. Perg. Press, New York, 1950, 743 pp.
- ERMAKOV, N. P.: *Geochemical classification of inclusions in minerals (abst.)*. COFFI. **2**, 18 pp. (1969).
- FISHER, J. R.: «The volumetric properties of H<sub>2</sub>O a graphical portrayal». *J. Research U.S. Geol. Survey*, **4**: 189-193 (1976).
- GRATIER, J. P.: «Experimental and natural deformation of rock by solution deposition with mass transfer». *Bull. Mineral.*, **105**: 291-300 (1982).
- GRAPPIN, C., SALIOT P., SABOURAUD, C. y TOURAY, J. C.: «Les variations des rapports Cl/Br, Na/Br y K/Br dans les inclusions fluides de quartz de la cicatrice évaporitique de Bramans-Termignon (Vanoise, Alpes françaises)». *Chemical geology*, **25**: 41-52 (1979).



- GUILLAMOU, N.: «Accurate analysis of fluid inclusions by the laser molecular microprobe (MOLE) and by microthermometry». *Travaux Lab. Geol. Ecole. Normale Supérieure*, vol. 14, 68 p. (1982).
- GUILLAMOU, N., DHAMELICOURT, N. P., TOURAY, J. C. y BARBILLAT, J.: «Raman microprobe analysis of gaseous inclusions in the system  $N_2$ - $CO_2$  (abstract)». *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 287, Series D, 1317-1319 (1978).
- GUILLAMOU, N. y TOURET, J.: «Study of fluid inclusions in the system  $N_2$ - $CO_2$  from dolomite and quartz of northern Tunisia. Results from cryomicroscopy and micro Raman analysis». *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**: 657-673 (1981).
- GUILHAUMOU, N.: «Analyse ponctuelle des inclusions fluides par microsonde moléculaire à laser (MOLE) et microthermométrie». *Trav. du Lab. de Geol.*, núm. 14. Presses de l'École Normale Supérieure, Paris (1982).
- GUILHAUMOU, N., DHAMELIN COURT, P., TOURAY, J. C. y BARBILLAC, I.: «Analyse à la microsonde à effet Raman d'inclusions gazeuses du système  $N_2$ - $CO_2$ ». *C.R. Acad. Sc. Paris*, **287**: 1317-1319 (1978).
- HASS, J. L. Jr.: «The effect of salinity on the maximum thermal gradient of a hydrothermal system at hydrostatic pressure». *Econ. Geol.*, **66**: 940-946 (1971).
- HAENVEL, O.: «Löslichkeit Kohlensäure ins Wasser». *Zbl. Min. Geol. Dtsch.*, pp. 25-30 (1920).
- HEYEN, G., RAMBOZ, C. y DUBESSY, J.: «Simulation des équilibres de phases dans le système  $CO_2$ - $CH_4$  en dessous de  $50^\circ C$  et de 100 bar. Application aux inclusions fluides». *C.R. Acad. Sc. Paris. Sér. II*, **294**: 203-205 (1982).
- HOLLAND, H. D.: «Guange minerals in hydrothermal deposits». En: *Geochem. of hydrol. ore deposits*, pp. 383-436 (1967).
- HOLLISTER, L. S. y BURRUS, R. C.: «Phase equilibria in fluid inclusions from khatada Lake metamorphic complex». *Geoch. et Cosmoch. Acta*, **40**: 163-175 (1976).
- HOLLISTER, L. S., ROEDDER, E., BURRUS, R. C., SPOONER, E. T. C. y TOURET, J.: «Practical aspects of microthermometry». En: L. S. Hollister and M. L. Crawford. Eds. *Fluid Inclusions: Application to Petrology. Mineral. Assoc. Canada Short Course Handbook*, **6**: 278-304 (1981).
- HORN, E. E.: «Analysis of fluid inclusions using the Heidelberg Proton Microprobe». *VII Symp. Eur. Curr. Res. Fluid Inclusion*, Orleans. Abst., pp. 34 (1983).
- KAUFMAN, D. W.: *Sodium chloride, the production and properties of salt and brine*. Reinhold Publishing Corp., New York, 743 pp. (1960).
- KEEVIL, N. B.: «Vapor pressures of aqueous solutions at high temperatures». *J. Am. Chem. Soc.*, **64**: 841-850 (1942).
- KENNEDY, G. C.: «Pressure-volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures». *Am. Jour. Sci.*, **248**: 540-564 (1950).
- KENNEDY, G. C.: «Pressure-volume-temperature relations in  $CO_2$  at elevated temperature and pressure». *Am. Jour. Sci.*, **252**: 225-241 (1954).
- LEMMLEIN, G. G.: «Al-biruni's mineralogical information». Moscow-Leningrad, *Sbornik Biruni (collected papers)*, pp. 106-127 (en ruso) (en inglés, en Lemmlein, 1956, b) (1950).
- LEMMLEIN, G. G.: «Formation of fluid inclusions and their use in geological thermometry». *Geochemistry*, **6**: 630-642 (1956a).
- LEMMLEIN, G. G.: «Russian literature on liquid in mineral and on geological thermometry». *Inostrannaya Literatura*, pp. 123-166. Moscow (1956b).
- LEMMLEIN, G. G. y KLEVTSOV, P. V.: «Relations among the principal thermodynamic parameters in a part of the system  $H_2O$ - $NaCl$ ». *Geochemistry Intern.*, **2**: 148-158 (trad. ingl. del original ruso) (1961).

- LEROY, J.: «Métallogenèse des gisements d'uranium de la division de la Crouzille (Cogema-Nord Limousin-France)». *Sci. de la Terre. Mem.*, núm. 36 (1978).
- LUCKSCHEITTER, B. y PAREKH, P. P.: «A new method for the determination of dissolved elements in fluid inclusions». *N. Jb. Miner. Mh.*, pp. 135-144 (1979).
- MAIER, S. y FRANZ, E. U.: «Die dichte des wassers von 200 bis 850 °C und von 1.000 bis, 6.000 bars.», *Ber. Bunsengesell. Phys. Chemie.*, **70**: 639-645 (1966).
- METZGER, F. W., KELLY, W. C., NESBITT, B. E. y ESSENE, E. J.: «Scanning electron microscopy of daughter minerals in fluid inclusions». *Econ. Geol.*, **72**: 141-152 (1977).
- MIRONOVA, O. F., NAUMOV, V. B. y SALAZKIN, A. N.: «Analyse chromatographique des gaz inclus dans les roches». *Geochimica*, **10**: 1518-1521 (1972).
- MIRONOVA, O. F., NAUMOV, V. B. y SALAZKIN, A. N.: «Gas chromatographic analysis of mineral occlusions». *Geoch. Int.*, pp. 1382-1384 (1974).
- MOREY, G. W.: «The solubility of solids in gases». *Econ. Geol.*, **52**: 225-251 (1957).
- MULLIS, J.: «The growth environment of quartz crystals from Val d'Iliez, Wallis, Switzerland». *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.*, **56**: 219-268 (1976).
- NAMBUM, I., SATO, T., HAYAKAWA, N. y OHMORI, Y.: «On the microanalysis of fluid inclusions with the ion microanalyzer (abst.)». *Min. Geol. (Japan)*, **27**: 40 (resumen en Proc. of COFFI, **10**: 326-329 (1980).
- NICHOL, W.: «Observations on the fluids contained in crystallized minerals». *Edinburgh New Philos. Jour.*, **5**: 94-96 (1828).
- POTTER, R. W.: «Pressure corrections for fluid-inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-H<sub>2</sub>O». *U.S. Geol. Surv. J. Res.*, **5**: 603-607 (1977).
- POTTER, R. W. y BROWN, D. L.: «The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 500 °C and pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature». *U.S. Geol. Survey Bull.* 1421-C, 36 pp. (1977)
- POTTER, R. W., CLYNNE, M. A. y BROWN, D. L.: «Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions». *Econ. Geol.*, **72**: 284-285 (1978).
- POTY, B.: «La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'exemple du filon de la Gardette (Bourg d'Isans) et des filons du Massif du Mont-Blanc». *Thèse Université de Nancy. Mem. Sc. de la Terre*, **17**, 161 pp. (1969).
- POTY, B., LEROY, J. y JACHIMOWICH, L.: «Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: l'installation de microthermométrie Chaixmeca». *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, **99**: 182-187 (1976).
- POTY, B., STALDER, H. y WEISBROD, A.: «Fluid inclusions studies in quartz from fissures of Western and Central Alps. Schweiz». *Mineral. Petrog. Mitt.*, **54**: 717-752 (1974).
- PRICE, L. C.: «Aqueous solubility of methane at elevated pressures and temperatures». *A.A.P.G. Bull.*, pp. 1527-1533 (1979).
- RAMBOZ, C.: «Géochimie et étude des phases fluides de gisements et indices d'étain-tungstène du sud du massif central (France)». *Thèse de 3<sup>e</sup> cycle*, Nancy, 1980.
- RAMBOZ, C., SCHNAPPER, D. y DUBESSY, J.: «The P-V-T-X-fO<sub>2</sub> evolution of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-bearing fluid in a wolframite vein: reconstruction from fluid inclusion studies». *Geoch. Cosm. Acta*, **49**: 205-219 (1985).
- ROEDDER, E.: «Ancien fluids in crystals». *Sc. Am.*, **207**: 38-47 (1962a).
- ROEDDER, E.: «Studies of fluid inclusions I: low temperature application of a dual-purpose freezing and heating stage». *Econ. Geol.*, **57**: 1045-1061 (1962b).

- ROEDDER, E.: «Studies of fluid inclusions II: Freezing data and their interpretation». *Econ. Geol.*, **58**: 167-211 (1963).
- ROEDDER, E.: «Fluid inclusion as samples of ore fluids». En: H. L. Barnes (ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Holt, Rinehart y Winston, New York, pp. 515-574 (1967).
- ROEDDER, E.: «Application of an improved crushing microscope stage to studies of the gases in fluid inclusions». *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.*, **50**: 41-58 (1970).
- ROEDDER, E.: «Composition of fluid inclusion». *Geol. Surv. Prof. Paper* 440-JJ. United States Government Printing Office Washington (1972).
- ROEDDER, E.: «Fluid inclusion evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic rocks». En: K. H. Wolf (edit.), *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*, **2**: 69-110 (1976).
- ROEDDER, E.: «Origin and significance of magmatic inclusions». *Bull. Minér.*, **102**: 487-510 (1979a).
- ROEDDER, E.: «Fluid inclusions as samples of ore fluids». En: H. L. Barnes (ed.), *Geochem. of Hydr. ore Deposits*, New York, pp. 684-737 (1979b).
- ROEDDER, E.: «Origen of fluid inclusions and changes that occur after trapping». En: Hollister y Crawford (eds.), *Miner. Assoc. Canada. Short Course in fluid inclusions*, **6**: 101-137 (1981).
- ROEDDER, E.: «Fluid inclusions». *Reviews in Mineralogy*, **12**, *Miner. Soc. Amer.*, 644 pp. (1984).
- ROEDDER, E. y BELKIN, H. E.: «Application of studies of fluid inclusions in Permian Salado salt, New Mexico, to problems of siting the waste isolation pilot plant». En: G. J. MacCarthy (ed.), *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Plenum Press, New York, **1**: 313-321 (1979).
- ROEDDER, E. y BELKIN, H. E.: «Thermal gradient migration of fluid inclusions in single crystals of salt from the Waste Isolation Pilot Plant Site (W.I.P.P.)». En: J. M. Northrup (ed.), *Scient. Basis for Nuclear Waste Management*. Plenum Press, New York, **2**: 534-464 (1980).
- ROEDDER, E. y BODNAR, R. I.: «Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies». *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **8**: 263-301 (1980).
- ROEDDER, E. y SKINNER, B. J.: «Experimental evidence that fluid inclusion do not leak». *Econ. Geol.*, **63**: 715-730 (1968).
- ROSASCO, G. I., ETZ, E. S. y CASSAT, W. A.: «The analysis of discrete fine particles by Raman Spectroscopy». *Appl. Spectrosc. U.S.A.*, **19**: 396-404 (1975).
- ROSASCO, G. Y. y ROEDDER, E.: «Application of a new Raman microprobe spectrometer to nondestructive analysis of sulfate and other ions in individual phasses in fluid inclusions in minerals». *Geoch. et Cosmoch. Acta*, **43**: 1907-1915 (1979).
- ROSASCO, G. I. y SIMMONS, I. H.: «Investigation of gas content of inclusions in glass by Raman scattering spectroscopy». *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **53**: 626-630 (1974).
- SABOURAUD, C.: «Microcryoscopie des inclusions liquides dugypse et salinité des milieux générateurs». *Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dynam.*, **14**: 133-144 (1972).
- SHEPPERD, T. J.: *A practical guide to fluid inclusion studies*. Ed. Blackie, 239 pp. (1985).
- SMITH, F.: *Historical development of inclusions thermometry*. Toronto, Univ. Press (1953).
- SORBY, H. C.: «On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks». *Geol. Soc. London Quart. Jour.*, **14**: 453-500 (1858).
- SOURIRAJAN, S. y KENNEDY, G. C.: «The system H<sub>2</sub>O-NaCl at elevated temperatures and pressures». *Am. Jour. Sc.*, **260**: 115-141 (1962).

- SWANENBERG, H. E. C.: «Phase equilibria in carbonic systems, and their application to freezing studies of fluid inclusions». *Contr. Min. Petr.*, **68**: 303-306 (1979).
- SWANENBERG, H. E. C.: «Fluid inclusions in high-grade metamorphic rock from S. W. Norway». These Utrecht, 147 pp. *Geologica Ultraiectina*, **25**: 16-65 (1980).
- TALANTSEV, A. S.: «Gas-liquid inclusion isochores derived from cryometry and homogenization». *Geochem. Intern.*, 58-85 (trad. ingl. del original ruso). *Geokhimiya*, **9**: 1357-1366 (1979).
- THOMPSON, M., RANKIN, A. H., WALTON, J. L., HALLS, C. y FOO, B. N.: «The analysis of fluid inclusion decrepitated by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy: an exploration study». *Chem. Geol.*, **30**: 121-133 (1980).
- TOURAY, J. C.: «Activation analysis for liquid inclusion studies: a brief review». *Bull. Min.*, **99**: 162-164 (1976).
- TOURAY, J. C. y LANTELME, F.: «Analyse des gaz inclus des minéraux: méthode du chauffage progressif». *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, **89**: 194-198 (1966).
- TOURET, I.: «The significance of fluid inclusions in metamorphic rocks». En: D. G. Fraser (ed.), *Thermodynamics in geology*, Reidel Publ. Co., Holland, pp. 203-227 (1977).
- TOURET, J.: «Les inclusions fluides: histoire d'un paradoxe». *Bull. Min.*, **107**: 125-137 (1984).
- TOURET, J. y BOTTINGA, Y.: «Equation d'état pour le CO<sub>2</sub>, application aux inclusions carboniques». *Bull. Min.*, **102**: 577-583 (1979).
- TSUI, T. K. y HOLLAND, D.: «The analysis of fluid inclusions by laser microprobe». *Econ. Geol.*, **74**: 1647-1653 (1979).
- UNRUH, C. H. y KATZ, D. L.: «Gas hydrates of carbon dioxide-methane mixture». *Jour. Petr. Technol. U.S.A.*, pp. 83-86 (1949).
- URUSOVA, M. A.: «Volume properties of aqueous solutions at elevated temperatures and pressures». *Russ. J. Inorg. Chem.*, **20**: 1717-1721 (1975).
- VAGARFTIK, N. B.: *Table des propriétés thermophysiques des gaz et des liquides* (en ruso). E. D. Nauk. Moscú, pp. 720 (1972).
- WEISBROD, A.: «Fluid inclusions in shallow intrusives». En: L. S. Hollister y M. L. Crawford (eds.), *Min. Assc. Canada, inclusions: Short Course in fluid*, pp. 241-271 (1981).
- WIEBE, R. y GADDY, V. L.: «The solubility of carbon dioxide in water at variable temperatures». *Amer. Chem. Soc. Jour.*, **62**: 815-817 (1940).
- WILKINS, R. W. T. y BARKAS, J. P.: «Fluid inclusions, deformation and recrystallization in granite tectonites». *Contr. Min. Petr.*, **65**: 293-299 (1978).
- YMPA, P. J. M.: *Rejuvenation of ore deposits as exemplified by the Belledone metalliferous province*. Thèse, Leiden, 212 pp. (1963).
- ZIRKEI, F.: «Mikromineralogische mittheilungen». *Neues Jahrb. Mineralogie, Geologie und Paläontologie*, pp. 801-832 (1870).