



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 1265–1272



<http://france.elsevier.com/direct/CRAS2A/>

Géosciences de surface (Hydrologie–Hydrogéologie)

Caractérisation géochimique des fluides associés aux minéralisations Pb–Zn de Bou-Dahar (Maroc)

Samira Adil ^{a,*}, Mohammed Bouabdellah ^b, Fidel Grandia ^c, Esteve Cardellach ^c,
Àngel Canals ^d

^a Département de géologie, faculté des sciences, Dhar El Mahrez, BP 1796, 30000 Fès-Atlas, Maroc

^b Laboratoire de pétrologie et géologie économique, faculté des sciences, BP 524, 60000 Oujda, Maroc

^c Departament de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona, UAB, 08193 Bellaterra, Espagne

^d Departament de Cristallografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Espagne

Reçu le 12 février 2004 ; accepté après révision le 29 juin 2004

Disponible sur Internet le 25 septembre 2004

Présenté par Zdenek Johan

Résumé

Les gisements Pb–Zn de type Mississippi Valley de Bou-Dahar, encaissés dans les calcaires dolomitiques liasiques du Haut Atlas oriental (Maroc), résulteraient du mélange d'un fluide chaud (~ 180 °C), riche en sels (> 25 % équivalent en poids NaCl) avec un fluide de plus faibles température et salinité (70 °C, 16 % équivalent en poids NaCl). Les données des lessivats suggèrent, pour leur part, que les saumures impliquées dans la genèse des minéralisations sulfurées proviendraient principalement de l'évaporation de l'eau de mer et, à un degré moindre, de la dissolution de la halite. **Pour citer cet article :** S. Adil et al., C. R. Geoscience 336 (2004).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Geochemistry of fluids associated to the Bou-Dahar Pb–Zn Mississippi Valley-type deposits (Morocco). The Bou-Dahar Pb–Zn Mississippi Valley deposits located in the eastern part of the High Atlas Range (Morocco) are hosted by a Liassic reefal complex. Fluid inclusion and 'crush-leach' data show that two distinct fluids were involved in the mineralisation deposition: a warmer, more saline fluid (180 °C, > 25 wt% NaCl equivalent) and a cooler, less saline fluid (70 °C, 16 wt% equivalent NaCl). Mixing of these two fluids resulted in the precipitation of the ore. The solute composition of the ore-forming brine suggests that the MVT mineralising fluids were probably a mixture of halite-dissolution fluids and evaporated seawater. **To cite this article:** S. Adil et al., C. R. Geoscience 336 (2004).

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : chems3000@yahoo.fr (S. Adil).

Mots-clés : Bou-Dahar ; Maroc ; inclusions fluides ; mélange ; saumures ; sulfures

Keywords: Bou-Dahar; Morocco; fluid inclusion; mixing; crush-leach; brines

Abridged English version

1. Introduction

The Bou-Dahar reefal complex and associated Mississippi Valley Pb–Zn mineralisation are located in Southeast of Morocco within the eastern part of the High Atlas range (Fig. 1a). More than 15 economic deposits and prospects occur along the margins of the reef (Fig. 1b). Numerous papers dealing with the regional geologic setting of the reef have been published [1]; however, little is known about the ore mineralogy, textures, and chemistry of the ore-forming fluids.

The purpose of this fluid inclusion reconnaissance is to approach the physicochemical conditions (mainly temperature and salinity) of the ore-forming fluids and the mechanism responsible for the deposition of lead–zinc ores at the Bou-Dahar Reefal Complex.

2. Geologic and mineralogical background

The Liassic Bou-Dahar reefal complex, which extends in an elongate ENE-trending over 40 km × 15 km (Fig. 1b), consists of a coral-algal and bivalve reefal build-ups characteristically typified as weakly dolomitized massive limestones. The Liassic carbonate rocks were deposited marginal to and across a Palaeozoic basement high. The basement, made of schists and quartzites, is locally unconformably overlain by a thick section of Triassic red beds. The overlying Liassic mineralised unit that contains 5 to 20 volume percent stromatoporoids, corals, and brachiopods is medium- to thick-bedded, consisting of carbonate mudstones, skeletal wackestones, skeletal pelletal packstones, laminated carbonate mudstones, and calcareous clays. The unit attains its maximum thickness, 175 m, at the axis of the barrier and thins both south and north of its axis, forming a lens-like bank of sediment. During the Bajocian, the basin filled completely, and became a continental terrane in the Late Bajocian [1]. The structural history of the region involves both Hercynian (Late Palaeozoic) and Atlasic (Mesozoic to

Tertiary) cycles, giving rise to a variety of structures (faults, folds and associated foliation) [5,8].

The lead–zinc mineralisation of MVT affiliation [3] is hosted by weakly dolomitized massive to bedded Liassic limestones. Ore occurs as replacement and as open-space filling. Most of the ore is contained within veins along a dextral strike-slip fault system. The ore mineralogy consists mainly of galena and/or sphalerite, pyrite with local chalcocopyrite. Supergene oxidation minerals include malachite, azurite, cerusite, smithsonite (locally known as calamine), hematite, and goethite. Gangue mineralogy is made predominantly of calcite and in a lesser extent of dolomite, celestine, gypsum, fluorite, and quartz.

3. Fluid-inclusion studies: results and discussion

Microthermometric data were obtained using a Linkam THMS-600 heating-freezing apparatus, which was calibrated with distilled water and pure CO₂ fluid inclusions. The reproducibility of the measurements below 0 °C was ±0.2 °C and ±2 °C for the homogenisation temperatures. The relative concentrations of Cl, and Br in fluid inclusions were analysed following the method of Banks and Yardley [2]. More than 23 samples have been studied. About 250 measurements have been made on sphalerite and calcite crystals. All fluid inclusions are aqueous (liquid + vapour), exhibiting variable liquid/vapour ratios from 0.75 to 0.95. Most are secondary, but a significant number of primary and pseudo-secondary inclusions are also present. Most fluid inclusions are dark, small (20 to 160 µm), angular, sub-rounded to rounded in shape.

The primary and pseudo-secondary inclusions have ice-melting temperatures from –30 °C to –12 °C. The homogenisation temperatures values vary in a broad range from 70 to 180 °C. The salinity calculated with the equation of Oakes et al. [11] ranges between 26 and 16 wt% equivalent NaCl [6].

The homogenisation temperature and the ice-melting relationships among fluid inclusions in calcite and sphalerite suggest that two end-members fluid components were involved in the precipitation of the ore

(Fig. 3): a warmer, more saline fluid (180 °C, 25 wt% equivalent NaCl) and a cooler, less saline fluid (70 °C, 16 wt% equivalent NaCl). Intermediate temperatures and fluid compositions indicate that the end-member fluids most likely mixed when they flowed throughout the Liassic carbonate host rocks. The temperature of first melting values varies from –40 to –70 °C. These low eutectic temperatures suggest the presence of divalent cations other than Na⁺ in the hydrothermal system. The halogen data suggest that brines involved in the emplacement of the Bou-Dahar MVT deposits had salinity to which seawater evaporite and – to a lesser extent – dissolution of halite largely contributed.

4. Conclusions

Two distinct fluids were responsible for the deposition of mineralisations at Bou-Dahar. Fluid (I) was warmer and more saline and migrated through the main units of the Hercynian basement and Triassic red-bed leaching ore metals. This fluid had a salinity higher than 25 wt% equivalent NaCl and reached a temperature of 180 °C. Fluid II, of lower temperature and salinity (70 °C, 16 wt% equivalent NaCl), mixed with fluid I, causing the precipitation of sulphides. The solute compositions of the ore-forming brine indicate that the ultimate origin of the saline brine was sub-aerial evaporation of seawater and, to a minor extent, dissolution of halite.

1. Introduction

Les gisements Pb–Zn de type *Mississippi Valley* (MVT) constituent une classe de gisements épigénétiques dont les mécanismes de genèse relèvent de l'évolution spatio-temporelle des bassins sédimentaires qui les contiennent [3,10]. Les MVT se forment par migration, le long d'aquifères appropriés, de saumures bassinales chaudes, dont les températures et les salinités moyennes varient successivement de 50 à 200 °C et de 15 à plus de 23 % équivalent poids NaCl. L'origine des fortes salinités, au même titre que les mécanismes de dépôt à l'origine de la genèse des MVT, demeurent controversés [7,9,13].

Le Jbel Bou-Dahar recèle d'importants gîtes et prospects de type *Mississippi Valley* [3]. Depuis 1926, date du début de leur exploitation, les gisements de

Bou-Dahar ont fourni plus d'un million de tonnes de métal contenant en moyenne 5 % de Pb et 4 % de Zn. L'objectif de la présente note est de présenter les données des inclusions fluides et des lessivats *crush leach* obtenues aussi bien sur les sulfures que sur les minéraux de gangue, afin d'approcher les caractéristiques physico-chimiques des fluides minéralisateurs, d'expliquer l'origine de leur forte salinité et, par voie de conséquence, démystifier les mécanismes de dépôt à l'origine de la mise en place des minéralisations sulfurées dans le district de Bou-Dahar.

2. Cadre géologique et paléogéographique

Le Jbel Bou-Dahar, situé dans la partie orientale du Haut Atlas (Fig. 1a), correspond à un complexe récifal orienté ENE–WSW, mesurant 40 km de long sur 15 km de large (Fig. 1b). Les travaux cartographiques montrent qu'il s'agit d'une structure anticlinale orientée ENE–WSW, développée autour d'un haut-fond paléozoïque : le Sebbab-Kébir. Ce dernier est constitué d'une alternance de schistes et de quartzites [1], sur laquelle repose, en discordance majeure, une série transgressive du Trias et du Jurassique. Les travaux tectoniques récents [5,8] montrent qu'un réseau de failles profondes (paléofailles) de directions est–ouest à NE–SW à jeu normal décrochant et de failles transverses WNW–ESE délimitent des blocs kilométriques, dont le Jbel Bou-Dahar (Fig. 1b).

Les corps minéralisés de Jbel Bou-Dahar sont encaissés dans les calcaires récifaux plus ou moins dolomitiques du Lias moyen. Plus d'une quinzaine de gîtes et indices miniers, disposés le long des bordures du récif, ont été dénombrés (Fig. 1b). Les minéralisations se présentent, soit sous forme de disséminations en remplacement des tests de fossiles et des structures sédimentaires, soit sous forme de remplissage d'espaces ouverts. La paragenèse minérale primaire est constituée de galène, de blende et de pyrite, avec localement de la chalcopryrite et/ou de la marcassite. Une importante phase d'oxydation supergène donne lieu à une paragenèse minérale secondaire diversifiée, constituée de malachite, d'azurite, de covellite, de cérusite, de smithsonite, d'hématite et de gœthite. Les minéraux de gangue sont constitués essentiellement de calcite et de barytine et, à un degré moindre, de dolomite, de gypse, de célestine, de fluorine et de quartz.

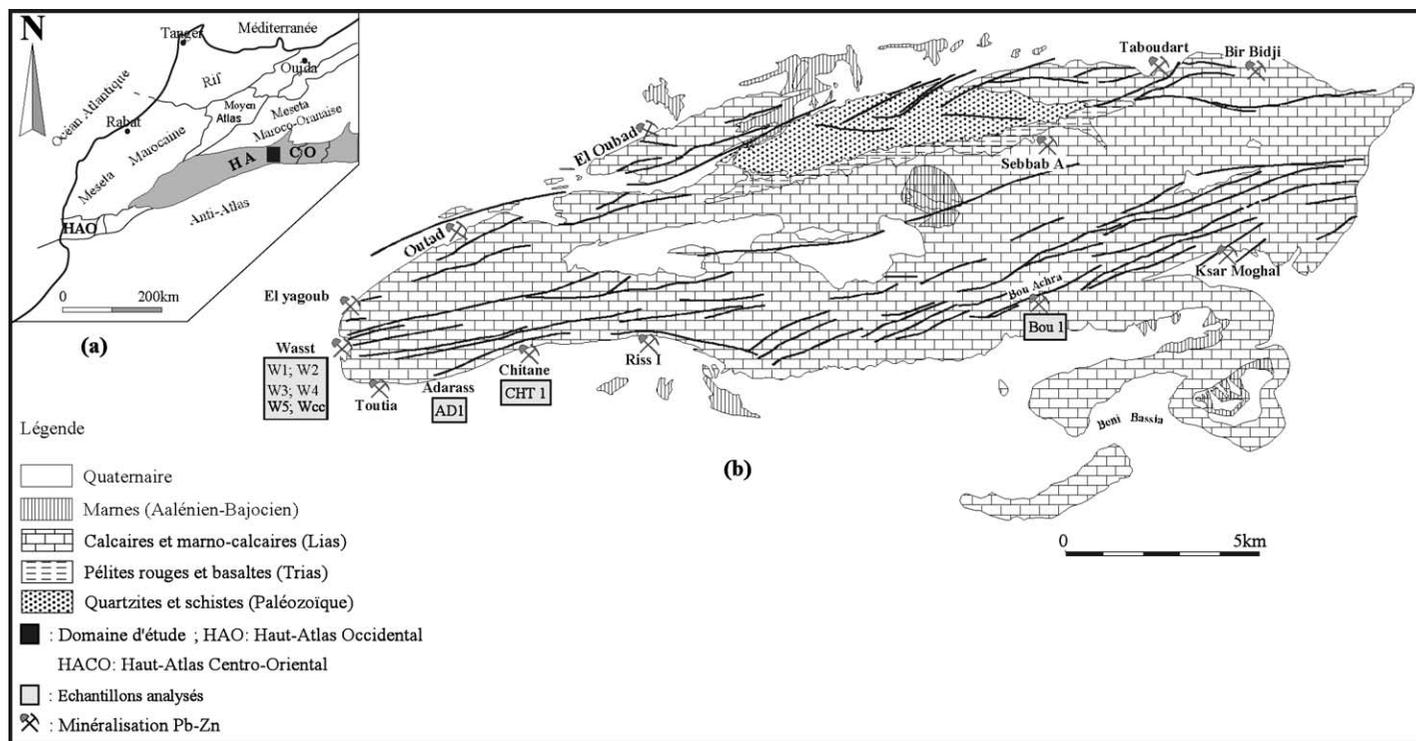


Fig. 1. Localisation du district de Bou-Dahar en rapport avec les grands domaines structuraux du Maroc (a), carte géologique du récif de Bou-Dahar (modifiée, d'après Agard et Du Dresnay [1]) (b).

Fig. 1. Situation of the Bou-Dahar district within the main structural domains of Morocco (a), geological map of the Bou-Dahar reefal complex (modified, after Agard and Du Dresnay [1]) (b).

3. Localisation et description des échantillons

Les échantillons de calcite et de blende étudiés ont été prélevés des principaux indices miniers de Bou-Dahar (Fig. 1b). Les échantillons provenant de la mine de Wasst ont été recueillis à des profondeurs allant jusqu'à 150 m. À ce propos, un total de 250 inclusions fluides, provenant de 23 échantillons, a été étudié.

4. Données microthermométriques et des lessivats *crush-leach*

4.1. Techniques analytiques

Les études microthermométriques ont été effectuées à l'université autonome de Barcelone au moyen d'une platine chauffante–réfrigérante, type Linkam THMS-600. Les erreurs de mesures des températures d'homogénéisation (T_h) et de fusion de la glace (T_{fg}) sont respectivement de $\pm 2^\circ\text{C}$ et $\pm 0,2^\circ\text{C}$. En outre, les concentrations relatives de Cl et Br extraites des inclusions fluides ont été déterminées au département des sciences de la Terre de l'université de Leeds (Grande-Bretagne) en adoptant la procédure de Banks et Yardley [2].

4.2. Pétrographie des inclusions fluides

Les inclusions fluides, contenues dans la blende, sont pour la plupart sombres, biphasées (liquide + vapeur) et de forme variable (inclusions isolées de forme angulaire à sub-arrondie ou cristaux négatifs). La taille des inclusions est comprise entre 20 et 160 μm , avec un degré de remplissage ($F = V_{\text{liquide}}/V_{\text{Total}}$) variant de 0,75 à 0,95. La majorité des inclusions fluides contenues dans la calcite sont secondaires, ce qui n'exclut pas pour autant la présence d'un nombre significatif d'inclusions primaires. Ces dernières sont biphasées, de petite taille (10 à 40 μm), montrant un degré de remplissage d'environ 0,95.

4.3. Présentation des résultats

Les données relatives aux températures d'homogénéisation (T_h) et aux températures de fusion de la glace (T_{fg}) sont représentées sous forme d'histogrammes (Fig. 2). Les valeurs de températures de l'eu-

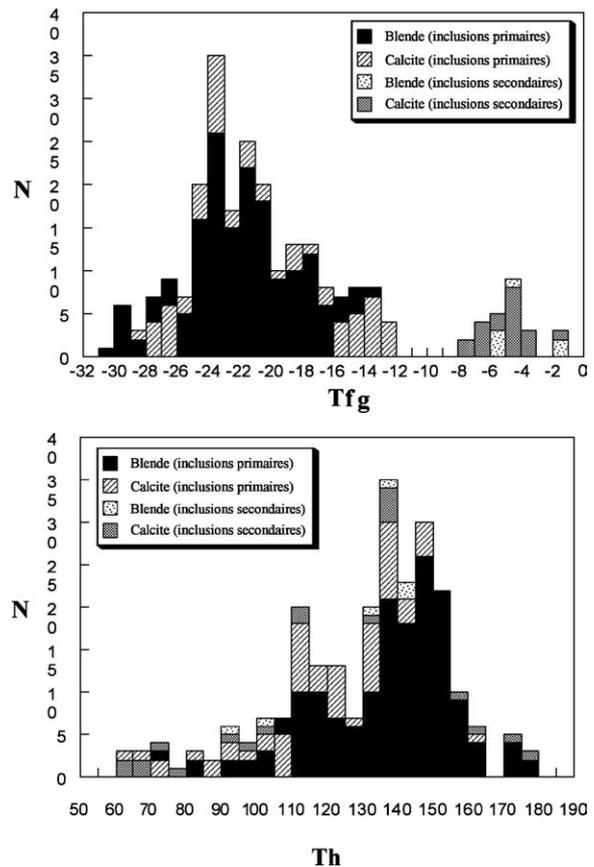


Fig. 2. Histogramme de distribution des températures de fusion de la glace (T_{fg}) (a) et des températures d'homogénéisation (T_h) (b) des inclusions primaires et secondaires contenues dans la blende et la calcite.

Fig. 2. Histograms showing the ice-melting (a) and homogenisation temperature (b) distribution of primary and secondary fluid inclusions in sphalerite and calcite.

tectique (T_e) relevées dans les cristaux de blende et de calcite associée (calcite I) varient entre -80 et -45°C , avec une valeur moyenne autour de -57°C . Des valeurs de T_e aussi basses prédisent la présence, dans la solution hydrothermale, de cations divalents, tels que Mg, Ca, K, en plus de Na et de Cl.

L'histogramme de dispersion des températures T_{fg} montre une distribution bimodale opposant deux groupes d'inclusions. Le premier groupe correspond aux inclusions dont les T_{fg} sont comprises entre -31 et -18°C , avec un mode commun aussi bien pour la blende que pour la calcite à $-23,5^\circ\text{C}$. En appliquant l'équation d'Oakes [11], ces valeurs de T_{fg} donnent

des salinités variant de 21,3 à 25,6 % équivalent poids NaCl. Quant au deuxième groupe d'inclusions, il exhibe des valeurs de T_{fg} allant de -18 à -12 °C, avec un mode à $-17,5$ °C pour la blende et un mode à $-13,5$ °C pour la calcite I, ce qui correspond à des salinités variant de 14,6 à 20 % équivalent poids NaCl.

Les corrections de pression s'avèrent insignifiantes, en raison du fait que les minéralisations de type MVT de Bou-Dahar se seraient formées à des pressions inférieures à 1 kbar [12].

L'histogramme de distribution des températures T_h montre, pour sa part, une répartition bimodale, mettant en relief des valeurs variant de 70 à 130 °C (mode à 115 °C) et des valeurs comprises entre 130 et 180 °C (mode à 150 °C). Les grands écarts relevés au niveau des valeurs T_h , opposés aux faibles variations des valeurs T_{fg} , suggèrent l'intervention du phénomène de *stretching* ou de *necking-down*.

Les inclusions secondaires observées au niveau des cristaux de blende montrent des valeurs de T_e variant entre -20 et -30 °C. Les valeurs de T_{fg} varient, quant à elles, de -6 à $-1,2$ °C pour des valeurs de T_h allant de 94 à 140 °C ; les salinités correspondantes oscillent pour leur part entre 2 et 9,2 % équivalent poids NaCl. Pour ce qui est des inclusions secondaires piégées dans les cristaux de calcite stérile (calcite II), les valeurs de T_{fg} sont faibles, variant de -8 ° à $-1,2$ °C, avec un mode à $-4,5$ °C donnant lieu à des salinités variant de 2,6 à 12,4 % équivalent poids NaCl.

Par ailleurs, les données relatives aux concentrations des lessivats sont reportées dans le [Tableau 1](#). Les rapports Cl/Br, Na/Br, Na/K et Na/Li varient respecti-

vement de 323 à 623, 210 à 487, 7 à 31 et de 56 à 245 pour la blende et de 339 à 699, 242 à 712, 33 à 78 et de 202 à 360 pour la calcite (I et II).

5. Discussion

Les données des inclusions fluides montrent que les solutions minéralisatrices à l'origine des concentrations plombo-zincifères du district de Bou-Dahar correspondent à des saumures chaudes, dont les températures et les salinités moyennes oscillent successivement entre 145 °C et 23 % équivalent poids NaCl. Ces intervalles de températures et de salinités coïncident avec ceux considérés comme étant typiques des gisements de type MVT [10]. En outre, le diagramme de variation T_h en fonction de T_{fg} ([Fig. 3](#)) montre une répartition ordonnée des valeurs le long d'une droite à pente négative (droite de mélange) dont les températures et les salinités correspondantes varient graduellement entre deux termes extrêmes (*end members*), à savoir un premier terme matérialisant l'intervention d'un fluide de haute température et de forte salinité (températures allant jusqu'à 180 °C pour des salinités de l'ordre de 21,3 à 25,6 % équivalent poids NaCl) et un deuxième terme soulignant l'intervention d'un fluide de plus faibles températures et salinités (16 % équivalent poids NaCl). Le mélange de ces deux fluides semble constituer le principal mécanisme à l'origine de la mise en place des minéralisations plombo-zincifères du district de Bou-Dahar. Ces résultats sont corroborés par les travaux de modélisa-

Tableau 1

Données des analyses de microthermométrie et des lessivats des inclusions contenues dans la blende et la calcite du gîte Bou-Dahar

Table 1

Data of microthermometry and crush-leach of fluid inclusions in sphalerite and calcite from the district of Bou-Dahar

	Température d'homogénéisation				Température de fusion de la glace				Salinité Moy.	Cl/Br mol	Na/Br mol	Na/K mol	Na/Li mol
	Min.	Moy.	Max.	<i>n</i>	Min.	Moy.	Max.	<i>n</i>					
Filon	94,3	137,7	158,7	11	-27,4	-17,3	-1,2	11	252 000	344	245	31	217
Veine	139,4	148	154,3	12	-25,2	-22,97	-21,6	12	231 000	337	224	17	240
Filon	114,5	141,79	174,2	28	-30,1	-23,29	-10,5	28	226 000	325	210	21	166
Filon	125,6	145	178	15	-23,9	-17,3	-4,8	15	194 000	623	446	7	189
Amas	143	184,5	206,7	21	-24,5	-10,98	-6,7	21	148 000	408	328	8	56
Filon	80	136,4	172	64	-25,7	-22,18	-16,4	64	220 000	323	210	14	245
Filon	120,4	132,8	137,6	4	-18,9	-17,42	-15,7	4	198 000	522	487	25	88
Filon	136	140	146	8	-14,2	-12,5	-10,2	8	163 000	339	242	33	360
Filon	113	126	139	2	-5	-4,5	-4	2	76 000	699	712	78	202

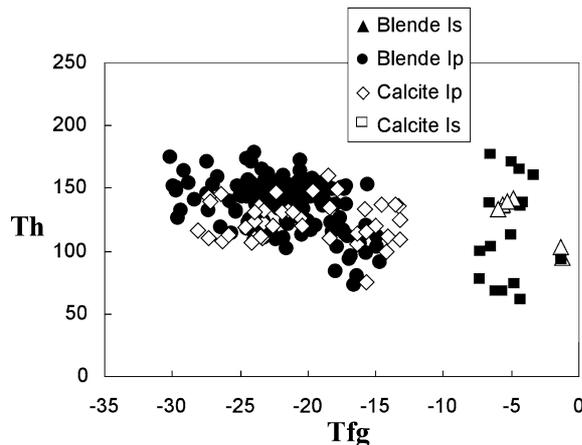


Fig. 3. Diagramme de corrélation des températures d'homogénéisation (T_h) en fonction de la température de fusion de la glace (T_{fg}) des inclusions contenues dans la blende et la calcite.

Fig. 3. Homogenisation temperature versus ice-melting temperature plot of fluid inclusions in sphalerite and calcite.

tion [4,6], qui montrent que, parmi toute la panoplie de mécanismes à l'origine de la mise en place des gisements de type MVT, dont la réduction thermo-chimique, la diminution de la température, la dilution, la diminution du pH, l'ébullition, le phénomène de mélange constitue le mécanisme de précipitation le plus probable. Soulignons enfin que le nuage de points que forment les données T_h – T_{fg} obtenues sur les inclusions secondaires fossilise la circulation d'un fluide secondaire sans rapport avec la minéralisation hypogène.

Par ailleurs, les fortes salinités observées pourraient résulter principalement, soit de la dissolution de niveaux évaporitiques préexistants (halite entre autres), soit de l'évaporation de l'eau de mer ou d'une combinaison de ces deux mécanismes. La répartition des valeurs Cl/Br en fonction de Cl le long de la courbe matérialisant la trajectoire de l'évaporation de l'eau de mer (TEM) témoigne du rôle joué par l'évaporation de l'eau de mer dans l'acquisition des fortes salinités. Le fait que les points représentatifs des rapports Cl/Br en fonction de Cl se projettent le long de la courbe TEM n'exclut pas pour autant l'intervention, aussi minime soit-elle, de la dissolution des évaporites comme mécanisme conduisant à la sursaturation des solutions en saumures [4]. Il ressort de ce qui précède que les solutions minéralisatrices à l'origine des minéralisations de Bou-Dahar sont constituées d'un mélange entre des fluides issus de la dissolution des évaporites et l'eau

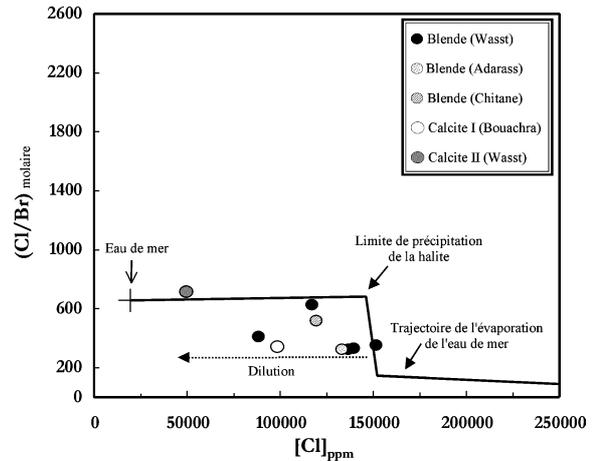


Fig. 4. Diagramme de corrélation des rapports molaires Cl/Br en fonction de la salinité [Cl].

Fig. 4. Cl/Br molar ratios versus salinity [Cl].

de mer évaporée. L'étalement des valeurs le long et de part et d'autres de la courbe SET s'expliqueraient par l'intervention d'un fluide de plus faible salinité (fluide météorique?), qui aurait tendance à diluer les solutions primaires (Fig. 4).

6. Conclusions

En guise de conclusion, on retiendra des études microthermométriques couplées à l'étude des halogènes que les minéralisations de type MVT de Bou-Dahar résulteraient d'un mélange entre deux fluides de températures et salinités différentes. Les fortes salinités observées seraient acquises par le jeu conjugué de l'évaporation de l'eau de mer et de la dissolution de la halite.

Remerciements

Le présent travail a été rendu possible grâce au double soutien financier du programme thématique d'appui à la recherche scientifique PROTARS II (P23/33) octroyé au deuxième auteur et du programme NATO (EST. CLG.979371).

Références

- [1] J. Agard, R. Du Dresnay, La région minéralisée du Jbel Bou-Dahar, près de Beni Tajjit (Haut Atlas oriental) : Étude géo-

- logique et métallogénique, Notes Mém. Serv. Géol. Maroc, Rabat 181 (1965) 135–166.
- [2] D.A. Banks, B.W.D. Yardley, Crush-leach analysis of fluid inclusions in small natural and synthetic samples, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992) 245–248.
- [3] M. Bouabdellah, L. Boudchiche, B. Ouahhabi, M. Baba, T. Naciri, Les minéralisations plombo-zincifères de Bou-Dahar (Haut Atlas oriental) : un exemple de minéralisation de type Mississippi Valley, in : 19^e Colloq. Afr. Géol., Maroc, 2002, p. 37.
- [4] G. Chi, M.M. Savard, Source of basinal and Mississippi Valley-type mineralizing brines: mixing of evaporated seawater and halite-dissolution brine, *Chem. Geol.* 143 (1997) 121–125.
- [5] El Kochri A., Géométrie et mécanismes de la formation du Haut Atlas centro-oriental (Maroc), thèse d'État, université Mohammed-V, Rabat, 1996, 201 p.
- [6] F. Grandia, A. Canals, E. Cardellach, D.A. Banks, J. Perona, Origin of ore forming brines in sediment hosted Zn–Pb deposits of the Basque–Cantabrian basin, northern Spain, *Econ. Geol.* 98 (2003) 1397–1411.
- [7] J.S. Hanor, Origin of saline fluids in sedimentary basins, in : J. Parnell (Ed.), *Geofluids: origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins*, *Geol. Soc. Spec. Publ.* 78 (1994) 151–174.
- [8] V. Jacobshagen, R. Brede, M. Hauptmann, W. Heinitz, R. Zylka, Structure and post-Paleozoic evolution of the Central High Atlas, in : V.H. Jacobshagen (Ed.), *The Atlas System of Morocco*, *Lect. Notes Earth Sci.* (1988) 245–271.
- [9] S.E. Kesler, A.M. Martini, M.S. Appold, L.M. Walter, T.J. Huston, F.C. Furman, Na–Cl–Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits, Appalachian Basin: constraints on solute origin and migration paths, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 225–233.
- [10] D.L. Leach, D.F. Sangster, Mississippi Valley-type lead-zinc deposits, in : R.V. Kirkham, W.D. Sinclair, R.I. Thrope, J.M. Duke (Eds.), *Mineral Deposit Modeling*, *Geol. Assoc. Can. Spec. Pap.* 40 (1993) 289–314.
- [11] C.S. Oakes, R.J. Bodnar, J.M. Simonson, The system NaCl–CaCl₂–H₂O: The ice liquidus at 1-atm total pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54 (1990) 603–610.
- [12] E. Roedder, Fluid inclusions, *Rev. Mineral.* 12 (1984) 1–644.
- [13] J.G. Viets, A.H. Hofstra, P. Emsbo, Solute composition of fluid inclusions in sphalerite from North American and European Mississippi Valley-type ore deposits: ore fluids derived from evaporated seawater, in : D.F. Sangster (Ed.), *Carbonate-hosted lead–zinc deposits*, *SEG Spec.* 4 (1996) 465–482.