

# Modelos termodinámicos y de balance y transferencia de masas entre las aguas subterráneas y las rocas graníticas del Sistema Central (Cuenca del Alberche)

*Thermodynamics and mass balance models between the groundwaters and the granitic rocks of the Sistema Central range (Alberche river basin)*

M. Martín-Loeches Garrido (\*), A. Sastre Merlín (\*), C. Almeida (\*\*), y R. Vicente Lapuente (\*)

(\*) Departamento de Geología de la Universidad de Alcalá.

(\*\*) Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias de La Universidad de Lisboa (INIC), Portugal.

## ABSTRACT

The main purpose of this work is to describe the relationship between the groundwater and the mineral composition of the granitic rocks in the meridional region of the Alberche river basin. We construct several geochemical reaction model in order to explain the different composition of the groundwaters.

**Key words:** Hydrogeology, granite, hydrogeochemical models.

Geogaceta, 20 (6) (1996), 1298-1301

ISSN:0213683X

## Introducción

A partir de la composición química del agua y la mineralogía de la roca tratamos de deducir qué reacciones químicas se producen con mayor probabilidad que expliquen la composición de un agua en un punto concreto.

Para saber qué fases pueden ser reactivos y cuales pueden ser productos de las reacciones necesitamos conocer el estado de saturación del agua respecto a las especies minerales que están presentes en el acuífero; para ello fue aplicado un modelo termodinámico. El paso siguiente consistió en la selección de puntos de agua conectados hidrogeológicamente a partir de los cuales se calcula el balance de masa de los componentes del agua y la transferencia de masa para las fases minerales.

## Estado del agua en el equilibrio

El conocimiento del estado del agua subterránea respecto a la fase sólida o a ciertos gases es necesario para establecer los procesos de interacción con el acuífero, ya que, en gran parte, constituye el criterio termodinámico utilizado para la selección de las fases (reactivos y productos) que intervendrán en los cálculos de transferencia de masa. Los minerales disueltos o precipitados deberán ser co-

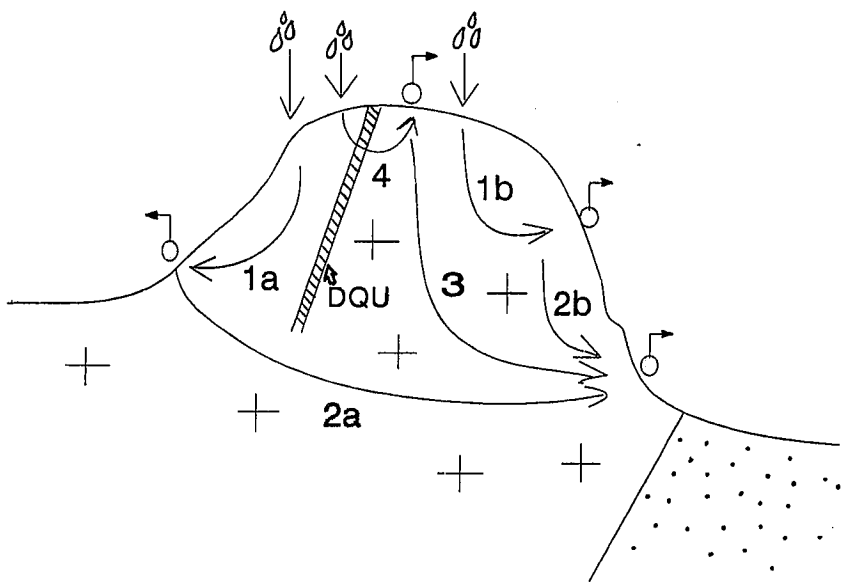


Fig.1.- Esquema de los modelos aplicados en las rocas ígneas. 1a: Lluvia-aguas  $\text{CO}_3\text{H-Na-Ca}$ ; 1b: Lluvia-aguas  $\text{CO}_3\text{H-Ca}$ ; 2a: Aguas  $\text{CO}_3\text{H-Na-Ca}$ -Aguas  $\text{CO}_3\text{H-Na}$ . 2b: Aguas  $\text{CO}_3\text{H-Ca}$ -Aguas  $\text{CO}_3\text{H-Na}$ . 3: Aguas  $\text{SO}_4\text{Ca}$ -Aguas  $\text{CO}_3\text{H-Na}$ . 4: Lluvia-Aguas  $\text{SO}_4\text{Ca}$ . "DQU = Dique de Cuarzo con mineralizaciones de Uranio y Piritas". Cruces: rocas ígneas. Puntos: Cuenca del Tajo

Fig.1.- Diagram with the main models in the igneous rocks: 1a: Rain waters- $\text{CO}_3\text{H-Na-Ca}$  water; 1b: Rain waters- $\text{CO}_3\text{H-Ca}$  water; 2a:  $\text{CO}_3\text{H-Na-Ca}$  water- $\text{CO}_3\text{H-Na}$  water. 2b:  $\text{CO}_3\text{H-Ca}$  water- $\text{CO}_3\text{H-Na}$  water. 3:  $\text{SO}_4\text{Ca}$  water- $\text{CO}_3\text{H-Na}$  water. 4: Rain waters- $\text{SO}_4\text{Ca}$  water. "UQD = Uranium enriched Quartz Dyke". Cross: igneous rocks. Points: Tajo basin.

herentes con los observados y los determinados por el modelo de especiación (MOLINA, 1989).

Para el cálculo del estado "termodinámico" del agua hemos utilizado el programa Wateqf de PLUMMER *et al.* (1976). Entre los datos de entrada al modelo no hemos incluido aquellos concernientes al estado redox del agua ya que no se realizó ninguna medida en relación al mismo. El programa se aplicó sobre un conjunto de 66 análisis químicos seleccionados en función de su error analítico y del número de parámetros determinados. De ellos, 11 poseen un valor de concentración en  $Al^{3+}$  y son análisis efectuados por el CIEMAT en relación al proyecto Berrocal (GOMEZ *et al.*, 1994). Los resultados obtenidos de la especiación mineral se pueden resumir en los siguientes puntos: 1.- La mayoría de las muestras se encuentran sobresaturadas en cuarzo y calcedonia. 2.- Minerales carbonatados, como la calcita y el aragonito poseen un índice de saturación (IS) positivo en algunas muestras del dominio ígneo. 3.- Entre los minerales de la arcilla para los cuales las aguas se encuentran sobresaturadas destacan por su frecuencia la caolinita y la montmorillonita cálcica, seguidas de la illita; son éstos por tanto los minerales más estables dentro de su grupo. Estos resultados son convergentes con los obtenidos a partir de la representación de las muestras en diagramas de estabilidad mineral.

#### Modelos de balance y transferencia de masas

Todos los modelos desarrollados - mediante el uso del código geoquímico Netpath, de Plummer *et al.* (1991) - calculan la transferencia de masa entre dos puntos de agua supuestamente conectados por una línea de flujo; la elección de dichos puntos se realiza únicamente según criterios geológicos y de proximidad espacial ya que desconocemos la red de flujo del agua a través del medio rocoso. No obstante, en cada unidad litológica de las existentes en la zona de estudio, se ha comprobado la existencia de distintos grupos de aguas que responden a un determinado grado de evolución (Martín-Loeches *et al.*, 1995). Junto con estos grupos aparecen aguas con características particulares debidas a fenómenos locales.

Un caso especial lo constituyen las facies cloruradas para las que resulta muy complicado pensar que son la consecuencia de un proceso de evolución de las aguas más superficiales. Sin embargo hemos intentado simular este fenómeno al menos para poner de manifiesto las difi-

cultades que entraña.

Los casos posibles que son tratados a continuación, se muestran de forma idealizada en el esquema de la figura 1.

Transferencia de masa en la zona de alteración: Se trata de modelizar las reacciones químicas que tienen lugar entre el agua de lluvia y el substrato granítico en su parte más superficial. Son los casos más frecuentes que en general responden al drenaje de una zona de alteración y/o captación de aguas de escaso recorrido a través de la red de fracturas más superficiales. Para realizar este modelo se elige como agua inicial la lluvia. Las aguas subterráneas captadas en pozos someros o en manantiales que drenan zonas alteradas de escasa importancia, varían en su composición química entre facies  $CO_3H-Na(Ca)$  y  $CO_3H-Ca$ . En ningún caso son aguas donde predomine claramente el sodio sobre el calcio, pero sí son numerosos los puntos en los que el calcio es con diferencia, el catión mayoritario. Hemos optado por trabajar los dos casos extremos individualmente (1a y 1b de la Fig.1).

Para el caso de aguas  $CO_3H-Na(Ca)$  elegimos como agua final un manantial con 105 ms/cm de conductividad. Los elementos en el modelo incluyen al carbono, por tratarse de un sistema abierto; el resto - Mg, K, Al, Na,  $SiO_2$  -son elementos importantes en la composición mineralógica de los granitos. Admitimos que los cloruros incrementan su concentración sólo por la evaporación del agua de lluvia. Inicialmente trabajamos con el calcio entre los elementos, pero con él, ningún modelo satisfacía las condiciones iniciales. Las fases son  $CO_2$  que por su importancia fue forzado a aparecer en todos los modelos posibles; plagioclasa, como fuente de Ca y Na; caolinita, montmorillonita cálcica e illita, todos ellos minerales de la arcilla, como productos sólidos de las reacciones de hidrólisis que actúan como sumideros de sílice, Al, K, Mg, y Ca; biotita, como fuente de Mg y K;  $SiO_2$ , admitida a entrar en las reacciones tanto como reactivo como producto; e intercambio iónico Na/Ca y Mg/Na que puede actuar en uno u otro sentido dependiendo de la concentración de la solución en el elemento cambiador y constituye un proceso más en el control de las proporciones iónicas. En la tabla 1 se exponen los resultados obtenidos.

El modelo 1 es el más sencillo y probable. Supone la disolución de 0.93 mmoles de plagioclasa y 0.058 mmoles de biotita por la acción hidrolizante del  $CO_2$  disuelto en el agua (0.095 mmoles),

y la precipitación de 0.58 mmoles de illita y 0.14 mmoles de sílice. Implica, además, un cambio catiónico de 0.60 mmoles de Na por 0.30 mmoles de Ca que pasan al agua. Estos procesos pueden resumirse en la siguiente reacción: Agua inicial + 0.09  $CO_2$  + 0.93 Plagan38 + 0.058 Biotita + 0.30 CaX = Agua final + 0.58 illita + 0.14  $SiO_2$  + 0.30 Na2X.

Para el caso de las agua  $CO_3H-Ca$  y trabajando con los mismos elementos y fases que en el modelo precedente, se obtienen resultados muy semejantes. Todos los modelos obtenidos suponen una disolución de 3.14 mmoles de  $CO_2$  y la elevada concentración de calcio del agua final es explicada por la disolución de 0.79 mmoles de plagioclasa y por intercambio iónico Ca/Na (0.1 mmoles). En este caso, introduciendo al calcio entre los elementos y a la calcita entre las fases, obtuvimos resultados satisfactorios que se traducen en cuatro modelos termodinámicamente posibles que suponen disolución de  $CO_2$  y plagioclasas y precipitación de illita; implican también la disolución de calcita en cantidades reducidas y, por lo tanto, posibles (entre 0.1 y 0.09 mmoles). Uno de los modelos se sintetiza en la siguiente reacción: Agua inicial + 3.04  $CO_2$  gas + 0.79 plagan 38 + 0.094 calcita + 0.07 biotita + 0.1 CaX = Agua final + 0.03 caolinita + 0.47 illita + 0.1 Na2X.

#### Transferencia de masa entre las aguas más superficiales y las del tipo $CO_3H-Na$ Sulphídricas:

En este caso se trata de modelizar el paso siguiente de una de las posibles evoluciones del agua a través del granito. En nuestra zona de estudio se localizan varios manantiales con un marcado carácter  $CO_3H-Na$ . Entre ellos se ha elegido como agua final al manantial de Huerto Bernal (Martín-Loeches, 1995), sito en la ladera sur del macizo de El Berrocal. Una de las características más notables de este manantial, es su apreciable concentración en ion sulfhídrico y en fluoruros. Como agua inicial trabajamos de forma independiente con los manantiales de recarga que han sido estudiados en el caso precedente. Ambos se localizan próximos al punto final. El esquema de evolución más lógico entre los puntos inicial y final implica un sistema cerrado, sin aportes externos de  $CO_2$ . Esto supone igualmente que la fuente de los cloruros no puede ser la concentración por evaporación del agua de recarga; teniendo en cuenta que existe un notable incremento de este parámetro, se debe suministrar al modelo una fuente mineral para el mismo. Existen varios minerales en las rocas ígneas que inclu-

Modelos	1	2
CO <sub>2</sub> (Gas)	0.095	0.095
Plagioclasa	0.93	0.81
Biotita	0.058	
SiO <sub>2</sub>	-0.14	0.0045
In.iónico Ca/Na	-0.30	-0.11
Illita	-0.58	-0.48
In.iónico Mg/Na		-0.15
Factor Evaporación	14.4	

Tabla 1.- Transferencia de masa para las reacciones producidas entre el agua de lluvia y el material alterado superficial en granitos para dar aguas del tipo CO<sub>3</sub>H-Na-Ca. Los valores expresados en mmoles/l, positivo para los reactivos y negativo para los productos o precipitados de la reacción.

Table 1.- Mass balance reactions between rain and the most superficial part of the granite to form CO<sub>3</sub>H-Na-Ca waters. The figures expressed in mmoles/l; positive values are the reactivos and negatives the product.

yen cloruros en su estructura química - apatitos, hornblendas, algunas micas - pero no son frecuentes y poseen una solubilidad muy limitada. Según CIEMAT (1994) entre los minerales secundarios presentes en los rellenos fisurales del plutón de El Berrocal se encuentra la silvita (KCl); su inclusión en los modelos resolvería el problema. Sin embargo, la silvita es una fase más soluble que el ClNa, lo que significa que precipitaría como mineral después de la halita, en un proceso de saturación progresiva. Por esta razón, hemos preferido incluir halita entre las fases posibles como fuente de cloruros.

Básicamente se trabaja con las mismas fuentes y sumideros de elementos que en el apartado anterior; se añaden en este caso las fluoritas como fuente de fluoruros. Como es evidente entre los elementos incluimos al F. Se elimina al intercambio iónico Mg/Na y se incorpora la calcita por ser un mineral muy abundante en los rellenos fisurales del granito (CIEMAT, 1994). Las plagioclasas son forzadas a estar presentes en todos los modelos. En el caso de la simulación que admite como agua de recarga a las aguas del tipo CO<sub>3</sub>H-Na-Ca (caso 2a de la Fig. 1) se obtienen 2 modelos como más proba-

bles. Ambos admiten que el agua inicial pierde calcio por un proceso de precipitación de 0.07 mmoles de calcita y un cambio catiónico en el que el substrato retiene 0.63 mmoles de calcio y libera 1.23 mmoles de sodio. Implican disolución de 0.75 mmoles de plagioclasa, 0.36 mmoles de fluorita y 0.5 mmoles de ClNa y una precipitación de sílice de 0.79 mmoles, congruente con el modelo de especiación. Se diferencian en la cantidad de biotita disuelta y en la arcilla precipitada. Para el modelo más sencillo la reacción sería:

$$\text{Agua Inicial} + 0.75 \text{ Plagan} + 0.38 \text{ biotita} + 0.36 \text{ fluorita} + 0.5 \text{ NaCl} + 0.63 \text{ Na2X} = \text{Agua final} + 0.07 \text{ calcita} + 0.61 \text{ illita} + 0.79 \text{ SiO}_2 + 0.63 \text{ CaX}.$$

En el caso de la simulación que admite como agua de recarga a las aguas del tipo CO<sub>3</sub>H-Ca (caso 2b de la Fig. 1) se obtienen 3 modelos que explican la disminución de calcio del agua inicial aumentando considerablemente el proceso de precipitación de calcita con respecto al caso precedente y el incremento del sodio por una disolución más efectiva de la plagioclasa, ya que el proceso de cambio catiónico es inverso (se libera calcio al agua).

*Transferencia de masa en zonas superficiales con presencia de sulfuros de*

*Hierro:* La presencia de piritas y otros óxidos metálicos influye localmente en determinadas zonas del área de estudio, transfiriendo al agua un carácter sulfatado. Hemos aplicado el programa Netpath para calcular la transferencia de masa entre el agua de lluvia y un manantial sulfatado (caso 4 de la Fig. 1) localizado al sur del dique de cuarzo cuyas mineralizaciones de uranio fueron objeto de explotación en los años 60 en la mina del Berrocal. Entre los elementos en juego no figura el calcio ya que con él, ningún modelo satisfacía las condiciones señaladas. En cuanto a las fases, se introducen las piritas que además son forzadas a entrar en todos los modelos. Lo mismo hacemos con el CO<sub>2</sub> gas ya que simulamos un proceso en sistema abierto y ambiente oxidante. Como única fuente de cloruros se admite al proceso de concentración por evaporación del agua de lluvia. Se obtienen cuatro modelos de los cuales tres suponen una disolución considerable de montmorillonita cálcica, lo que no parece muy lógico teniendo en cuenta los resultados del modelo de especiación. El cuarto modelo es posible; supone la hidrólisis de 0.06 mmoles de biotita y 0.9 mmoles de plagioclasa por la acción hidrolizante de 0.16 mmoles de CO<sub>2</sub> disueltos en el agua con precipitación de illita y sílice. Se puede resumir en la siguiente reacción:

$$\text{Agua inicial} + 0.16 \text{ CO}_2 + 0.079 \text{ piri} + 0.90 \text{ plagan38} + 0.06 \text{ biotita} + 0.33 \text{ CaX} = \text{Agua final} + 0.57 \text{ illita} + 0.28 \text{ SiO}_2 + 0.33 \text{ Na2X}.$$

El modelo implica una disolución de 0.08 mmoles de piri o 9 mgr. El bajo pH del agua final (5.7) es congruente con este proceso. La cantidad de oxígeno necesario para que se produzca esta disolución es del orden de 10 mg/l de O<sub>2</sub>.

El programa calcula un factor de evaporación de 13.8 lo que supone una infiltración del 7.2 % del agua de lluvia, valor próximo al 4% estimado mediante balance de cloruros (Martín-Loeches, 1995) y justificable por la escasa permeabilidad del substrato.

*Aguas salobres:* Otro caso particular lo constituye el grupo de aguas de facies clorurada presente en las rocas ígneas (Martín-Loeches, 1995). Pretendimos simular la transferencia de masa entre una muestra con estas características y un agua de recarga bicarbonatada cálcica sódica. Al tratarse de un sistema cerrado no trabajamos en condiciones de evaporación. Como fuente de los cloruros admitimos la existencia de ClNa en el cuerpo cristalino. Entre las fases se incluye a la

calcita y al  $\text{CO}_2$  gas, esta última, aun a pesar de simularse un sistema cerrado. Todos los modelos resultantes consideran la precipitación de calcita para explicar la baja concentración en bicarbonatos del agua final. Los que no, resuelven liberando  $\text{CO}_2$ . Según los resultados de la especiación mineral, el agua final no se encuentra sobresaturada en calcita. Por otro lado, es improbable el escape de gas  $\text{CO}_2$  en un ambiente cerrado. Ambos razonamientos implican no admitir como válidos ninguno de los modelos obtenidos. Otros fenómenos que implican consumo de bicarbonatos no parecen tampoco factibles en este caso. Las condiciones no son adecuadas para provocar la reducción de este elemento y una disolución de  $\text{CO}_2$ , de producirse, causaría la hidrólisis de las plagioclasas con el consiguiente aumento del pH del agua; sin embargo el valor del pH en el agua final es de 7.3. Como vemos, el principal problema de la simulación, resuelta de forma arbitraria la fuente de los cloruros, lo constituye la no existencia de sumideros claros para los bicarbonatos. Esta circunstancia apoya la

hipótesis según la cual el agua final no se genera por simple evolución de aguas  $\text{CO}_3\text{H-Ca-(Na)}$  propias de zonas superficiales del macizo rocoso. Es más lógico pensar que son la mezcla de dos tipos de aguas, uno de cuyos términos es salobre y muy pobre en carbonatos.

### Conclusiones

En la mayoría de los casos supuestos se obtienen reacciones químicas entre el sustrato granítico y el agua subterránea termodinámicamente posibles. Sólo en el caso de las aguas salobres, los resultados no son satisfactorios ya que suponen la existencia en el sustrato granítico de una fuente de cloruros muy importante (¿inclusiones fluidas?) y no explican la baja concentración en bicarbonatos del agua final. La especiación mineral y los modelos de balance y transferencia de masas se muestran útiles en este tipo de materiales siempre y cuando se posea un mínimo control de las condiciones de flujo del agua y de las mineralizaciones tanto generales como locales.

### Referencias

- CIEMAT (1994). *Informe interno EB-CIEMAT(94)21*.
- Gomez, P., Turrero, M.J., Gimeno, M.J. y Peña, J. (1994). *Informe interno EB-CIEMAT(94)21*.
- Martín-Loeches, M, Sastre, M y Almeida, C. (1995). *Actas del VI Simposio de Hidrogeología. Hidrogeología y Recursos Hidráulicos XX*. pp 133-149. Sevilla.
- Martín-Loeches, M. (1995). *Tesis Doctoral*. UAH.
- Molina, A. (1989). *Tesis Doctoral*. UCM.
- Plummer, E., Jones, F. y Trusdell, A. (1976). *U.S. Geological survey Water-Resources investigation, report 76-13*, 61 pp.
- Plummer, E., Prestemon, C. y Parkhurst, D.L. (1991). *U.S. Geological survey Water-Resources investigation, report 91-4078*.