

ANÁLISIS DE LOS ESTADOS DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO EN EL RESERVORIO DE LAS SURGENCIAS TERMALES DE FITERO (NAVARRA) Y ARNEDILLO (RIOJA)

L.F.Auqué, J.Fernández, J.M.Tena Calvo, J.Mandado, M.J.Gimeno y P.Tolosa (*)

(*) Departamento de Ciencias de la Tierra. Área de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.

RESUMEN

La modelización de distribución de especies en aguas termales a temperaturas superiores a las de surgencia permite el cálculo del producto de actividad de los iones en solución y, de esta manera, estimar los estados de equilibrio del sistema respecto a una serie de minerales así como la temperatura probable en la que se alcanza este estado.

La utilización del programa PHREEQE en la modelización de las surgencias termales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja), asociadas a reservorios con materiales carbonatado-evaporíticos, ha permitido determinar la existencia de un equilibrio en profundidad entre aragonito, dolomita, cuarzo y solución a una temperatura media entre 70 y 80° C en el caso más desfavorable.

La utilización de diagramas de estabilidad para el estudio de los equilibrios de la solución respecto a minerales aluminosilicatados muestra la existencia de un equilibrio entre montmorillonita cálcica, montmorillonita magnésica, caolinita y cuarzo a una temperatura de 70° C.

La concordancia en las temperaturas de base obtenidas por ambas metodologías permite revisar críticamente los resultados deducidos mediante la aplicación de distintas técnicas geotermométricas a estas surgencias.

Palabras clave: Aguas termales, reservorios carbonatado-evaporíticos, modelización geoquímica, geotermómetros.

ABSTRACT

Geochemical modeling of aqueous species distribution in thermal waters, at different temperatures, provides accurate values for the activities of aqueous ions, and then, a measure of proximity of the aqueous solution to equilibrium with several minerals. By plotting I.S. vs T it is possible to determine probable minerals in the equilibrium assemblage and the temperature of equilibrium.

This calculation has been applied to modeling of thermal springs in Fitero (Navarra) and Arnedillo (Rioja) which are related to reservoirs of carbonatic-evaporitic nature (Keuper materials). Models were carried on using PHREEQE program and appear to indicate the existence, at depth, of equilibrium between aragonite, dolomite, quartz and solution at 70-80° C.

Stability field diagrams, used to evaluate the saturation state of these thermal waters with respect aluminosilicates, show the existence of equilibrium between Ca-montmorillonite, Mg-montmorillonite, kaolinite and quartz at 70° C.

Similar results obtained for the temperature at depth by means of both methodologies allow to revise critically the results deduced by the application of different geothermometrical techniques to these springs.

Key words: Thermal waters, carbonatic-evaporitic reservoirs, geochemical modeling, geothermometers.

Auqué, L.F., Fernández, J., Tena Calvo, J.M., Mandado, J., Gimeno, M.J. y Tolosa, P. (1989): Análisis de los estados de equilibrio termodinámico en el reservorio de las surgencias termales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja). *Rev. Soc. Geol. España*, 2: 125-132.

Auqué, L.F., Fernández, J., Tena Calvo, J.M., Mandado, J., Gimeno, M.J. and Tolosa, P. (1989): Analysis of equilibrium conditions in the reservoir of Fitero (Navarra) and Arnedillo (Rioja) thermal springs. *Rev. Soc. Geol. España*, 2: 125-132.

1. INTRODUCCIÓN.

El análisis de los estados de equilibrio en profundidad en sistemas hidrotermales de baja entalpía, y además asociados a reservorios constituídos por materiales de tipo carbonatado-evaporítico, presenta una serie de problemas específicos dentro de la investigación de sistemas geotermales.

Ambos caracteres se dan cita en las zonas de Fitero y Arnedillo, dificultando el estudio de los posibles equilibrios existentes en profundidad y por tanto, la aplicación y adecuación de las técnicas geotermométricas químicas usuales (Fernández *et al.*, 1988).

Los trabajos previos realizados sobre las surgencias termales de Fitero y Arnedillo (Albert Beltrán, 1979; IGME, 1982; Auqué *et al.*, 1988; Fernández *et al.*, 1988) permiten avanzar en su estudio y plantear una caracterización más exacta sobre las condiciones termodinámicas de la interacción roca-fluido en el reservorio, y por tanto de la temperatura de estas aguas en profundidad.

Este planteamiento va a requerir la utilización de un programa de modelización cinética, capaz de corregir el estado fisicoquímico obtenido en las surgencias en función del aumento de temperatura que supone el paso a las condiciones del reservorio. Esta corrección se refleja en las constantes termodinámicas de los equilibrios involucrados, variables en función de la temperatura y, por lo tanto, en la distribución de especies y pH del sistema (Arnorsson *et al.*, 1982; Reed y Spycher, 1984).

La ausencia de datos sobre la proporción de aluminio en las aguas consideradas impide la modelización de los posibles equilibrios establecidos entre aluminosilicatos y solución acuosa según la metodología que acabamos de señalar. Sin embargo, el uso de diagramas de campos de estabilidad de distintos sistemas aluminosilicatados, en los que se supone que la proporción de aluminio se conserva para los distintos minerales considerados, permite evaluar, a distintas temperaturas, el estado de equilibrio de las aguas respecto a esos minerales (ver p.ej. Saxena y Gupta, 1985 y 1987).

2. CARACTERES GENERALES DE LAS MANIFESTACIONES TERMALES.

Los manantiales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja) se localizan en la gran falla NW-SE que separa la Sierra de Cameros de la Depresión del Ebro (fig. 1), aprovechando distintas fracturas salétilas para su surgencia.

Se trata de aguas de carácter clorurado-sódico con contenidos anómalamente elevados en SiO₂, F⁻, Li⁺, Sr⁺⁺ y B. Sus caracteres geoquímicos generales son indicativos de una relación con las litologías carbonatado-evaporíticas del Keuper de la zona, si bien puede deducirse un ambiente específicamente más salino (clorurado) para el caso de Arnedillo (Albert Beltrán, 1979; Auqué *et al.*, 1988).

En el caso de Fitero, los datos isotópicos y geo-

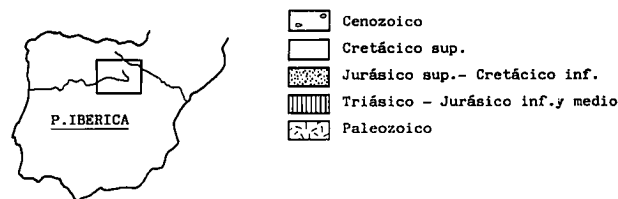
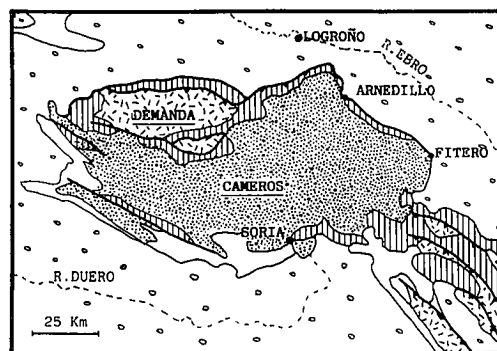


Fig. 1.-Situación geológica de las surgencias de Fitero y Arnedillo.
Fig. 1.-Geological setting of Fitero and Arnedillo thermal springs.

químicos son indicativos de existencia de fenómenos variables de mezcla del fluido termal con aguas más superficiales y frías, aunque en proporciones no muy importantes. En Arnedillo, las distintas surgencias analizadas presentan caracteres composicionales muy similares, y no existen fenómenos de mezcla (Albert Beltrán, 1979; IGME, 1982; Auqué *et al.*, 1988).

La aplicación crítica de las distintas técnicas geotermométricas usuales (Fernández *et al.*, 1988) indica unas temperaturas de base más probables entre 65 y 75° C, y en todo caso, con valores inferiores a los 100° C.

En las condiciones de surgencia, casi todos los equilibrios minerales están desplazados hacia la disolución de los mismos; las aguas se encuentran subsaturadas respecto a calcita, dolomita, aragonito, yeso y anhidrita, y solamente se encuentran sobresaturadas respecto al cuarzo. Los depósitos de precipitados asociados a estas surgencias son debidos a una modificación posterior del quimismo de las aguas y no a sus caracteres composicionales intrínsecos (Auqué *et al.*, 1988).

En la tabla 1 se presentan los resultados de algunos de los análisis químicos realizados para las surgencias estudiadas. Las muestras pertenecen a distintos manantiales de la zona de Arnedillo (Ca-1 tomada en el manantial principal del balneario; Ca-2 en una piscina de acumulación; Ca-3 y Ca-4 en las denominadas "pozaz", manantiales que surgen al nivel del río Cidacos a su paso por el balneario) y Fitero (Ca-5, 6 y 7 tomadas en el manantial del Balneario Bécquer en junio de 1987, septiembre de 1987 y febrero de 1988 respectivamente). Una relación e información más completa puede verse en Auqué *et al.* (1988).

3. MODELIZACION DE LOS ESTADOS DE EQUILIBRIO EN PROFUNDIDAD. VARIACION DE LA TEMPERATURA.

TABLA 1: Análisis químicos de las surgencias termales de Arnedillo (Ca-1 a Ca-4) y Fitero (Ca-5 a Ca-7)*.
 TABLE 1: Chemical analysis of thermal springs in Arnedillo (samples Ca-1 to Ca-4) and Fitero (samples Ca-5 to Ca-7)*

	Ca-1	Ca-2	Ca-3	Ca-4	Ca-5	Ca-6	Ca-7
HCO ₃ ⁻	181.22	182.44	184.27	175.73	178.78	180.00	176.90
Cl ⁻	2931.61	2711.80	2682.37	2830.21	1516.32	1502.14	1595.03
SO ₄ ⁻	1488.89	1368.82	1354.41	1480.21	1296.78	1431.26	1325.59
F ⁻	2.30	2.20	2.00	2.30	0.95	0.90	0.92
Ca ⁺⁺	422.84	416.03	381.56	408.10	428.45	482.96	410.27
Mg ⁺⁺	92.48	85.07	83.85	86.40	111.20	95.76	120.43
Na ⁺	1954.13	1724.23	1908.15	2023.10	877.29	850.60	942.58
K ⁺	21.89	21.89	21.50	21.89	29.32	29.32	35.18
Li ⁺	0.69	0.66	0.69	0.69	0.69	0.69	0.83
Sr ⁺⁺	9.42	8.46	8.59	9.86	10.91	10.91	7.79
B	0.13	0.12	0.12	0.11	0.17	0.096	0.13
SiO ₂	21.78	21.57	19.74	21.29	19.83	18.84	21.23
TEMP (°C)	47.60	43.00	43.50	48.00	48.00	48.00	48.20
pH (campo)	6.60	6.70	6.60	6.60	6.50	6.40	6.40
Cond.**	10823.00	10222.00	10222.00	10651.00	6698.00	6712.90	6709.20

* Las concentraciones están expresadas en mg/l.

** micromhos/cm.

3.1. Consideraciones generales. Supuestos básicos.

La aproximación al estado fisicoquímico del fluido en profundidad a partir de los datos obtenidos en condiciones de surgencia, requiere un replanteamiento de la situación termodinámica de la solución en función de varios parámetros. Las propiedades químicas determinadas en los manantiales serán distintas de las existentes en profundidad debido fundamentalmente a la pérdida de gases, precipitación o disolución mineral y dependencia del equilibrio homogéneo de la temperatura (Reed y Spycher, 1984).

De estas tres posibilidades, si se acepta como supuesto fundamental el básico en la investigación geotermométrica, es decir, que el trayecto de ascenso desde el reservorio hasta la surgencia es lo suficientemente rápido como para evitar una modificación substancial del quimismo por procesos de disolución o precipitación mineral, tenemos que las únicas variables que quedan por considerar son la posible existencia de una fase gaseosa y la variación de la temperatura.

Por otra parte, la evaluación de las posibles temperaturas existentes en el reservorio, tanto en Arnedillo como en Fitero, ha mostrado que no se sobrepasan los 100° C (Fernández *et al.*, 1988), lo cual, unido a los datos isotópicos obtenidos por IGME (1982) confirma la inexistencia de posibles pérdidas adiabáticas de fase vapor durante el ascenso de los fluidos termales.

Por tanto, debemos considerar como razonable el supuesto de que nos encontramos en el caso de fluidos con una historia de ascenso simple, únicamente influenciada por la pérdida de temperatura durante este trayecto. El quimismo de la surgencia puede tomarse como representativo de la composición química del agua

en profundidad, y sólo deberá tomarse en consideración la variación que el cambio de la temperatura supone en la especiación y por lo tanto, en el pH de la solución (Arnorsson *et al.*, 1982; Reed y Spycher, 1984).

Tampoco se debe olvidar que las aguas termales de Fitero presentan fenómenos de mezcla con aguas más superficiales, lo cual va a modificar los resultados esperables en una modelización de este tipo. No obstante, y en función de los resultados, puede ser posible la obtención de ciertas conclusiones tanto acerca de la metodología de estudio como del proceso termal involucrado.

3.2. Método de cálculo: influencia de la temperatura en la especiación de la solución termal.

El supuesto de ausencia de fenómenos de disolución o precipitación mineral durante el ascenso de los fluidos termales, así como la no intervención de cambios en la fase gaseosa durante este trayecto en los casos concretos que nos ocupan, van a simplificar el cálculo de los estados de equilibrio-desequilibrio de la solución respecto de distintos minerales y a diferentes temperaturas.

Básicamente, el método consiste en la determinación de la especiación en el fluido a la temperatura y pH de surgencia, y en pasos sucesivos de aumento de temperatura, calcular la nueva especiación y el cambio de pH producido por la interdependencia entre las constantes de equilibrio de disociación de ácidos y bases débiles y la temperatura (Merino, 1975; Arnorsson *et al.*, 1982; etc.).

La expresión de los resultados obtenidos mediante este planteamiento se hace en función de los índices

de saturación (I.S., logaritmos del cociente entre el producto de actividad iónica de la reacción hidrolítica de un determinado mineral y su constante de equilibrio, a una temperatura determinada). De esta manera se pueden evaluar los I.S. a distintas temperaturas para un conjunto de minerales cuya existencia en la matriz litológica del reservorio es factible. Representando la evolución de estos índices en función de la temperatura puede analizarse el punto de corte de las curvas con un I.S. = 0, es decir, determinar la temperatura de equilibrio de la solución respecto a distintos minerales.

El planteamiento de esta metodología requiere la utilización de programas de ordenador adecuados. Hasta la fecha se han utilizado programas específicos desarrollados a tal efecto (p. ej. Arnorsson *et al.*, 1982; D'Amore *et al.*, 1987) o bien programas de modelización geoquímica más generales, utilizando determinadas capacidades de los mismos (ver p. ej. Reed y Spycher, 1984).

En nuestro caso, para la realización de este cálculo hemos utilizado el programa PHREEQE de Parkhurst *et al.*, (1980), perteneciente al grupo de los conocidos bajo el nombre genérico de "reaction-path models". A este grupo se adscribe el programa SOLVEQ, utilizado por los ya citados Reed y Spycher (1984), y aunque las ecuaciones de gobierno que controlan el cálculo del pH son distintas en ambos programas (el SOLVEQ calcula el pH a partir del planteamiento de ecuaciones de balance de masa para el H₂O mientras que el PHREEQE lo hace mediante una ecuación de balance de cargas), los resultados son similares para un rango de temperaturas de hasta 100° C (Auqué *et al.*, en prep.)

3.3. Aplicación a los casos de Fitero y Arnedillo. Resultados.

El planteamiento de la modelización a los casos concretos de Fitero y Arnedillo está limitado por dos hechos:

- Por un lado, en la modelización no se tendrán en cuenta los sistemas redox.
- Por otro, y tal y como se ha señalado anteriormente, la ausencia de datos analíticos de Al impedirá que el programa calcule los índices de saturación de los aluminosilicatos, perdiendo el valor estadístico que puede inferirse en la utilización de esta metodología (Reed y Spycher, 1984). Sin embargo, sigue siendo válida para la comprobación de los equilibrios en profundidad correspondientes a minerales que sean esperables en el reservorio.

De los estudios previos realizados (Albert Beltrán, 1979; Auqué *et al.*, 1988) se deduce que las aguas termales de ambas localidades están en relación con materiales carbonatado-evaporíticos del Keuper. Por tanto, hemos considerado en la modelización los siguientes minerales: calcita, aragonito, dolomita, yeso, anhidrita, cuarzo, fluorita, celestina y estroncianita, en un rango de temperaturas entre 0 y 100° C. Los resultados

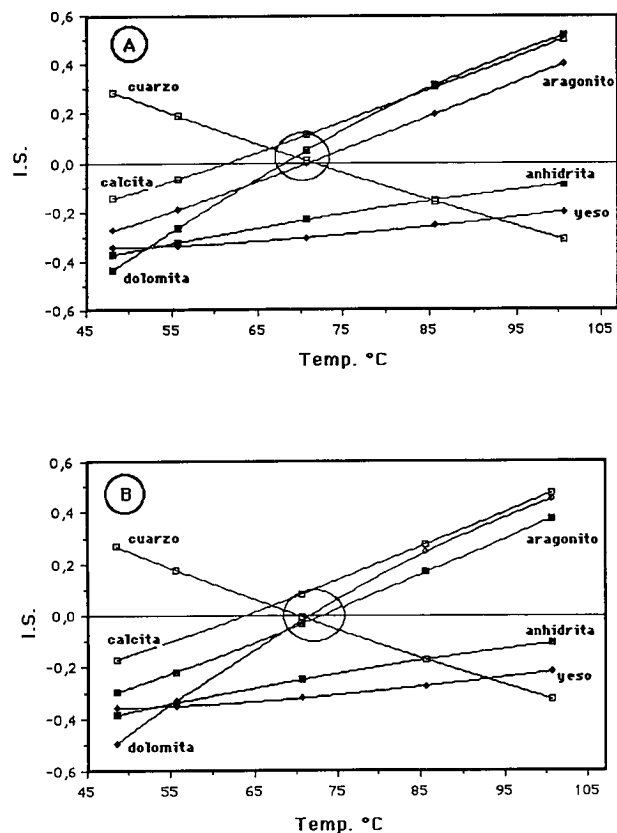


Fig. 2.-Evolución del índice de saturación frente a la temperatura para las aguas termales de Arnedillo. A.- Muestra Ca-1. B.- Muestra Ca-4. (Los símbolos en las curvas corresponden a los valores discretos obtenidos en la modelización).

Fig. 2.-Saturation index vs. temperature plot for Arnedillo thermal springs. A.- Water sample Ca-1. B.- Water sample Ca-4. (Symbols in curves correspond to discrete values obtained in the modelization).

obtenidos para el conjunto de muestras de cada localidad (tabla 1) son similares. Por ello, en las figuras 2 y 3 únicamente se muestran dos ejemplos de cada grupo. No se han representado las curvas correspondientes a fluorita y celestina, puesto que el estado de subsaturación ya existente en condiciones de surgencia (Auqué *et al.*, 1988) aumenta con la temperatura, ni de la estroncianita cuya subsaturación es muy importante incluso a 100° C.

D'Amore *et al.*, (1987) consideran que en la aplicación de esta metodología, el punto de equilibrio determinado para un mineral dado corresponde a una temperatura dentro de un rango de error de I.S. de 0 ± 0.25 , debido a la posible imprecisión de los datos termodinámicos especialmente en relación con especies aluminicas. En nuestro caso, la no intervención de los minerales aluminosilicados en el proceso de modelización, así como el conocimiento más adecuado de los parámetros termodinámicos de los minerales considerados, puede permitirnos reducir este rango de error a 0 ± 0.1 unidades de I.S.

En las figuras 2A y 2B se ha representado la evolución I.S.-T para las muestras consideradas de Arnedillo (Ca-1 y Ca-4, ver tabla 1). En ambos casos se aprecia una situación de equilibrio entre solución acuosa

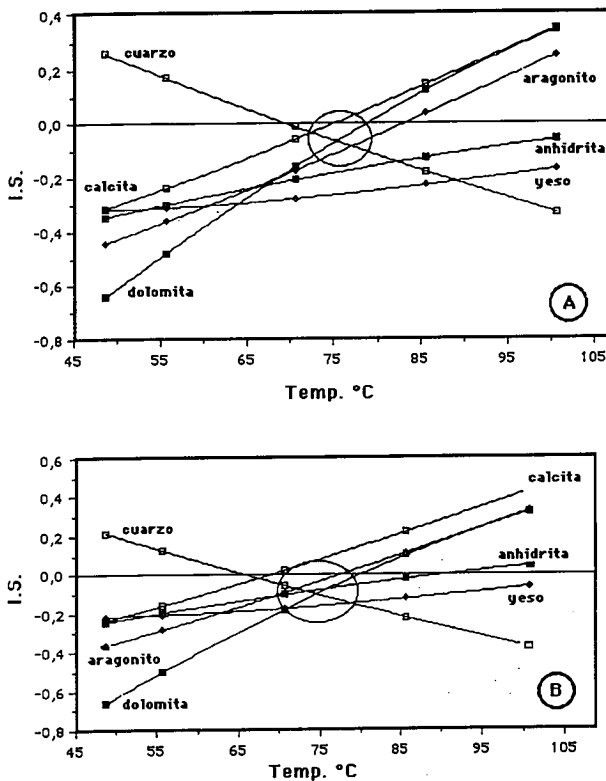


Fig. 3.-Evolución del índice de saturación frente a la temperatura para las aguas termales de Fitero. A.- Muestra Ca-7. B.- Muestra Ca-6.

Fig. 3.-Saturation index vs. temperature plot for Fitero thermal springs. A.- Water sample Ca-7. B.- Water sample Ca-6.

y aragonito-dolomita-cuarzo a una temperatura entre 67 y 72° C.

En las figuras 3A y 3B se ha seguido el mismo esquema con dos muestras del Balneario Bécquer de Fitero (tabla 1, Ca-6 y Ca-7), tomadas en distintas épocas del año (Auqué *et al.*, 1988). Tal y como puede observarse, parece definirse un punto de corte similar al obtenido para las aguas de Arnedillo, constituido por cuarzo-aragonito-dolomita en equilibrio con la solución. Sin embargo existen dos hechos diferenciales: Por un lado, este punto de corte está desplazado hacia el dominio de subsaturación, colocándose al borde del rango de error admitido y, por tanto, el rango de temperaturas definitorias de la situación de equilibrio se amplía a valores comprendidos entre 70 y 80° C; por otro, y tal como puede apreciarse especialmente en la figura 3B, en el caso de Fitero parece poder incluirse en la situación de equilibrio al menos un nuevo mineral, la anhidrita.

Los resultados obtenidos acerca de la temperatura esperable en el reservorio son concordantes con las deducciones realizadas por Fernández *et al.*, (1988), pero siguen manteniéndose algunas incertidumbres, especialmente en lo que se refiere a Fitero.

4. ESTADOS DE EQUILIBRIO SOLUCIÓN-MINERALES ALUMINOSILICATADOS.

La ausencia de datos analíticos sobre el contenido

de Al en las aguas ha impedido el cálculo de los índices de saturación de los minerales aluminosilicatados. Sin embargo, el uso de diagramas de campos de estabilidad en los que se supone que la proporción de aluminio se conserva para los minerales considerados en el sistema, permite evaluar los posibles estados de equilibrio de las aguas respecto a los aluminosilicatos (Fritz, 1981; Saxena y Gupta, 1985 y 1987; Rogers, 1987).

Considerando que en el apartado anterior ha sido deducida la posible existencia de un equilibrio respecto aragonito-dolomita-cuarzo, parece lógico pensar que de los posibles sistemas a considerar $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ y/o $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, sea éste último el que suministre una mejor información.

En todo caso, se han establecido para los tres sistemas los campos de estabilidad de caolinita, montmorillonita sódica, potásica, cálcica y magnésica, feldespato potásico y albita, a temperaturas de 50, 70 y 90 C, y un bar de presión. Para ello se han utilizado los datos termodinámicos de estabilidad mineral de Helgeson (1969).

Los resultados obtenidos considerando los sistemas $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ y $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ en el rango de temperaturas señalado, indican un estado de equilibrio de la solución únicamente con la caolinita. Sin embargo, considerando el tercer sistema en el que se incluyen CaO y MgO, se consigue un mejor ajuste de las condiciones de equilibrio a la temperatura de 70° C. En estas condiciones (fig. 4), tanto las aguas termales de Fitero como las de Arnedillo se encontrarían en equilibrio respecto a caolinita, montmorillonita cálcica y magnésica. Por otro lado, los campos de estabilidad representados en la figura 4 han sido dibujados considerando un valor de $\log a_{H_4SiO_4}$ de -3.4, correspondiente al equilibrio entre solución y cuarzo a esas condiciones de temperatura (70° C) y presión (1 bar).

De todo ello puede deducirse una situación de equilibrio termodinámico entre montmorillonita cálcica-montmorillonita magnésica-caolinita-cuarzo y las soluciones termales de Fitero y Arnedillo a 70° C en el reservorio.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los datos acerca de la temperatura en el reservorio deducidas mediante la aplicación de diagramas de estabilidad son similares (70° C) tanto para las aguas de Fitero como para las de Arnedillo, independientemente de la existencia de fenómenos de mezcla en el primer caso.

Este resultado concuerda con bastante exactitud para el caso de Arnedillo con la temperatura deducida a partir de las curvas I.S.-temperatura (67-72° C) para el equilibrio aragonito-dolomita-cuarzo.

En el caso de las aguas de Fitero, esta metodología proporciona un rango más amplio y menos exacto de temperaturas (70-80° C), desplazando el punto de corte del equilibrio hacia el dominio de subsaturación aunque se mantienen dentro del margen de error ad-

mitido. Según los análisis teóricos y prácticos presentados por Reed y Spycher (1984), estos efectos son provocados por la existencia de fenómenos de mezcla entre un fluido termal con otros más fríos y superficiales, y el hecho de que en nuestro caso no se presentan unos caracteres tan marcados como los aportados por estos autores en sus ejemplos puede achacarse a las bajas proporciones de aguas más frías que intervienen en los fenómenos de mezcla de Fitero (Auqué *et al.*, 1988). Esto puede explicar también el poco desplazamiento del punto de corte de los equilibrios considerados (compárense las figuras 2 A y B con 3 A y B), aunque suponga una mayor incertidumbre en la temperatura.

Como por otra parte la existencia del desplazamiento es indicativa de que el proceso de mezcla no ha tenido tiempo de reequilibrarse con la litología encajante (Reed y Spycher, 1984), puede deducirse que en Fitero este fenómeno tiene un carácter muy superficial.

La posible inclusión en la situación de equilibrio de anhidrita y/o yeso para el caso de Fitero (fig. 3B) no deja de ser un punto muy interesante, pese a las dificultades introducidas en la interpretación de los resultados tanto por la presencia, en este caso, de procesos de mezcla, como por la propia incertidumbre en los datos termodinámicos del sistema yeso-anhidrita (Hardie, 1967).

Independientemente de lo anterior, y dado que la situación de equilibrio deducida es muy similar en ambos casos (Fitero y Arnedillo), lo que parece evidente a partir de la comparación de las figuras 2 A y B con las 3 A y B, es la posible influencia que tiene la proporción de Cl⁻ en la forma de las curvas I.S.-T para anhidrita y yeso. De esta manera las aguas de Fitero, de carácter menos clorurado que las de Arnedillo, presentan la posibilidad de considerar dentro de las condiciones de equilibrio yeso y/o anhidrita.

Podemos concluir por tanto que, en profundidad, los sistemas geotermales de Fitero y Arnedillo presentan una situación de equilibrio entre solución y los minerales aragonito, dolomita, cuarzo, caolinita, montmorillonita cálcica y montmorillonita magnésica, a una temperatura de 70° C, sin que por el momento podamos decidir sobre la saturación en yeso y/o anhidrita.

La comparación de estos resultados con los obtenidos por Fernández *et al.*, (1988) permite afianzar algunas de las deducciones ya indicadas por estos autores en cuanto a la aplicabilidad de las técnicas geotermométricas usuales a sistemas de baja entalpía y relacionados con materiales carbonatado-evaporíticos en el reservorio.

Tal y como se señalaba en el trabajo citado, el geotermómetro Na-K, en sus distintos calibrados, resulta inaplicable ya que falla su supuesto teórico fundamental de existencia de un equilibrio entre feldespatos y solución. Similar consideración puede hacerse para el geotermómetro Na-K-Ca (Fournier y Truesdell, 1973) y Na-K-Ca-Mg (Fournier y Potter, 1979). Los aparentes buenos resultados de algunos de estos geotermómetros (por ej. el Na-K-Ca-Mg proporciona para el caso de Arnedillo una temperatura entre 73 y 76.5° C) sólo pueden explicarse debido a que sus calibrados han sido reali-

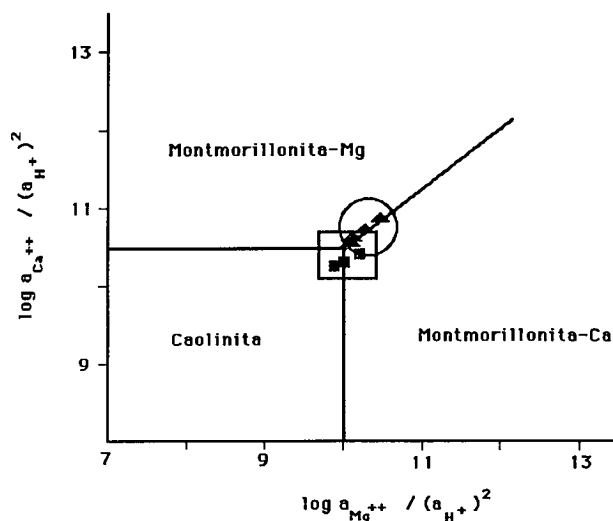


Fig. 4.-Diagrama de campos de estabilidad para el sistema CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O a 70° C, 1 bar, aH₂O=1 and log aH₄SiO₄ = -3.4. Cuadrados: Ejemplos de Fitero. Triángulos: Ejemplos de Arnedillo.

Fig. 4.-Activity-activity diagram for CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system at 70° C, 1 bar, aH₂O = 1 and log aH₄SiO₄ = -3.4. Squares: Water samples of Fitero. Triangles: Water samples of Arnedillo.

zados de una manera empírica, a partir de aguas de gran variedad de ambientes geológicos, y en cuya composición química no se representan únicamente equilibrios entre feldespatos y solución (Pope *et al.*, 1987). En nuestro caso, tal y como se ha señalado, las aguas están en equilibrio respecto a montmorillonita cálcica, montmorillonita magnésica y caolinita.

Equilibrios como el que acabamos de señalar en relación con minerales de la arcilla, pueden asimismo explicar los buenos resultados obtenidos con los geotermómetros Na-Li (Fouillac y Michard, 1981) y K-Mg (Giggenbach *et al.*, 1983). Se trata de geotermómetros empíricos, cuyo posible éxito en el ajuste pasa por considerar reacciones de intercambio catiónico con arcillas.

Los calibrados más usuales del geotermómetro sílice-cuarzo (Fournier y Truesdell, 1970; Fournier, 1977) van a proporcionar buenos resultados (67° C en Arnedillo y 66° C en Fitero) como parece esperable en un sistema en equilibrio con cuarzo en profundidad.

De los geotermómetros planteados específicamente para sistemas geotermales asociados a reservorios con materiales carbonatado-evaporíticos (Marini *et al.*, 1986), la situación de equilibrio establecida para las aguas que nos ocupan confirma la invalidez del calibrado anhidrita-fluorita (Fernández *et al.*, 1988). El geotermómetro calcita-dolomita, muy sensible a los procesos de mezcla de aguas, proporciona para el caso de Arnedillo temperaturas de base de 72 a 79° C, bastante próximas a las deducidas en este estudio. Sin embargo, el principio teórico de equilibrio entre calcita y dolomita no parece adecuarse exactamente al establecido entre aragonito y dolomita en el apartado 3.3. de este trabajo, pudiendo existir una disarmonía, semejante a la señalada para los geotermómetros Na-K o Na-K-Ca,

entre el principio teórico y las aguas utilizadas en el calibrado de los mismos.

6. CONCLUSIONES

La aplicación de programas de modelización cinética para el cálculo de las condiciones fisicoquímicas y termodinámicas del fluido termal en profundidad resulta de gran utilidad, aun cuando haya limitaciones en el número de parámetros analíticos considerados.

La ausencia de fenómenos relacionados con fase vapor en los casos de Fitero y Arnedillo ha simplificado los cálculos, pudiéndose modelizar el sistema a partir de los datos de las surgencias, considerando la solución como sistema homogéneo.

El estudio de las curvas I.S.-T indica condiciones de equilibrio entre aragonito, dolomita, cuarzo y solución a temperaturas entre 67 y 72° C para el caso de Arnedillo. Los procesos de mezcla existentes en Fitero amplían la incertidumbre de los resultados obtenidos mediante esta metodología (70-80° C), aunque se mantiene dentro de los rangos de error admitidos para el cálculo de I.S.

La aplicación del cálculo de diagramas de estabilidad para el estudio de los equilibrios de la solución respecto a minerales aluminosilicatados a distintas tem-

peraturas, ha señalado la existencia de un posible equilibrio entre las aguas termales y montmorillonita cálcica, montmorillonita magnésica, caolinita y cuarzo a 70° C.

Esta temperatura está de acuerdo con la deducida por Fernández *et al.*, (1988) mediante la aplicación crítica de las técnicas geotermométricas usuales. Por otro lado, este estudio confirma la inadecuación de la aplicación de ciertos geotermómetros (Na-K, Na-K-Ca, anhidrita-fluorita, etc.) al caso de Fitero y Arnedillo, debido a la inexistencia de los equilibrios adecuados en profundidad.

AGRADECIMIENTOS.

Queremos expresar nuestro agradecimiento a los doctores J.W. Ball y D.L. Parkhurst del U.S. Geological Survey por su ayuda y sugerencias en la utilización del programa de modelización PHREEQE, así como a las direcciones de los balnearios de Fitero y Arnedillo por las facilidades concedidas durante la etapa de muestreo. Este trabajo ha sido financiado parcialmente mediante una ayuda del convenio CAZAR-Universidad de Zaragoza de 1988. L.F. Auqué realizó este trabajo como becario del CONAI (Diputación General de Aragón).

BIBLIOGRAFIA.

- Albert Beltrán, J.F. (1979): Estudio geotérmico preliminar de Navarra. *II Simposio Nacional de Hidrogeología. Hidrogeología y Recursos Hidráulicos IV, sección quinta: Técnicas Especiales*, 511-531. Pamplona, 22-26 de Octubre de 1979.
- Arnorsson, S., Sigurdsson, S. y Svavarsson, H. (1982): The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0 to 370° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1513-1532.
- Auqué, L.F., Fernández, J. y Tena Calvo, J.M. (1988): Las aguas termales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja). I. Relación con la litología y análisis geoquímico de los estados de equilibrio-desequilibrio en las surgencias. *Estudios Geol.*, 44: 285-292.
- D'Amore, F., Fancelli, R. y Caboi, R. (1987): Observations of the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia. *Geothermics*, 16: 271-282.
- Fernández, J., Auqué, L.F., Sánchez Cela, V.S. y Guaras, B. (1988): Las aguas termales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja). II. Análisis comparativo de la aplicación de técnicas geotermométricas químicas a aguas relacionadas con reservorios carbonatado-evaporíticos. *Estudios Geol.*, 44: en prensa.
- Fouillac, C. y Michard, G. (1981): Sodium/Lithium Ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, 10: 55-70.
- Fournier, R.O. (1977): Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5: 41-50.
- Fournier, R.O. y Potter II, R.W. (1979): Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1543-1550.
- Fournier, R.O. y Truesdell, A.H. (1970): Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot springs waters of Yellowstone National Park (Wyoming, USA). *Geothermics (Spec. Issue 2)*, 2: 529-535.
- Fournier, R.O. y Truesdell, A.H. (1973): An empirical Na-Ca-K geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1255-1275.
- Fritz, B. (1981): *Etude thermodynamique et modelisation des reactions hydrothermales et diagénétiques*. Sciences Géologiques, mem. 65, 197 pp. CNRS.
- Giggenbach, W.F., Gonfiantini, R., Jangi, B.L. y Truesdell, A.H. (1983): Isotopic and chemical composition of Partoati Valley geothermal discharges, NW Himalaya, India. *Geothermics*, 12: 199-222.
- Hardie, L.A. (1967): The gypsum-anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure. *Amer. Mineral.*, 52: 171-200.
- Helgeson, H.C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. Jour. Sci.*, 267: 729-804.
- I.G.M.E. (1982): *Estudio de las manifestaciones termales de Extremadura-Salamanca-Aragón-Rioja, orientadas a su posible explotación como recursos geotérmicos*. Memoria, tomo II. No publicado.
- Marini, L., Chiodini, G. y Cioni, R. (1986): New geothermometers for carbonate-evaporite geothermal reservoirs. *Geothermics*, 15: 77-86.
- Merino, E. (1975): Diagenesis in Tertiary sandstones from Kettleman North Dome, California. II. Interstitial solutions: distribution of aqueous species at 100° C and chemical relation to diagenetic mineralogy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 1629-1645.
- Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. y Plummer, L.N. (1980):

- PHREEQE. A computer program for geochemical calculations. *U.S. Geological Survey Water Resources Investigations*, 80-96, 157 p.
- Pope, L.A., Hajash, A. y Popp, R.K. (1987): An empirical investigation of the quartz, Na-K, Na-K-Ca geothermometers and the effects of fluid composition. *Jour. Volcanol. Geother Res.*, 31: 151-161.
- Reed, M. y Spycher, N. (1984): Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1479-1492.
- Rogers, R.J. (1987): Geochemical evolution of groundwater in stratified-drift and arkose bedrock aquifers in North Central Connecticut. *Water Resour. Res.*, 23: 1531-1545.
- Saxena, V.K. y Gupta, M.L. (1985): Aquifer chemistry of thermal waters of the Godavari Valley, India. *Jour. Volcanol. Geother. Res.*, 25: 181-191.
- Saxena, V.K. y Gupta, M.L. (1987): Evaluation of reservoirs temperatures and local utilization of geothermal waters of the Konkan coast, India. *Jour. Volcanol. Geother. Res.*, 33: 337-342.

Recibido 23 de diciembre 1988
Aceptado 6 de marzo de 1989