

# Hidroquímica de las aguas sulfurosas de La Rioja

## Hydrochemistry of sulphide-bearing waters in La Rioja

P. Coloma (\*), A. Muñoz Jiménez (\*\*)

(\*) Area de Geodinámica, Departamento de Ciencias de La Tierra, Universidad de Zaragoza, 50009 ZARAGOZA

(\*\*) Area de Estratigrafía, Departamento de Ciencias de La Tierra, Universidad de Zaragoza, 50009 ZARAGOZA

### ABSTRACT

In this work are studied the hydrochemical characteristics of the sulphide-bearing waters originating from springs and boreholes in La Rioja. These water points are located mainly in the Weald facies materials, especially in the Oncala Group limestones, also in the limestone facies of the Urbión and Enciso Groups. These waters have their origin in groundwater flows through the Weald facies, that are behaved as a means of low-mean permeability. Sulphide-bearing waters belongs to calcium-sulphate and high salinity facies; the pH is basic, Eh slightly reducing, contents in  $H_2S$  and  $HS^-$  among 3 and 14 mg/l. Sulphate-reduction with presence of organic matter seems to be the most common origin of the  $H_2S$  and  $HS^-$  dissolved.

**Key words:** sulphide-bearing waters, hydrogeology, hydrochemistry, sulphate-reduction processes

Geogaceta, 24 (1998), 87-90

ISSN: 0213683X

### Introducción

Las denominadas «aguas sulfurosas» se caracterizan por su contenido relativamente alto de iones sulfhídrico que las dotan de propiedades medicinales. Antaño eran utilizadas para fines terapéuticos, principalmente para infecciones cutáneas y trastornos intestinales; aún hoy en día se utilizan con este fin en algunos balnearios.

Las surgencias de aguas sulfurosas o «podridas» son frecuentes en diferentes afloramientos de la facies Weald, tanto en la zona soriana, donde han sido estudiadas por Yélamos y Sanz Pérez (1994), como en La Rioja, ya señaladas por Aranzazu (1887) y estudiadas por Sanz Asensio *et al.* (1992), Coloma (1995, 97) y Coloma *et al.* (1995). Varias de estas surgencias han sido tradicionalmente utilizadas como aguas minero-medicinales para el tratamiento de enfermedades de la piel. Hoy en día están prácticamente en desuso.

En el presente trabajo se caracterizan las surgencias de aguas sulfurosas desde el punto de vista hidrogeológico y, especialmente, desde el punto de vista hidrogeoquímico. Hemos podido inventariar 11 puntos de aguas sulfurosas; se trata de los manantiales y sondeos cuyos datos aparecen en la tabla I, siete de ellos corresponden a manantiales y el resto a sondeos.

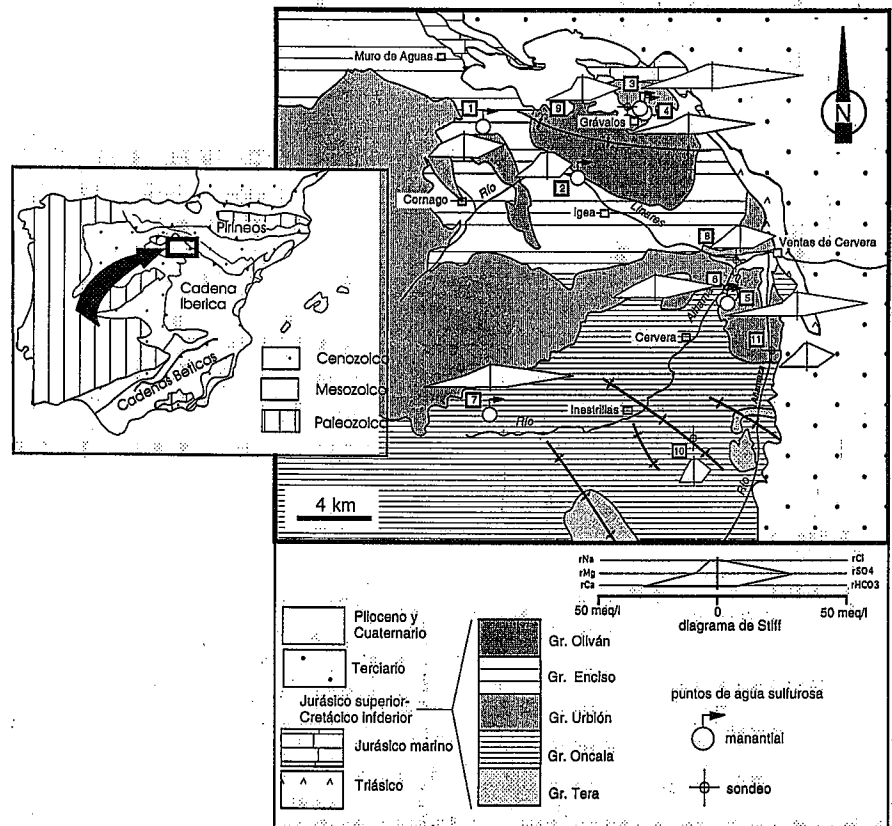


Fig. 1- Situación geológica de los puntos de agua sulfurosa y diagramas de Stiff. 1: La Pazana, 2: Fuente Podrida de Igea, 3: Fonsorda, 4: balneario de Grávalos, 5: balneario de La Albotea, 6: Fuente La Corta, 7: Fuente Podrida Navajún, 8: sondeo La Rate (Cervera), 9: sondeo de Grávalos, 10: sondeo barranco del Tajo-LR2 (Aguilar), 11: sondeo LR15 (Cabretón).

Fig. 1- Geological setting of the sulphide-bearing waters and Stiff diagrams. 1: La Pazana, 2: Fuente Podrida de Igea, 3: Fonsorda, 4: balneario de Grávalos, 5: balneario de La Albotea, 6: Fuente La Corta, 7: Fuente Podrida Navajún, 8: sondeo La Rate (Cervera), 9: sondeo de Grávalos, 10: sondeo barranco del Tajo-LR2 (Aguilar), 11: sondeo LR15 (Cabretón).

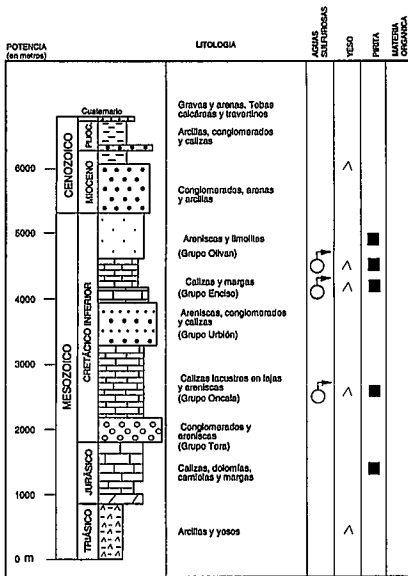


Fig. 2- Columna litológica mostrando la ubicación estratigráfica de las aguas sulfurosas

Fig. 2- Litológic column showing the location of sulphide-bearing waters

**Ubicación geológica de las aguas sulfurosas**

La Cuenca de Los Cameros está formada por una potente serie sedimentaria en facies fluviolacustres del Jurásico superior y Cretácico inferior (facies Pubeck-Weald o Weald, Figs. 1 y 2); tiene una estructura de sinclinal laxo, con sus mayores deformaciones en el borde NE, allí donde los materiales del Mesozoico se ponen en contacto con los materiales terciarios de la Cuenca del Ebro a través de un gran frente de cabalgamiento, de varias decenas de kilómetros de longitud, que se extiende desde Torrecilla en Cameros hasta Baños de Fitero. El máximo espesor vertical reconocido en los perfiles sísmicos realizados es del orden de 5.000 metros en sección verti-

cal (Guiraud y Seguret, 1984; Casas, 1993; Mas *et al.*, 1993), y de unos 9.000 metros si se miden en el sentido de desplazamiento del depocentro (Alonso y Mas, 1993 y Mas *et al.*, 1993).

Tischer (1966) divide el relleno sedimentario en cinco unidades, con rango de grupo, alternativamente detríticas y carbonatadas; son de base a techo el Grupo Tera, Grupo Oncala, Grupo Urbión, Grupo Enciso (de caracter mixto detrítico-carbonatado) y Grupo Oliván; todos ellos presentan un claro carácter continental, excepto algunos tramos muy concretos. Estas han sido las unidades reflejadas en la cartografía (Figs. 1 y 2).

Los manantiales y sondeos con aguas sulfurosas se encuentran en facies carbonatadas de los grupos Oncala, Urbión y Enciso (Figs. 1 y 2).

**Hidrogeología de las surgencias**

Las facies Weald forman un conjunto de litologías muy diversas, potencias muy variables, con numerosos y rápidos cambios de facies, que globalmente forman un conjunto hidrogeológico de permeabilidad media-baja (acuitardo), que en sus fisuras y poros presenta una importante capacidad de almacenamiento de agua debido a su gran espesor. La presencia de abundantes manantiales, siempre de pequeño caudal, localizados en el fondo de los barrancos y de valles y a cualquier cota, es indicativo de esa permeabilidad media-baja, y justifica la presencia de una superficie freática siempre muy próxima a la del terreno. Los ensayos de bombeo hasta ahora realizados indican unas transmisividades que, salvo contadas excepciones, en los grupos detríticos no superan los 40 m<sup>2</sup>/día con caudales de explotación máximos del orden de 2-3 l/s, mientras que en los carbonatados, especialmente en el Grupo Oncala, se llegan a alcanzar hasta 100 m<sup>2</sup>/día, con caudales

de explotación de más de 10 l/s.

Las descargas de este acuitardo vienen condicionadas esencialmente por factores topográficos, en el sentido de que casi siempre se trata de manantiales ubicados en los fondos de los valles. En otras ocasiones hay un cierto control estructural a través de fracturas, que condicionan la presencia de flujos activos. En cualquier caso, se trata de un conjunto de numerosas descargas, pequeñas y de caudal fluctuante, muy influenciadas por el régimen de precipitaciones, asociadas a sistemas de circulación poco profundos. La abundancia de estos manantiales, su - en general- bajo y fluctuante caudal y su disposición topográfica nos indican la baja permeabilidad de estos materiales; pese a todo hay algunos manantiales que presentan caudales medios relevantes. Se trata en este caso de descargas ubicadas en las zonas de cabecera, coincidentes con zonas de mayor precipitación, o bien manantiales que surgen en los tramos más altos de la base de los Grupos Tera y Oncala, con desarrollo de karstificación debido a fenómenos de fracturación y disolución. Parte de las salidas del agua infiltrada en las facies Weald se transfiere subterráneamente a los materiales carbonatados del Jurásico marino, que es el acuífero regional de todo el Macizo de Cameros (Coloma, 1995, 1997), actuando a modo de colector de los flujos de agua profundos y de largo recorrido.

En el acuitardo los gradientes piezométricos oscilan entre el 25% y el 4% y vienen condicionados esencialmente por el gradiente topográfico, lo que implica que los menores gradientes se den en la cuenca del Alhama, donde el relieve es más suave. Allí donde la permeabilidad es algo más elevada, las surgencias tienden a situarse en el fondo de los valles, tal como ocurre en la cuenca del Alhama, en donde las calizas del Grupo Oncala permiten la organización del flujo en descargas puntuales de cierta rele-

manantiales																																						
Nombre	caudal l/s	cota masnm	Tº C	Conduc µS/cm	Eh campo	pH campo	H2S mg/l	CO3H- meq/l	SO4= meq/l	Cl- meq/l	Ca++ meq/l	Mg++ meq/l	Na+ meq/l	K+ meq/l	Dur. ºF	TAC CO3Ca	NO3- mg/l	SiO2 mg/l	Error %	% CO3H SO4+ Cl-	% Ca++ Mg++ Na+ K+	mg/l CO3H-	mg/l SO4=	mg/l Cl-	mg/l Ca++	mg/l Mg++	mg/l Na+	mg/l K+	TDS mg/l	SAR	lcb	chcco	Mg/Ca	SO4/Cl				
La Pozzana	0,2	780	12,7	1427	-0,1	7,3	14,00	4,84	14,44	0,70	11,84	0,54	0,41	0,03	102	242	3,5	13,1	3,5	24	72	4	57	41	2	295,2	693,1	27,0	236,8	103,3	9,4	1,2	1363	0,13	-15,12	0,16	0,72	19,00
Fia. podrida Igea	0,1	602	11,5	1223	-0,3	7,7	0,00	4,72	10,22	2,56	11,46	3,04	1,34	0,03	77	238	0,8	7,6	-4,3	27	58	15	68	23	6	287,9	490,6	90,9	229,2	47,7	30,8	1,2	1187	0,48	-4,00	0,54	0,34	3,99
Ponsorda	0,2	723	13,6	2785	-0,2	8,6	0,00	3,80	32,60	0,56	25,70	10,58	1,00	0,05	180	180	1,0	25,7	1,5	10	89	2	69	28	3	219,6	1664,8	10,9	514,0	128,0	23,0	2,0	2488	0,23	-46,68	0,18	0,41	58,21
Bain. Grávalos	0,2	720	13,6	2530	-0,3	7,8	7,90	4,58	28,74	0,92	26,00	0,00	0,84	0,05	176	228	0,0	29,2	4,8	13	84	3	72	25	2	278,2	1370,5	32,7	520,0	108,0	19,3	2,0	2370	0,20	-28,17	0,20	0,35	31,24
Bain. Albotasa	0,0	485	14,7	2165	-0,2	8,0	12,00	4,44	25,01	0,88	25,12	5,48	0,70	0,05	154	222	0,0	12,0	3,3	15	82	3	90	17	2	270,8	1200,5	31,2	502,4	68,3	16,1	2,0	2101	0,18	-28,34	0,20	0,22	28,42
Fia. La Corta	0,3	485	12,7	1899	-0,1	7,9	11,00	4,94	21,15	1,04	19,24	8,88	0,80	0,09	128	247	8,4	15,6	-4,2	18	78	4	62	34	4	301,3	1015,2	36,9	324,8	107,4	20,7	3,6	1832	0,25	-15,48	0,21	0,55	20,34
Podrida Navajón	4,0	780	13,5	2345	-0,2	8,2	5,00	4,12	28,50	0,80	24,00	9,40	0,93	0,03	188	206	0,8	18,1	2,7	12	85	2	70	27	3	251,3	1366,0	28,4	480,0	113,7	21,4	1,2	2281	0,23	-30,16	0,19	0,39	35,93

sondeos																																						
Nombre	caudal l/s	cota masnm	Tº C	Conduc µS/cm	Eh campo	pH campo	H2S mg/l	CO3H- meq/l	SO4= meq/l	Cl- meq/l	Ca++ meq/l	Mg++ meq/l	Na+ meq/l	K+ meq/l	Dur. ºF	TAC CO3Ca	NO3- mg/l	SiO2 mg/l	Error %	% CO3H SO4+ Cl-	% Ca++ Mg++ Na+ K+	mg/l CO3H-	mg/l SO4=	mg/l Cl-	mg/l Ca++	mg/l Mg++	mg/l Na+	mg/l K+	TDS mg/l	SAR	lcb	chcco	Mg/Ca	SO4/Cl				
sondeo La Riala	10,0	470	12,3	1900	-0,1	7,4	5,00	4,82	14,85	2,72	12,25	3,21	1,39	0,03	77	231	10,0	13,0	-27,0	21	67	12	73	19	8	281,8	712,8	96,8	245,0	39,8	32,0	1,2	1451	0,50	-4,01	0,59	0,26	5,46
S. nº 1 SGOP	1,0	780	13,4	1319	-0,2	7,7	5,00	4,99	12,20	1,00	11,20	7,20	1,56	0,05	92	250	23,1	7,0	7,5	27	67	5	56	36	8	304,4	685,6	35,5	224,0	87,1	35,9	2,0	1305	0,51	-11,78	0,20	0,64	12,20
Bca. del Tojo	18,0	890	13,3	1055	-0,1	7,5	3,00	4,98	2,79	1,18	5,00	4,00	0,80	0,02	45	240	6,4	5,3	8,1	56	31	13	51	41	6	303,8	133,9	41,9	100,0	48,4	18,4	0,8	659	0,38	-3,92	0,24	0,80	2,38
INYDALRIS	8,0	592	12,9	1204	-0,2	7,4	3,00	4,44	9,59	0,28	9,75	4,13	0,34	0,02	31	222	0,0	8,0	-0,4	31	67	2	85	29	3	270,8	460,3	9,9	195,0	50,0	7,8	1,2	1003	0,13	-35,04	0,08	0,42	34,25

Tabla I.- Características hidrogeológicas y parámetros fisicoquímicos fundamentales de las aguas sulfurosas de La Rioja

Table I.- Main parameters of sulphide-bearing waters

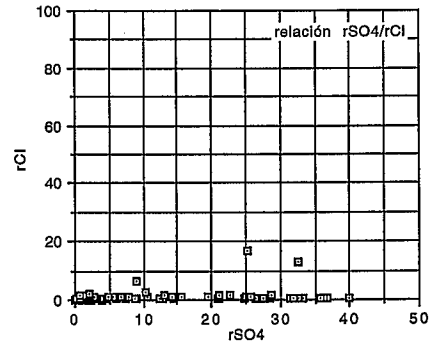
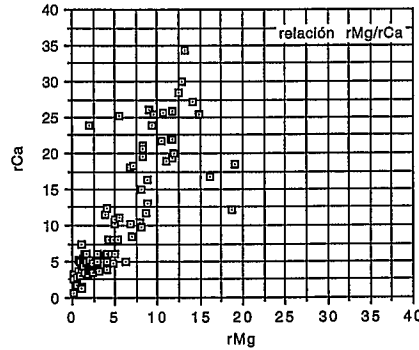
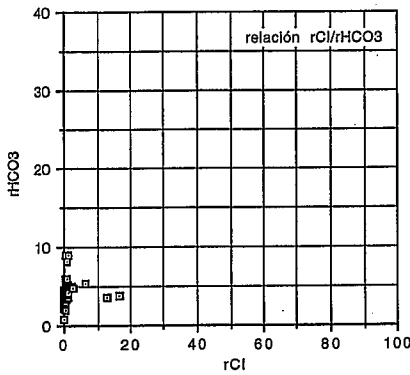


Fig. 3- relaciones  $rSO_4/rCl$ ,  $rCl/rHCO_3$  y  $rMg/rCa$  de las aguas del Weald

Fig. 3- Ionic ratios  $rSO_4/rCl$ ,  $rCl/rHCO_3$  and  $rMg/rCa$

vancia. A excepción de tramos muy concretos, hay que destacar el carácter efluente de toda la red hidrográfica del Weald.

Las aguas sulfurosas se asocian fundamentalmente a las calizas del Grupo Oncala, concretamente a la Aloformación Valdeprado (facies calcáreas-evaporíticas), son los manantiales de Fonsorda, balneario de Grávalos, balneario de la Albotea, fuente la Corta, fuente podrida de Navajún y los sondeos de Grávalos y Aguilar, en las facies calcáreas del Grupo Urbión (Fm. Calizas de Cabretón) se encuentran los sondeos de Cabretón y La Rate-Cervera, por último en las facies mixtas calizas-margas del Grupo Enciso se ubican los manantiales de La Pazana y la Fuente Podrida de Igea. Se asocian por tanto a litologías calcáreas caracterizadas por la presencia de mayores o menores cantidades de yeso, piritita y materia orgánica (más abundante en el Grupo Urbión), características que van a definir la composición química de las aguas.

**Interpretación hidrogeoquímica**

El conjunto de propiedades químicas y fisicoquímicas de un agua está en relación directa con las características de la zona no saturada, con la litología de las formaciones por las que ha circulado, con el esquema de flujo seguido (local, regional), con la profundidad alcanzada y con el tiempo de permanencia en la zona saturada. A la hora de interpretar la historia hidrogeológica de un agua es condición necesaria considerar de forma adecuada el conjunto de circunstancias que afectan o intervienen a lo largo de esa evolución. En este sentido la interpretación de las características fisicoquímicas del agua debe ir precedida de un conocimiento o unas hipótesis previas de orden geológico, hidrogeológico, hidrodinámico, etc. que son las que hemos fijado anteriormente. Fuera de este contexto la interpre-

tación de los análisis químicos no ofrece muchas posibilidades.

En toda la superficie de afloramiento de las facies Weald, tiene lugar el desarrollo de infinidad de puntos de descarga, en general poco relevantes y de composiciones químicas muy diversas que están en relación con la variedad de materiales atravesados, de los esquemas de flujo desarrollados y de la canalización de los flujos a través de esos niveles acuíferos; no obstante las hidroquímicas dominantes, aunque dispersas, corresponden a un rango situado entre bicarbonatadas y/o sulfatadas, en lo que respecta a los aniones y cálcicas en lo que respecta a los cationes, con un porcentaje de  $Mg^{2+}$  más o menos relevante. Dicho esto se pueden distinguir dos grupos o familias de aguas: las aguas bicarbonatadas-cálcicas por un lado, y las sulfatadas-cálcicas por otro. Existen también facies mixtas, tal como muestran los diagramas de Piper-Hill-Langelier (Fig. 3) y Stiff (Fig. 1).

Las relaciones iónicas fundamentales son muy variables, así en lo que respecta a la  $rSO_4/rCl$  ésta puede oscilar entre 2 y 100. La relación  $rCl/rHCO_3$  se sitúa entre 0,05 y 0,3, y la correspondiente a  $rMg/rCa$  es, en general, menor de 0,7 con algunas excepciones. Así se caracterizan dos tipos de aguas:

*Aguas bicarbonatadas cálcicas:* se trata de un conjunto de aguas de baja a media mineralización (residuo seco entre 150 y 500 mg/l) cuyos iones dominantes son:  $HCO_3^-$  (50-300 mg/l) y  $Ca^{2+}$  (40-140 mg/l). El  $SO_4^{2-}$  presenta en general valores inferiores a 200 mg/l. Son composiciones especialmente frecuentes en las aguas de las zonas de cabecera. Pueden ser caracterizadas como aguas poco influenciadas por la litología por la que circulan. La relación  $rSO_4/rCl$  se mantiene entre 1 y 10, y la  $rMg/rCa$  entre 0,1 y 0,6 (Figura 4).

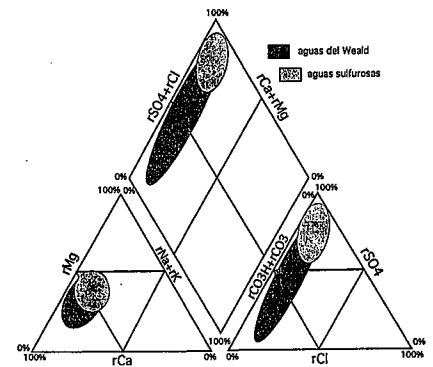


Fig. 4- Diagrama de Piper-Hill-Langelier de las aguas del Weald

Fig. 4- Piper-Hill-Langelier diagram

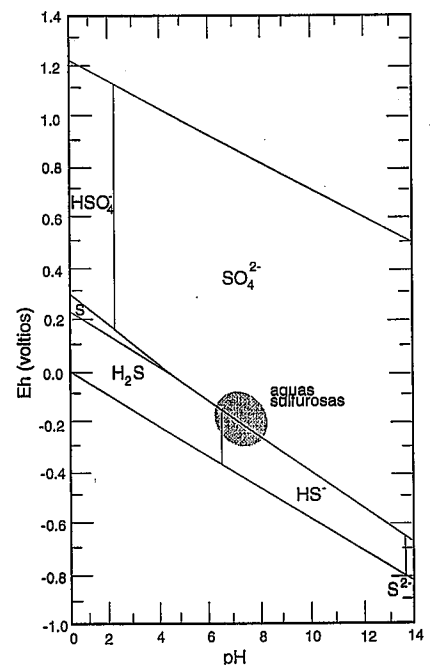


Fig. 5- Diagrama de estabilidad pH-Eh de las especies diueltas del S en las aguas naturales

Fig. 5.-pH-Eh stability diagram of the S in the natural waters

*Aguas sulfatadas cálcicas:* son aguas de media-alta mineralización (residuo seco entre 300 y más de 2.500 mg/l) con contenidos en  $\text{SO}_4^{2-}$  entre 400 y 1.500 mg/l. Los contenidos en  $\text{Ca}^{2+}$  llegan a superar los 700 mg/l. La relación  $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$  varía entre 10 y 60, estando los valores más frecuentes comprendidos entre 15 y 30, lo que viene a indicar la importancia del contenido en  $r\text{SO}_4$  de estas aguas. Los niveles yesíferos presentes en los tramos descritos de las facies Weald son los responsables del carácter sulfatado cálcico de estas aguas, que a veces va asociado a importantes contenidos en  $\text{Mg}^{2+}$ , hasta el punto de elevar la relación  $r\text{Mg}/r\text{Ca}$  a valores superiores a 1, circunstancia asociada a flujos que atraviesan las litologías dolomíticas del Grupo Oncala (Figs. 1 y 3).

La hidroquímica de las aguas del Weald sugiere la existencia de flujos locales de escasa entidad que darían lugar a aguas bicarbonatadas-cálcicas de baja mineralización. Los flujos de mayor entidad originarían las aguas sulfatadas-cálcicas de elevada mineralización situadas en el fondo de los cauces y barrancos más incisivos, tal como muestra el aumento progresivo que se observa en las relaciones  $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$  y  $r\text{Cl}/r\text{HCO}_3$  (Fig. 3), aunque la marca litológica es en gran medida responsable de esta composición.

Las aguas sulfurosas corresponden en su mayoría al grupo de aguas sulfatadas-cálcicas ya descritas, si bien las relacionadas con las Calizas de Cabretón presentan un carácter menos sulfatado cálcico. En general se trata de aguas sulfatadas-cálcicas de elevada mineralización, que se traduce en residuos secos muy superiores a los 1.000 mg/l, e incluso 2.000

mg/l, con contenidos en  $\text{SO}_4^{2-}$  que superan los 500 mg/l e incluso los 1.500 mg/l y concentraciones en  $\text{Ca}^{2+}$  comprendidas entre 200 y 600 mg/l.

El predominio del ion sulfato se pone de manifiesto en la elevada relación  $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ , que puede variar entre 30 y 90. La relación  $r\text{Cl}/r\text{HCO}_3$  está siempre comprendida entre 0,1 y 0,2. La temperatura de surgencia es muy variable, entre 12°C y 15°C; esta variación es debida en general al tratarse de aguas de corto periodo de residencia. El pH se sitúa en general entre 7 y 8, siempre ligeramente básico, mientras que el Eh presenta un carácter ligeramente reductor, en torno a -0,2 V (Fig. 5) y el contenido en especies reducidas del azufre presenta variaciones comprendidas entre 3 y 14 mg/l, de similar orden de magnitud a las concentraciones señaladas por Sanz Asensio *et al.* (1992). En estas condiciones de relación pH/Eh, aproximadamente la mitad de las especies reducidas del azufre están en forma de ión  $\text{HS}^-$  y el resto corresponde a la forma gaseosa hidrosoluble  $\text{H}_2\text{S}$ , mientras que la forma  $\text{S}^{2-}$  es inestable en los rangos de pH y Eh medidos.

La adquisición de las características fisicoquímicas de estas aguas tiene lugar en un contexto hidrogeológico en el que el agua infiltrada en las litologías de las facies Weald que presentan yesos y materia orgánica, adquieren su típica composición sulfatada cálcica por disolución del yeso, con importantes variaciones en función de la cantidad de evaporitas y del recorrido y profundidad alcanzada por los flujos que las originan, posteriormente, y en un ambiente ligeramente reductor propiciado por la presencia de materia orgánica, tiene lugar la reducción de parte de

los sulfatos a especies  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{HS}^-$ , que le confieren a las aguas su característico olor a «huevos podridos».

Las características químicas hasta aquí descritas, unidas a la abundante presencia de materia orgánica y piritita del Grupo Oncala, vienen a indicar que el origen de esta forma mineral estaría relacionado con un fenómeno de reducción bacteriana (bacterias sulforreductoras) del ión  $\text{SO}_4^{2-}$ , en presencia de materia orgánica.

## Referencias

- Alonso, A. y Mas, J.R. (1993): *Cuad. Geol. Ibérica*, 17: 285-310.
- Aranzazu, J.M. (1887): *Mem. Com. Nac. Mapa Geol. España.*, 18: 1-548.
- Casas, A.M. (1993): *Geodinamica Acta*. 6(3):202-216.
- Coloma, P. (1995): Tesis de Licenciatura. Univ. de Zaragoza. 175 pp.
- Coloma, P. (1997): *Tesis Doctoral* Univ. de Zaragoza. 375 pp.
- Coloma, P., Martínez Gil, F.J. y Sánchez Navarro, J.A. (1995): *Geogaceta*. (18): 68-71.
- Guiraud, M. y Seguret, M. (1985): In: *Strike slip Deformation, Basin formation and Sedimentation* (K.T. Biddle y N. Christie-Blick, Eds.). S.E.M.P. Spec. Publ. (37), 159-175.
- Mas, J.R., Alonso, A. y Guimerà, J. (1993): *Rev. Soc. Geol. España*, 6 (3-4):129-144.
- Sanz Asensio, J., Cabredo, S., De Marcos, S. y Galbán, J. (1992): *Zubia*, 10:161-168.
- Tischer, G. (1966): *Beith. Geol. Jb.*, 44:123-164.
- Yélamos, J.G. y Sanz Pérez, E. (1994): *Estudios Geol.*, 50: 215-228.