

Hidrogeoquímica convencional e isotópica de las aguas carbónicas de Cataluña

Conventional and isotopic hydrogeochemistry of CO₂-rich waters of Catalonia

R. Redondo (*) y J.G. Yélamos (**)

(*) SIDI. Facultad de Ciencias, C-IX. Universidad Autónoma. 28049 Madrid.

(**) Dpto. de Q. A., Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. C-VI. Universidad Autónoma. 28049 Madrid. E-mail: javier.yelamos@uam.es

ABSTRACT

Conventional and isotopic hydrogeochemical techniques have been applied to a study of CO₂-rich waters in the northeast of Catalonia. Two hydrogeochemical facies, a calcium-bicarbonate and another sodium-bicarbonate are clearly distinguished. The second one seems to be the result of evolution from the calcium facies. The tritium-ages support the previous division in two hydrogeochemical facies. Measurements of ¹⁸O and deuterium ratio indicate that the carbonic waters have a meteoric origin. The ¹³C/¹²C ratio varied from -5,0 to -0,64 δ^o/_{oo} showing a deep origin of CO₂.

Key words: ground water, CO₂-rich waters, hydrogeochemistry, environmental isotopes, Catalonia.

Geogaceta, 28 (2000), 121-124

ISSN: 0213683X

Introducción

Las aguas subterráneas denominadas carbónicas o gasocarbónicas se caracterizan por tener un alto contenido en CO₂ disuelto, así como una rápida cinética química que se pone de manifiesto en cuanto brotan en la superficie del terreno y se adaptan a las nuevas condiciones del medio. La alteración más apreciable es la liberación de burbujas de gas CO₂ a la que, con cierta frecuencia, también acompaña la precipitación de sales férricas en el punto de emergencia.

En el extremo nororiental de la Península Ibérica existen del orden de una veintena de manifestaciones de aguas carbónicas. La mayor parte de los puntos de agua se corresponden con manantiales y la casi totalidad están situados en la provincia de Gerona. Popularmente, estos manantiales carbónicos se denominan "fuentes picantes" a causa del su especial sabor.

El presente trabajo consiste en una caracterización de la calidad química de estas peculiares aguas subterráneas, tanto desde la óptica de la hidrogeoquímica convencional (especies mayoritarias y parámetros físicos) como a través de su contenido en isótopos estables (¹⁸O, deuterio, ¹³C) y radiactivos (tritio). Su realización se dividió en tres etapas. En primer lugar una recopilación de la infor-

mación hidrogeoquímica existente junto con un inventario de puntos de agua en gabinete. Posteriormente se realizó una campaña de toma de muestras para ulterior análisis, con medida en campo de parámetros inestables como pH, temperatura, conductividad, CO₂ disuelto y hierro, mientras que las muestras para ¹³C se obtuvieron por precipitación *in situ* con cloruro de bario a un pH mayor de 11. La última etapa consistió en la interpretación de los datos obtenidos en las dos fases previas, conjuntamente con la información geológica disponible sobre la zona de estudio.

Marco geológico

Todas las aguas carbónicas catalanas se ubican en los materiales de la Cordillera Costero Catalana y cuencas sedimentarias anexas, cuya geología sintética puede apreciarse en la figura 1, conjuntamente con la situación de los 14 puntos de aguas carbónicas considerados. Existen, o existieron en el pasado, otras manifestaciones carbónicas pero siempre se encuentran en el entorno próximo a las señaladas en dicha figura.

La Cordillera Costero Catalana esta formada por rocas metamórficas de bajo grado (esquistos y pizarras) junto con rocas sedimentarias, todas del Paleozoico, e intruídas por cuerpos graní-

ticos tardihercínicos. La tectónica alpina da lugar a la aparición de una serie de cubetas (La Selva, Ampurdán), rellenadas por sedimentos terciarios, fundamentalmente neógenos. También afloran rocas sedimentarias mesozoicas, pero sin ninguna relación espacial con las aguas carbónicas. El cuaternario está representado por sedimentos aluviales, tapizando parte de las cubetas terciarias y los márgenes de los cursos de agua.

Desde el Mioceno hasta el Cuaternario se originó un vulcanismo basáltico asociado a importantes fracturas de dirección NW-SE. Tradicionalmente, se considera a este vulcanismo como el responsable de la presencia de las distintas manifestaciones de aguas carbónicas del extremo nororiental de la Península (Solé, 1946; Llopis, 1951).

A la vista de la figura 1, cabe indicar que todas las aguas carbónicas se encuentran, o bien en el interior de los macizos elevados de rocas plutónicas y metamórficas, o bien sobre las fracturas de contacto entre éstos y las cubetas sedimentarias terciarias; en ambos casos su área de recarga parece encontrarse sobre estos materiales endógenos.

Los manantiales de Caldas de Malavella (La Mina y San Narciso) descargan en el interior de la cuenca de La Selva; sin embargo, un estudio detallado realizado por Llopis (1951) revela que éstos nacen

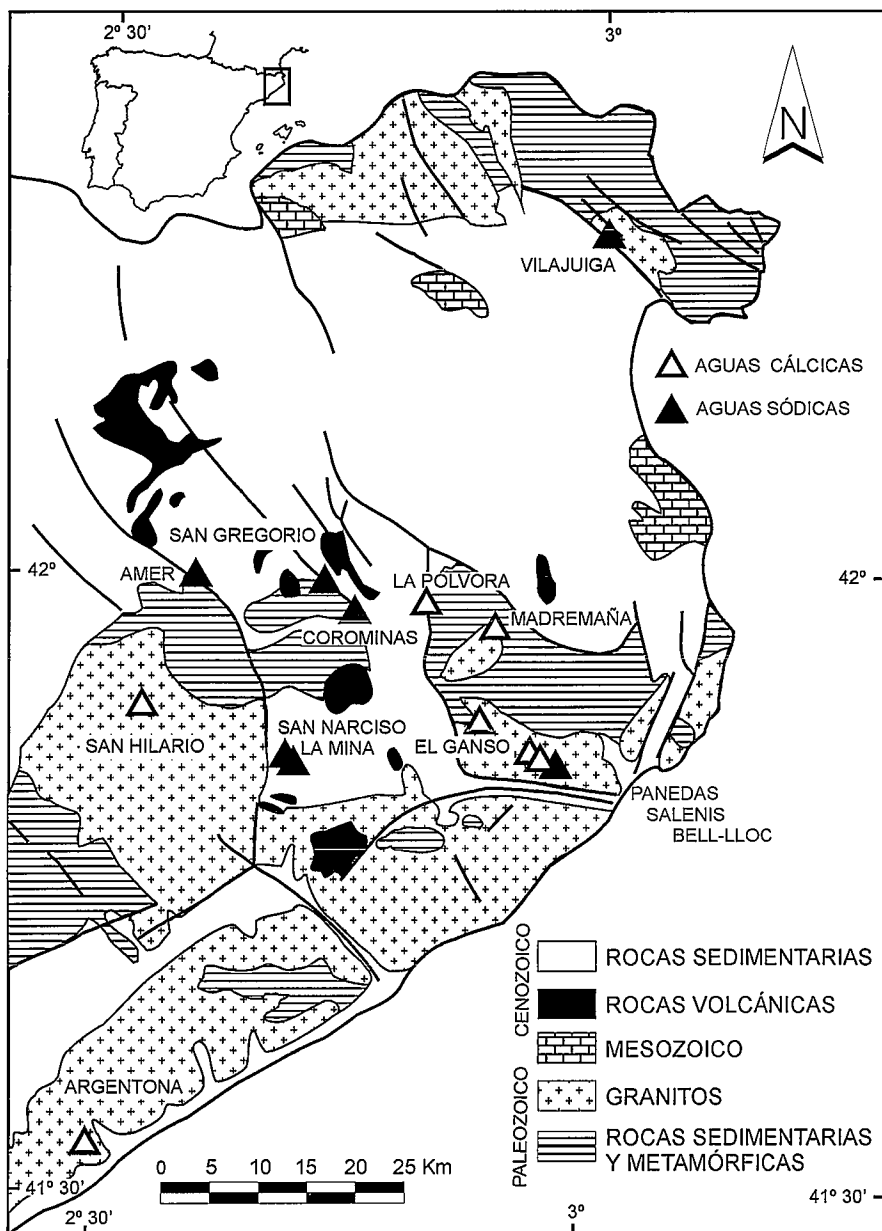


Fig. 1.- Mapa geológico simplificado con la posición de los puntos de agua carbónicos.

Fig. 1.- Generalized geological map showing the location of CO₂-rich waters.

sobre una de estas grandes fracturas, por la que ha intruído un cuerpo basáltico, de manera que también son aguas que proceden de las rocas plutónicas que forman el basamento de la cuenca, en clara relación con el vulcanismo.

Hidrogeoquímica convencional

La primera característica a destacar hace referencia a la temperatura: la mayor parte de las manifestaciones carbónicas son de aguas frías, con valores entre 13,5 y 17,4° C, no muy diferentes a la temperatura del aire. Únicamente

las Caldas de Malavella presentan un claro termalismo, con valores en surgencia de 50° C.

La representación de los iones mayoritarios sobre el diagrama de Piper-Hill-Langèlier (Fig.2) indica la existencia de dos facies hidroquímicas: una bicarbonatada cálcica y otra bicarbonatada sódica. Esta circunstancia ya fue indicada por París y Albert (1976) quienes, a partir del empleo de geotermómetros clásicos, proponen que las aguas sódicas son termales, pero han experimentado un proceso de enfriamiento en el circuito de salida, mientras

que a las cálcicas se les atribuye un origen termal más incierto.

Dejando de lado el carácter o no termal, lo que sí parece evidente es que son dos grupos diferentes; aunque ambas facies tienen el ion bicarbonato como mayoritario, también hay diferencias en contenido en aniones (véase el triángulo correspondiente en la figura 2): las aguas cálcicas se colocan justo en el extremo del CO₃H⁻, mientras que las sódicas tienen un mayor porcentaje de sulfatos y cloruros.

Posiblemente, la facies cálcica son aguas menos evolucionadas, con menor tiempo de permanencia en el subsuelo, y a la inversa para el caso de las sódicas. La evolución entre ambos grupos podría estar representada por las flechas que se indican sobre el diagrama de la figura 2.

La diferencia entre las dos facies hidrogeoquímicas también se refleja en los valores de salinidad. Ninguna de las aguas cálcicas tiene valores de conductividad eléctrica por encima de 2.500 μS/cm mientras que las sódicas llegan a superar los 6.000 μS/cm. Este contraste de salinidad apoya la tesis de que las sódicas son aguas con mayor tiempo de circulación. La única excepción a esta regla se da en el caso de la fuente picante de Amer.

Igualmente parece existir una diferencia de posición entre los puntos de agua de sendas facies; los de aguas de naturaleza cálcica se ubican en el interior de los macizos paleozoicos, mientras que las sódicas están en las fallas de borde o incluso (caso de Caldas de Malavella) en el interior de las cuencas, lo que de nuevo apoya la tesis de que se trate de aguas subterráneas con mayor antigüedad.

Anteriormente ya se ha indicado que Amer es un caso particular. Aunque su facies es sódica, su calidad química es totalmente diferente del resto de las aguas carbónicas, con una salinidad inferior a los 200 μS/cm. El manantial primigenio de Amer nace a escasos metros del cauce del río Bruguet, de manera que en ocasiones ha sido cubierto por las avenidas; también parece ser que el manantial carbónico tiene variaciones de caudal en el mismo sentido en que se modifica el volumen de agua que transporta el Bruguet; en principio, estas variaciones no son esperables si únicamente se trata de aguas subterráneas profundas con un alto tiempo de permanencia en el subsuelo. Con la suma de todas estas características no sería extraño que la peculiar química de las

aguas de Amer resulte de una mezcla de aguas subterráneas carbónicas profundas con otras de origen fluvial.

Hidrogeoquímica isotópica

Los resultados de los análisis de ¹⁸O y deuterio revelan que se trata de simples aguas meteóricas, muy alejadas de la composición isotópica que correspondería a aguas juveniles. Los valores de la relación ¹⁸O/¹⁶O son similares a los propuestos por Plata (1994) para las precipitaciones en el NE peninsular: entre -6,5 y -8 ‰_{SMOW}.

El único valor divergente es el de Salenis, dato obtenido de la bibliografía, en el que el exceso de deuterio parece indicar un error analítico. Dejando de lado este análisis, los restantes se ajustan aceptablemente a una recta de ecuación $\delta D = 8\delta^{18}O + 15$, perfectamente posible para las precipitaciones en el ámbito mediterráneo.

Los valores de tritio de la tabla 2 corresponden a dos fechas de muestreo diferentes. Los de La Pólvara y San Gregorio se obtuvieron en 1999 durante el muestreo de este trabajo, mientras que los restantes proceden de IGME (1984) y el valor de tritio está referido al año 1981. Con alguna incertidumbre, éstos parecen confirmar la diferencia entre los dos grupos de aguas: las sódicas más antiguas (excepto Amer) mientras que las cálcicas resultan tener una edad más reciente.

Las aguas de La Mina, San Narciso y San Gregorio (las tres en el grupo de las sódicas) tienen bajos contenidos en tritio (menores de 3 UT) por lo que se deduce que son aguas con una antigüedad de, al menos, varias décadas, además de anteriores a la punta de tritio atmosférico provocada por las explosiones nucleares de los años sesenta. Para la Pólvara (cálcica) con un valor de 3.67 UT en la actualidad, se le puede estimar un momento de infiltración a finales de los 80, cuando los valores de tritio en la atmósfera volvían a estar en el entorno de la decena de UT.

Los valores de Salenis (cálcica con 39 UT), Vilajuiga (sódica, 11.4 UT) y Amer (41.4 UT) corresponden al mismo muestreo de 1981. De nuevo el agua sódica resulta más antigua que la de facies cálcica, mientras que el elevado contenido en tritio de Amer apoya la tesis de que se está produciendo una mezcla de agua subterránea profunda con agua superficial de alto contenido en tritio.

Por último, los valores de la relación ¹³C/¹²C oscilan entre -0,64 y -5,0‰_{PDB}

Toponimia	T °C	pH	Cond.	Cl	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe	SiO ₂	CO ₂
1 San Narciso	50,5	6,66	5550	547	667	2098	<0,5	46	1311	51	13	0,0	—	370
2 La Mina	50,5	6,73	5570	600	896	2056	<0,5	46	1390	57	13	0,1	99,9	380
3 Bell-Lloc	14,3	6,42	4260	82	1034	3435	<0,5	7,3	1083	395	173	4,9	78,7	1585
4 Panedas	13,8	6,06	1904	39	224	1421	<0,5	2,9	100	364	76	2,6	57,0	1112
5 La Pólvara	13,5	6,33	2260	25	505	1775	2,8	2,6	162	469	85	3,1	29,8	—
6 San Gregorio	17,4	6,45	6140	674	1106	3055	1,2	31	1313	450	88	4,9	56,6	1725
7 Corominas	13,8	6,36	5970	802	1251	3494	1,1	52	1622	490	86	1,4	78,6	—
8 Amer	13,5	4,86	198,8	14	38	54	5,6	2,1	31	14	5	0,1	26,2	985
9 S. H. Sacalm	14	5,5	—	21	41,2	1098	—	2,5	68	276	307	4,0	15,5	—
10 Vilajuiga	16,3	6,8	3660	340	71	1950	3,0	44	720	92	56	0,0	32	—
11 Argentona	—	6,36	1419	68	117	678	3,4	3	65	220	20,4	1,1	46	—
12 Madremaña	13,3	6,7	1600	35	33	1091	2,0	4,4	58	229	59	4,2	96	—
13 El Ganso	14,0	6,7	710	45	9	439	2,0	2,3	53,5	89,2	21,5	1,2	47,5	—
14 Salenis	13,7	6,9	1950	44	36	1712	2,0	4,7	92,8	383,5	75,5	—	51,5	—

Tabla 1.- Características físico-químicas de las aguas carbónicas en la zona de estudio. Valores en mg/l excepto temperatura, pH y conductividad eléctrica (µS/cm). Análisis 1 a 8 de este trabajo, 9 a 14 tomados de IGME (1984).

Table 1.- Physical and chemical analyses of CO₂-rich waters in the studied area. Values mg/l except temperature, pH and electrical conductivity (µS/cm). Analysis 1 to 8 from this work, 9-14 from IGME (1984).

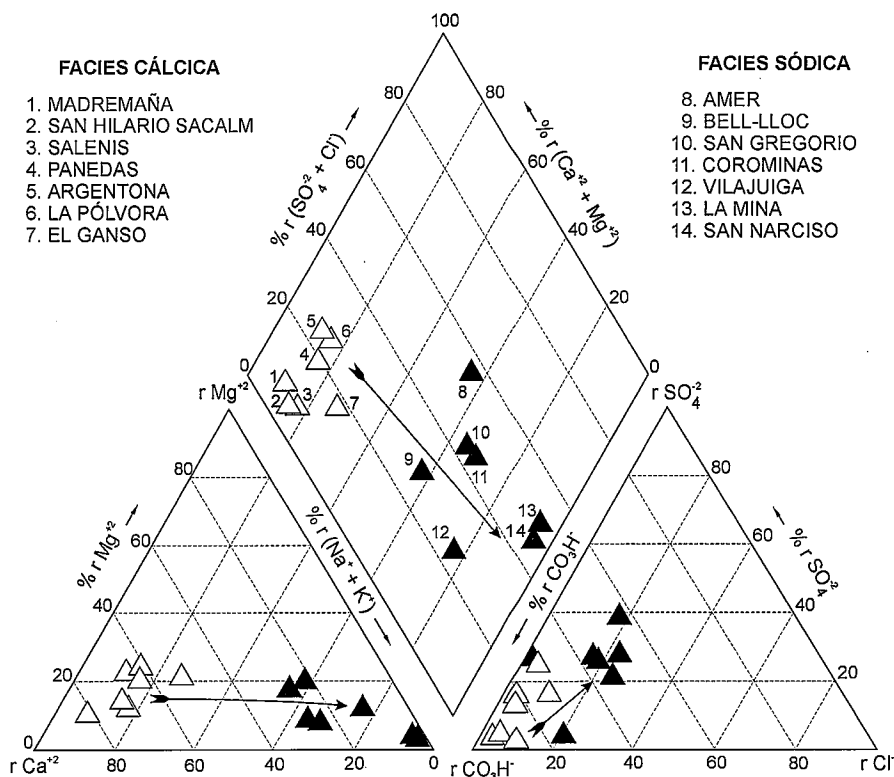


Fig. 2.- Diagrama de Piper-Hill-Langèlier para las aguas carbónicas catalanas.

Fig. 2.- Piper-Hill-Langèlier plot of CO₂-rich waters of Catalonia.

PDB. El ^{δ13}C del CO₂ atmosférico tiene un valor entre -8 y -6 ‰_{PDB}, el procedente de la respiración de la mayoría de las plantas y de la oxidación de la materia orgánica en el suelo oscila desde -28 a -20 ‰_{PDB}, mientras que el

CO₂ de origen magmático toma valores entre -8 y -2 ‰_{PDB} (Faure, 1986). Las aguas carbónicas estudiadas se encuentran sobre rocas endógenas, sin entrar en contacto con calizas marinas, cuya disolución si que podría aportar

Toponimia	δD ‰	$\delta^{18}O$ ‰	Exceso D	$\delta^{13}C$ ‰	Tritio U.T.
San Narciso	-40,4	-6,83	14,2	-4,02	2,7 ± 1,7
La Mina	-40,1	-6,87	14,9	-4,03	1,4 ± 1,8
Bell-Lloc	-41,2	-6,82	13,4	-3,66	--
Panedas	-38,5	-6,27	11,7	-4,54	--
La Pólvora	-39,1	-6,39	12,0	-0,64	--
San Gregorio	-41,1	-7,00	14,9	-3,28	0,34 ± 0,13
Corominas	-41,7	-7,23	16,1	-2,86	--
Amer	-40,7	-7,02	15,5	-5,00	41,4 ± 2,3
S. H. Sacalm	-47,0	-7,49	12,9	-4,80	--
Vilajuiga	-39,5	-6,59	13,1	--	11,4 ± 2,1
Madremaña	-43,5	-7,4	15,7	--	--
Salenis	-34,9	-7,3	23,5	--	39 ± 6,1

Tabla 2.- Composición isotópica de las aguas carbónicas.

Table 2.- Isotopic composition of CO₂-rich waters.

valores positivos de $^{13}C/^{12}C$. Tomando en consideración todos estos factores parece seguro que el carácter carbónico de estas aguas no procede del CO₂ de la superficie (atmosférico o edáfico) sino que su génesis se encuentra en un gas procedente del subsuelo profundo.

Conclusiones

Las manifestaciones de aguas carbónicas catalanas presentan dos claras facies hidrogeoquímicas: una bicarbonatada cálcica y otra bicarbonatada sódica, más salina. Esta segunda facies parece

representar aguas más evolucionadas, con mayor tiempo de permanencia en el subsuelo, procedentes del tipo cálcico.

El contenido en tritio se correlaciona con estas dos facies hidrogeoquímicas, mientras que los análisis de ^{18}O y deuterio indican que se trata de aguas meteóricas.

Los valores del ^{13}C obtenidos son coherentes con la tesis de que el carbono inorgánico disuelto en estas aguas tiene su origen, principalmente, a partir de un CO₂ procedente del subsuelo profundo.

Agradecimientos

El presente estudio se ha financiado, parcialmente, por la CICYT mediante el proyecto HID96-1309.

Referencias

- Faure, G. (1986): *Isotope Geology*. Wiley.
- IGME (1984): *Proyecto de Investigación Geotérmica en el Vallés*. Vol. 3.
- Llopis, N. (1951): *Speleon* 2-3 (II):103-164.
- París, C. y Albert-Beltrán, J.F. (1976): *Acta Geol. Hisp.*, XI (5): 124-128.
- Plata, A. (1994): *Composición isotópica de las precipitaciones y aguas subterráneas de la Península Ibérica*. Publicaciones del CEDEX.
- Solé, L. (1946): *An. Inst. Est. Gerundenses* 1: 236-259.