

LOS SISTEMAS GEOTERMALES DEL PIRINEO CENTRAL. I. CARACTERES GEOQUIMICOS Y FISICOQUIMICOS DE LOS MANANTIALES TERMALES

L. F. Auqué *, J. Mandado *, M. J. Gimeno **, P. L. López * y J. Gómez *

RESUMEN

Las aguas de los sistemas geotermales de Panticosa, Benasque, Arties, Caldas de Bohí, Luchon y Cauterets en el Pirineo Central presentan rasgos geoquímicos similares (valores de pH elevados, bajo contenido de sólidos disueltos, muy bajas concentraciones de Mg, sodio como catión dominante y sin un anión en proporciones preponderantes sobre los demás), comunes a los existentes en otros sistemas pirenaicos y característicos de la tipología de aguas termales alcalinas asociadas a materiales graníticos. Sin embargo y más específicamente, las concentraciones de Na y K en las aguas de Panticosa y Benasque son las más bajas de todas las definidas hasta el momento en este grupo de aguas termales alcalinas.

Los valores de pH de los manantiales termales se encuentran relacionados con la temperatura de surgencia y, como ocurre en el resto de sistemas geotermales pirenaicos, dependen de la intensidad del proceso de enfriamiento durante el ascenso de la solución. Los cálculos de especiación en condiciones de surgencia indican que: los valores de presión parcial de CO₂ de las soluciones son muy bajos; la sílice disuelta se encuentra parcialmente ionizada; y la especie Al(OH)₄⁻ es la forma dominante de aluminio en solución.

Los índices de saturación obtenidos demuestran que casi todas las aguas consideradas se encuentran sobresaturadas respecto a cuarzo (próximas al equilibrio con calcedonia), feldespato potásico y albita, minerales con los que factiblemente las soluciones establecen relaciones de equilibrio en el reservorio. Pero, además, todas las aguas se encuentran en situaciones de equilibrio respecto a calcita y caolinita en condiciones de surgencia, lo que demuestra la existencia de procesos de reequilibrio durante su ascenso hasta los manantiales y evidencia uno de los caracteres más importantes en la evolución geoquímica de este tipo de sistemas alcalinos.

Palabras clave: *Sistemas geotermales, granitos, aguas termales alcalinas, caracteres geoquímicos, cálculos de especiación-solubilidad.*

ABSTRACT

The compositional characters of selected hot springs from the Panticosa, Benasque, Arties, Caldas de Bohí, Luchon and Cauterets geothermal systems in the Central Pyrenees have been studied. All the springs have the same global geochemical features (high pH, low total dissolved solids, very low Mg concentrations, Na as the dominant cation, and absence of a dominant anion) and belong to the same granite-related alkaline thermal waters group. Chemical composition of the springs is similar to each other, and to that found in other Pyrenean geothermal systems. A more detailed comparison shows, however, that Panticosa and Benasque systems have the lowest sodium and potassium concentrations found in any water belonging to the group of alkaline waters.

Differences in pH values among the springs are related to emergence temperature as it occurs in the Pyrenean geothermal systems. According to the high pH of these waters, speciation calculations at emergence temperature show a very low CO₂ partial pressure, dissolved silica partially ionized as H₃SiO₄⁻, and Al(OH)₄⁻ as the dominant aluminium species.

* Area de Petrología y Geoquímica. Departamento Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza (España).

** Programa de Comportamiento Ambiental de Contaminantes Convencionales. Edificio 20 T. CIEMAT-IMA. Avda. Complutense, 22. 28086 Madrid (España).

Saturation indexes show that almost all the waters are highly oversaturated with quartz (close to equilibrium with chalcedony), potassium feldspar, and albite, which are the minerals equilibrated at depth with the solutions. Furthermore, all waters are in equilibrium with kaolinite and calcite at emergence conditions, showing the existence of a re-equilibration process during their ascent to the surface. This process happens to be one of the most important in the geochemical evolution of these alkaline systems.

Key words: *Granitic geothermal systems, alkaline thermal waters, geochemical characters, speciation-solubility calculations.*

Introducción

El estudio de los sistemas geotermales instalados en materiales graníticos, y específicamente de los existentes en la vertiente francesa de la Cadena Pirenaica, ha canalizado un importante número de investigaciones desde mitad de los años setenta. Inicialmente centradas en trabajos de prospección geotérmica, las investigaciones sobre la geoquímica de este tipo de sistemas se desarrollaron ampliamente más tarde, auspiciadas por proyectos relacionados con su utilización como análogos naturales para el estudio de emplazamientos de residuos.

Este hecho ha condicionado la existencia de un importante volumen de trabajos sobre distintos aspectos como: sus rasgos composicionales, la evolución geoquímica de sus soluciones, la determinación de los procesos efectivos de interacción agua-roca, el desarrollo de técnicas geotermométricas específicas y el planteamiento de modelos termodinámicos adecuados tanto para la descripción de las situaciones de equilibrio en el reservorio como para la evolución geoquímica de las soluciones durante su ascenso a la superficie (p. ej.: Michard y Fouillac, 1980; Michard, 1990).

Las características geoquímicas de las manifestaciones termales existentes en el Pirineo español han sido menos estudiadas. Un análisis de los escasos datos disponibles sobre el quimismo de las manifestaciones termales existentes en la vertiente española de la Cadena Pirenaica Central y Oriental (procedentes fundamentalmente de las campañas de prospección emprendidas por el IGME en 1982 y 1984) indica, a grandes rasgos, la existencia de unos caracteres geoquímicos análogos a los señalados para las soluciones termales de la parte francesa. Caracteres que, de forma general, las encuadran en el conjunto de las aguas alcalinas (uno de los dos tipos, junto con el de las aguas ricas en CO₂, en el que pueden clasificarse las soluciones termales relacionadas con materiales graníticos; Sanjuan *et al.*, 1988; Michard, 1990) ampliamente descrito en muy distintas localizaciones geográficas (Grimaud *et al.*, 1985; Michard *et al.*, 1986; Michard, 1990; etc).

Estudios más recientes (Auqué, 1993) realizados sobre las manifestaciones termales instaladas en el Pirineo Central han puesto de manifiesto, sin embargo, la existencia de algunos caracteres distintivos respecto de los definidos en la parte oriental del Pirineo francés, tanto en el quimismo como en los procesos efectivos en estos sistemas. Con este artículo se inicia una serie de trabajos en los que se abordará el estudio de los principales rasgos geoquímicos de los sistemas termales instalados en los materiales graníticos del Pirineo Central, incluyendo el cálculo de la temperatura en profundidad, la determinación de los procesos efectivos de interacción agua-roca y el estudio de la evolución de las soluciones termales durante los procesos de enfriamiento y mezcla que sufren en su ascenso.

En este primer trabajo se realiza una presentación y síntesis de los principales caracteres geoquímicos y fisicoquímicos de algunas de las manifestaciones termales en la zona central del Pirineo español. Síntesis que se abordará, además, de forma comparativa tanto respecto a las existentes en la parte francesa de esa misma zona como respecto al ampliamente estudiado conjunto de manifestaciones termales del Pirineo Oriental francés.

Situación geográfica y contexto geológico

Los sistemas geotermales específicamente seleccionados para este estudio se sitúan en la zona axial del Pirineo Central español, en las provincias de Huesca (manantiales de Panticosa y Benasque) y Lérida (manantiales de Arties y Caldas de Bohí), incluyéndose asimismo las surgencias de Luchon y de Cauterets (Francia). Este conjunto de manifestaciones se dispone en dos zonas geográficamente separadas: una centrada en las proximidades del Macizo de la Maladeta y otra en los de Cauterets-Panticosa.

La mayoría de los sistemas (Benasque, Arties y Caldas) se encuentran asociados o en las cercanías del Macizo de la Maladeta, en el límite norte de las provincias de Huesca y Lérida, a escasa distancia

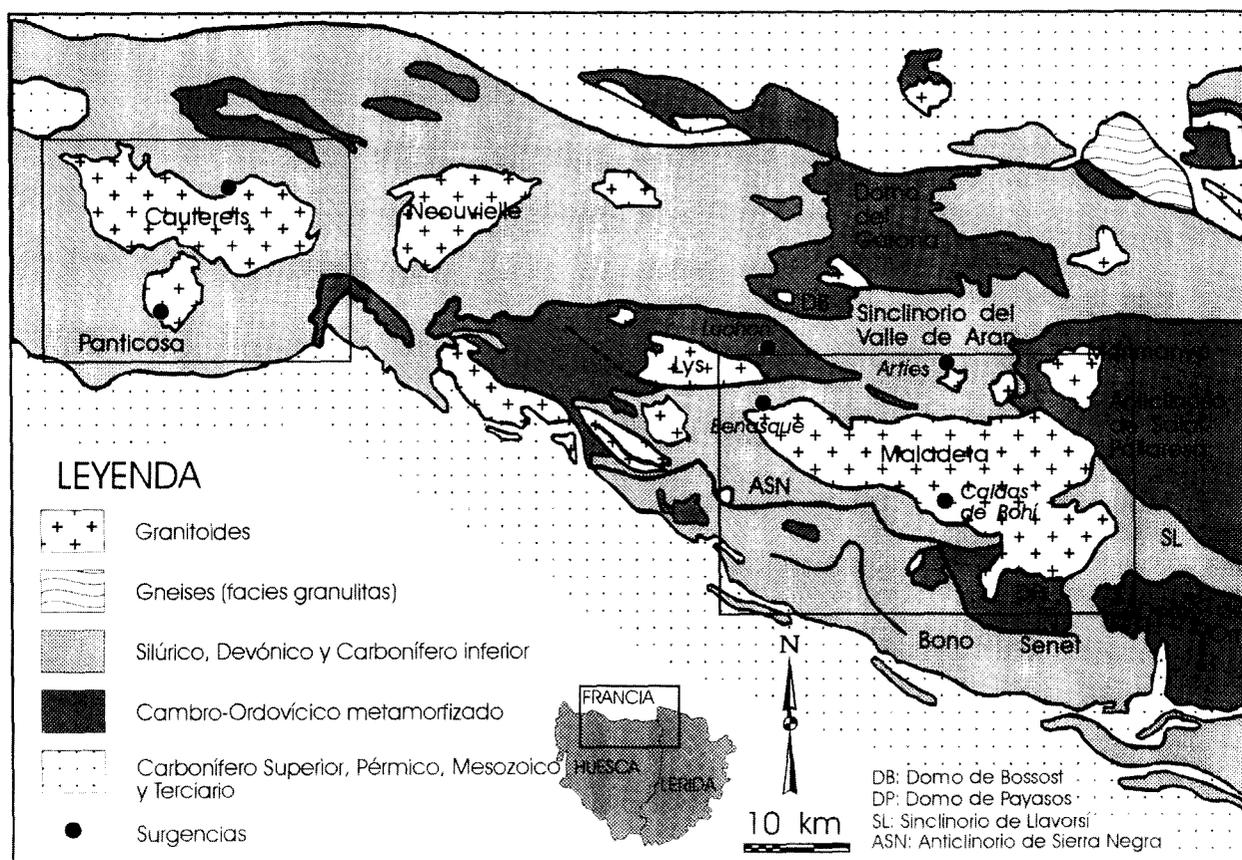


Fig. 1.—Esquema geológico y situación de los sistemas geotermales estudiados.

de la frontera francesa y en la misma área geográfica que los manantiales de Luchon (estos manantiales se encuentran tan sólo a poco más de 5 km en línea recta al norte de los de Benasque; fig. 1). Todos se encuentran relacionados con los materiales graníticos aflorantes en la zona axial pirenaica, si bien algunos de los manantiales surgen en los materiales carbonatados o metamórficos próximos. Éste es el caso de los manantiales de Benasque (Huesca), situados en el extremo occidental del Macizo de la Maladeta (8 km al norte de la población del mismo nombre) y que manan a través de materiales carbonatados devónicos, a escasos 600-700 m de las primeras estribaciones del macizo granítico. Este conjunto de manantiales está actualmente constituido por tres surgencias de temperaturas y quimismo muy similares (entre 34 y 36,5° C) y constantes en el tiempo (Aiqué, 1993). Similar situación geológica presenta el manantial de Artes (Lérida), situado a 500 m al norte del Macizo granítico del mismo nombre (fig. 1) y surgente en los materiales carbonatados devónicos que circundan al macizo.

Los manantiales de Caldas de Bohí surgen a través de los materiales graníticos del Macizo de la Maladeta, constituyendo un amplio conjunto de surgencias (hasta un total de 37, de las que 19 están inventariadas y controladas en distintos muestreos) con temperaturas entre 6 y 50° C. Las variaciones de temperatura y quimismo entre los manantiales de este sistema son indicativos de la presencia de procesos de mezcla (Aiqué, 1993) de las aguas termales con otras más frías y superficiales.

Los manantiales de Luchon constituyen un conjunto de surgencias formado por 18 manantiales con temperaturas entre 20 y 70° C (incluyendo las de algunos sondeos), clasificables inicialmente por su situación espacial y contexto geológico en dos grandes grupos (Criaud y Vuataz, 1984; Chevalier-Lemire *et al.*, 1990): el grupo norte, constituido por las surgencias que manan a través de granitos pegmatíticos; y el grupo sur, constituido por surgencias en esquistos metamórficos. Este conjunto de manantiales también está afectado por mezclas con aguas más frías y superficiales (Criaud y Vuataz, 1984; Aiqué, 1993) en su ascenso.

Los sistemas de Panticosa y Cauterets se encuentran al oeste del anterior conjunto, en los Macizos del mismo nombre (fig. 1). Los manantiales de Panticosa surgen a través de los materiales graníticos, al sur del todavía más extenso Macizo de Cauterets, constituyendo un conjunto de surgencias (cinco inventariadas) con temperaturas entre 20 y 50° C. Los datos isotópicos de tritio indican que este conjunto de manantiales se encuentra también afectado por procesos de mezcla (IGME, 1982). El sistema hidrotermal de Cauterets (Iundt y Soule, 1986) está constituido por un conjunto de 14 surgencias que manan al norte de ese Macizo, tanto a través de los materiales graníticos como de los esquistos y calizas que lo bordean, con temperaturas entre 35 y 55° C. En este sistema los procesos de mezcla con soluciones más superficiales y frías son de escasa entidad (Iundt y Soule, 1986).

Los materiales graníticos asociados a todos estos sistemas (Kleinsmiede, 1960; Charlet, 1972; Debon, 1975; Zwart, 1972, 1986; Arranz, 1991; etcétera) están fundamentalmente constituidos por granodioritas (Macizo de Panticosa y de Cauterets), granodioritas con biotita y anfíbol (Macizo de la Maladeta) y granitos con moscovita (gran parte del Macizo de Arties). En el caso de los manantiales de Luchon (Chevalier-Lemire *et al.*, 1990) los materiales probablemente asociados a su circuito hidrotermal son los granitos con moscovita del Domo de Bossost.

La parte terminal del circuito hidrotermal de estos sistemas se diversifica en múltiples surgencias (excepto en el caso del manantial único de Arties) y sus soluciones se ven afectadas por procesos de enfriamiento conductivo y de mezcla con soluciones más frías de intensidad variable. Uno de los caracteres distintivos de los sistemas termales de esta zona respecto a los existentes en el Pirineo Oriental francés es la frecuente existencia de más o menos amplios (por el número de surgencias afectadas) procesos de mezcla de las aguas termales con otras más frías y superficiales (efectivos en Panticosa, Caldas de Bohí y Luchon). En los conjuntos de surgencias existentes en el Pirineo Oriental francés, e incluso en los estudiados en otras áreas graníticas, este tipo de proceso sólo afecta de manera puntual a alguno de sus manantiales y, normalmente, aparece citado como una anomalía frente a los más frecuentes procesos de enfriamiento conductivo diferencial (p. ej.: Michard y Fouillac, 1980; Michard, 1990).

Metodología

De cada uno de los sistemas considerados se ha seleccionado un manantial cuyas características (mayor temperatura, nulos contenidos de tritio y/o sin concentraciones apreciables de trazadores «superficiales» como el Mg; p. ej.: Michard, 1990) lo

hacen representativo del carácter puramente termal, excluyendo las modificaciones composicionales secundarias inducidas por los procesos de mezcla efectivos en muchos de ellos. En la tabla 1 se presentan los datos analíticos de los manantiales seleccionados.

La metodología de desmuestre y análisis en el caso de Panticosa, Benasque y Arties incluyó la medida *in situ* de temperatura, pH y Eh. La temperatura fue determinada mediante un termómetro de mercurio con una precisión de $\pm 0,1^\circ \text{C}$; y el pH y Eh fueron determinados con un pH-metro digital modelo HI8424 con microprocesador, electrodo de pH, sonda de temperatura y electrodo de Pt-Ag-ClAg para la medida de Eh (los valores de este parámetro presentados en la tabla están expresados respecto al electrodo estándar de hidrógeno). El calibrado del pH-metro fue realizado en el momento del muestreo con tampones de pH 7 y 9,25.

Las muestras fueron tomadas en recipientes de polietileno previamente lavados con ácido nítrico ultrapuro, enjuagados en agua destilada y secados en corriente de aire. En cada punto de muestreo se tomaron dos alícuotas, una filtrada (0,1 μm) y acidificada con ácido nítrico ultrapuro hasta pH <1 para el análisis de cationes y otra no tratada para el de aniones. La filtración fue realizada mediante una bomba neumática ANTLIA con un sistema de portafiltros de policarbonato en serie en los que se utilizaron mallas de 2, 0,45 y 0,1 μm .

El análisis de aniones se realizó antes de 48 horas desde el momento del muestreo: la alcalinidad total fue determinada por volumetría con HCl 0,05 N y determinación potenciométrica del punto final a pH = 4,5; cloruros y fluoruros mediante electrodos selectivos en titrimetro Mettler y sulfatos mediante el método colorimétrico de Nemeth. La determinación de Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 , Li^+ y Na^+ se realizó mediante ICP; el K^+ fue determinado mediante fotometría de llama y el aluminio mediante espectroscopía de absorción atómica con corrección de fondo por efecto Zeeman.

Los datos presentados para la surgencia de Caldas de Bohí están recogidos en las recopilaciones analíticas de manifestaciones termales del Servei Geològic de Catalunya y proceden de las campañas de prospección geotérmica realizadas por ENHER (Empresa Nacional Hidroeléctrica del Ribagorçana, S. A.) en esas manifestaciones. La metodología seguida para la obtención de los datos analíticos presentados incluyó asimismo la determinación *in situ* de temperatura, pH y Eh, tomándose distintas alícuotas (incluso para la realización de análisis isotópicos) en el desmuestre de las surgencias. Los análisis se realizaron a las pocas horas del muestreo, mediante distintas técnicas en un laboratorio desplazado a las proximidades de los manantiales; y entre las numerosas determinaciones analíticas realizadas se incluyó el aluminio, elemento fundamental a la hora de caracterizar la fisicoquímica de estas soluciones mediante técnicas de modelización.

Para el tratamiento de los datos analíticos se utilizaron los códigos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) y PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1990). El error en el balance de cargas para los datos de estos manantiales, expresado a partir de las concentraciones molales (m_i) y de la carga (z_i) de las especies en disolución según la ecuación:

$$\% \text{ BALANCE} = \left[\frac{\sum_{i=1}^I (m_i \cdot z_i)_{\text{cationes}} - \sum_{i=1}^I (m_i \cdot z_i)_{\text{aniones}}}{\left(\sum_{i=1}^I (m_i \cdot z_i)_{\text{cationes}} + \sum_{i=1}^I (m_i \cdot z_i)_{\text{aniones}} \right) / 2} \right] \times 100 \quad (1)$$

ha sido calculado mediante el código WATEQ4F, tanto para los propios datos analíticos como para el resultado del cálculo de especiación de las muestras. El error de balance para los datos analíticos no supera el 8 % y el obtenido a partir de la especiación es todavía menor, inferior en todos los casos al 6,25 %. Valores aceptables teniendo presente que para muestras tan diluidas como las que nos ocupan el error de balance admitido se cifra en torno al 12 % (Nordstrom *et al.*, 1989). Por

Tabla 1.—Datos composicionales de las surgencias termales estudiadas en el Pirineo Central. Las concentraciones de los elementos están expresadas en mmoles/l.

	Tiberio (Panticosa)	Las Pilas (Benasque)	Arties	Estufa (Caldas)	Forage 1 (Luchon) ¹	Cauterets Sud ²
Temp (° C).....	47,2	35,7	39,7	49,3	70,1	52,0
pH.....	9,18	9,30	9,52	9,34	8,60	9,25
Eh (mV).....	-0,295	-0,305	-0,418	-0,365	-0,183	—
Alc. total.....	0,78	0,71	1,53	1,03	2,25	1,13
SO ₄ ⁼	0,28	0,13	0,304	0,489	0,08	0,365
Cl ⁻	0,24	0,12	0,807	1,325	1,69	0,875
F ⁻	0,057	0,048	0,276	0,181	0,431	0,106
SiO ₂	1,01	0,70	1,272	1,182	1,42	1,05
Na ⁺	1,26	0,88	2,931	3,088	4,33	2,30
K ⁺	0,024	0,015	0,052	0,059	0,118	0,037
Ca ⁺²	0,17	0,102	0,048	0,037	0,090	0,072
Mg ⁺²	—	—	—	< 2,0·10 ⁻³	1,6·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
Al ⁺³	1,2·10 ⁻³	0,76·10 ⁻³	0,727·10 ⁻³	1,82·10 ⁻³	1,12·10 ⁻³	—
Li ⁺	—	—	—	0,075	0,033	0,011

¹ Datos de Criaud y Vuataz (1984).

² Datos de Michard (1990).

otro lado, los resultados obtenidos en la mayoría de los elementos son muy similares a los presentados por IGME (1982) y Auqué (1993) para las surgencias analizadas. Circunstancia que remarca la escasa variabilidad composicional de los manantiales seleccionados.

Para la realización de los cálculos de especiación-solubilidad se ha empleado específicamente el código PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1990) incluyendo en su base de datos (procedente de la revisión de Nordstrom *et al.*, 1990) el conjunto de valores termodinámicos propuestos por Michard (1983) para distintas fases aluminosilicatadas de interés (albita, caolinita, feldespato potásico, etc). La adecuación de este conjunto de datos termodinámicos ha sido repetidamente contrastada en el estudio de sistemas geotermiales de aguas alcalinas, constituyendo la referencia termodinámica básica en los modelos propuestos para la evolución geoquímica de este tipo de sistemas (p. ej.: Michard y Roekens, 1983; Michard *et al.*, 1986, 1989). La consistencia de los resultados obtenidos por el código PHREEQE con los nuevos datos incorporados ha sido comprobada reproduciendo distintos cálculos de modelización (Auqué, 1993) publicados para los sistemas geotermiales del Pirineo francés.

El estado de saturación de las soluciones respecto a distintas fases minerales se expresará comparando los valores calculados del producto de actividad iónica (PAI) con la constante de equilibrio mineral correspondiente a la temperatura de interés (KT) mediante el cálculo de los valores de índice de saturación mineral (IS), según la expresión:

$$I.S. = \log \frac{P.A.I.}{K(T)} \quad (2)$$

Valores positivos de este parámetro indicarán estados de sobresaturación de la solución respecto a la fase mineral en cuestión; valores negativos señalarán la existencia de estados de subsaturación y valores de IS iguales a 0 corresponderán a situaciones de equilibrio solución-mineral.

La interpretación de los resultados numéricos de los índices de saturación requiere una estimación de su precisión. Precisión que se ve afectada por la propagación de incertidumbres en los datos analíticos y termodinámicos manejados y varía de forma importante en función de la fase mineral considerada en el cálculo (Plummer, 1984; Nordstrom y Ball, 1989; etc). Para la valoración de los rangos de incertidumbre asociados a los resultados de IS de las distintas fases minerales consideradas en este trabajo se ha adoptado un esquema similar al utilizado por

Michard *et al.* (1979, 1986) o Sanjuan *et al.* (1988) en estudios de este tipo y, en gran parte, sobre el mismo conjunto de datos termodinámicos utilizado en este trabajo (el de Michard, 1983).

Para el caso de fases bien conocidas, como cuarzo, calcedonia o calcita, se han considerado los rangos de incertidumbre normalmente admitidos en la bibliografía: $\pm 0,05$ unidades de IS para los dos primeros y $\pm 0,35$ unidades para la calcita (Back *et al.*, 1983; Deutsch *et al.*, 1982; Nordstrom y Ball, 1989; Tena *et al.*, 1990; etc). Para los minerales aluminicos o aluminosilicatados de interés, cuya constante de equilibrio se ve afectada por problemas de grado de cristalinidad o de tamaño de partícula (Helgeson *et al.*, 1978), o bien se ha estimado directamente el IS para dos fases de cristalinidad extrema (p. ej.: para gibbsita y pirofilita) o bien se ha definido el rango de incertidumbre de su IS a partir de los valores de la constante de equilibrio de esas dos fases con distinto grado de cristalinidad (caso de la caolinita, con un rango de incertidumbre de $\pm 0,5$ unidades; Michard *et al.*, 1986). Y, por último, para los índices de saturación de albita y feldespato potásico se han considerado los mismos rangos de incertidumbre (en torno a $\pm 0,35$ unidades de IS) considerados por Michard *et al.* (1986). Una discusión más detallada de las incertidumbres asociadas a los cálculos de índices de saturación puede verse en Auqué (1993).

Características geoquímicas generales. Análisis comparado

Los principales caracteres geoquímicos de las soluciones termales analizadas (tabla 1) resultan coincidentes con los establecidos para el resto de los sistemas termales pirenaicos, incluyéndolas en el conjunto de aguas termales genéricamente conocidas como sulfurosas-sódicas (Boulègue *et al.*, 1976; Boulègue, 1979; Michard y Fouillac, 1980) o alcalinas (Michard y Roekens, 1983; Michard, 1990). Estos caracteres pueden resumirse en:

— muy baja mineralización (con valores calculados de fuerza iónica inferiores a 10^{-2} molal; tabla 2) de las soluciones termales,

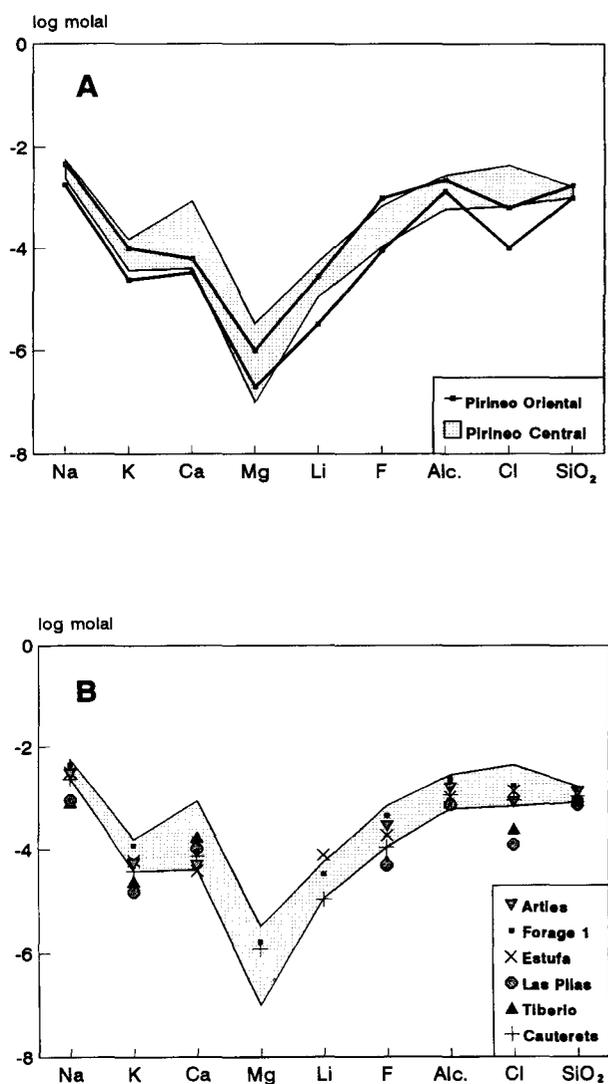


Fig. 2.—Caracteres composicionales de los sistemas geotermales pirenaicos. A. Comparación de los rangos de concentración para los elementos mayores o más característicos en los sistemas geotermales del Pirineo Oriental y Central francés (definidos a partir de los datos presentados por Michard, 1990). B. Concentraciones de los manantiales estudiados comparadas con los rangos definidos en el Pirineo Central francés.

— valores de pH considerablemente elevados (de 8,6 a 9,52 para el conjunto de manantiales presentados en la tabla 1),

- sodio como catión dominante,
- ausencia de un anión de concentración claramente preponderante sobre los demás,
- caracteres sulfurosos, con desprendimiento de H₂S en condiciones de surgencia y desarrollo frecuente de actividad bacteriana (identificable en casi todas las manifestaciones estudiadas),
- baja concentración de Mg, que se traduce en

casi todos los análisis examinados en valores situados por debajo del límite de detección analítico (en los sistemas geotermales franceses la concentración de este elemento es del orden de 10⁻⁶ a 10⁻⁷ molal; Michard y Fouillac, 1980; Michard, 1990).

Considerando los rasgos composicionales determinados en los sistemas geotermales de la vertiente francesa como término comparativo, puede obtenerse una caracterización más detallada del quimismo en los manantiales estudiados. A modo de referencia, en la figura 2A se han representado los rangos de concentración de los elementos mayoritarios y/o característicos de estas soluciones en el Pirineo Oriental y Central (Occidental) francés, a partir de los conjuntos de datos presentados por Michard (1990) para los manantiales más representativos del carácter termal en cada sistema. Como puede apreciarse, los rangos de Na, K, SiO₂ y F son muy similares en los sistemas de ambas áreas geográficas y los de Li, Mg o alcalinidad presentan escasas variaciones de un conjunto a otro. Las mayores diferencias se establecen en el caso de Ca y Cl: el rango de concentración de calcio en los sistemas del Pirineo Central es considerablemente más amplio que el definido para el conjunto del Pirineo Oriental, mientras que no existe solapamiento en el rango de concentración del cloruro de ambas zonas (la concentración de este anión es mayor en los manantiales del Pirineo Central).

La concentración de Na, K, SiO₂ o Mg en estos sistemas está controlada por la existencia de idénticas situaciones de equilibrio heterogéneo en profundidad y, además, no suele verse afectada por procesos de reequilibrio agua-roca durante el ascenso de las soluciones termales (p. ej.: Michard y Fouillac, 1980; Michard y Roekens, 1983). Puesto que, por otro lado, el rango de temperaturas calculadas para los reservorios de los sistemas de ambas áreas geográficas es análogo (Michard, 1990), resultan justificables los similares rangos de concentración encontrados para estos elementos independientemente de su situación en el Pirineo francés.

La importante variabilidad del Cl está condicionada, a su vez, por el comportamiento típicamente móvil (no controlado por situaciones de equilibrio heterogéneo; p. ej.: Michard, 1990) de este elemento. Ello implica que sus contenidos en las soluciones termales dependen, fundamentalmente, de los que presentan las aguas meteóricas de recarga de los sistemas, pudiendo establecerse incluso dependencias de proximidad o lejanía al mar de las precipitaciones como causa de la variabilidad de las concentraciones de cloruro (Michard y Fouillac, 1980). El mayor rango de variación de las concentraciones de calcio (elemento, en principio, también controla-

do por equilibrios heterogéneos en profundidad) en los sistemas del Pirineo Central-Occidental está justificada por la existencia de procesos de reequilibrio durante el ascenso de las soluciones termales de mayor entidad en los sistemas de esa zona (Michard, 1990).

En este contexto, el análisis del quimismo de los sistemas analizados en este estudio evidencia algunos aspectos de interés. En la figura 2B se han representado los caracteres composicionales de estos sistemas respecto a los mismos elementos y rangos señalados para los sistemas del Pirineo Central francés (y de los que forman parte las surgencias de Luchon y Cauterets). Como puede apreciarse, los contenidos de calcio de los manantiales estudiados casi reproducen el mismo rango de oscilación definido para los sistemas del Pirineo Central francés por lo que, comparativamente y en una primera aproximación, pueden existir procesos de reequilibrio que afecten a este elemento durante el ascenso de las soluciones estudiadas.

Los contenidos de cloruro presentan todavía un mayor rango de variación que el definido para el Pirineo Central francés, fundamentalmente caracterizado por las concentraciones considerablemente más bajas de este anión en los manantiales de Panticosa y Benasque (más próximas a las existentes en los sistemas geotermales del Pirineo Oriental francés; fig. 2A). Las concentraciones del resto de elementos coinciden con las definidas para los sistemas del Pirineo Central francés, excepto de nuevo en el caso de los manantiales de Panticosa y Benasque en los que las concentraciones de Na y K (y también las de F) son apreciablemente más bajas que las existentes en el Pirineo Central (fig. 2B) y Oriental (fig. 2A) francés. E incluso son las más bajas respecto a las presentadas por Michard (1990) para sistemas de aguas alcalinas de este tipo en otras áreas geográficas.

Los rangos composicionales de las soluciones estudiadas resultan, en términos generales, coincidentes con los determinados para el resto de sistemas geotermales pirenaicos; y particularmente reproducen algunos de los caracteres más específicos de los situados en la misma zona geográfica (Pirineo Central). Las concentraciones anómalamente bajas de potasio y sobre todo de sodio en los manantiales de Panticosa y Benasque resultan consistentes, no obstante, con sus también más bajas concentraciones de cloruro: los contenidos de este último componente, de comportamiento típicamente móvil, se encuentran relacionados en proporción directa con los de los elementos factiblemente controlados en profundidad por situaciones de equilibrio (K y Na entre otros) en este tipo de sistemas a través de la condición de neutralidad eléctrica

(p. ej.: Michard, 1990). Las bajas concentraciones de sodio y potasio constituyen un carácter distintivo de los manantiales de Panticosa y Benasque aunque aparentemente relacionado con las pautas geoquímicas generales de este tipo de sistemas.

Las diferencias composicionales existentes entre los manantiales estudiados (tabla 1) son consecuencia, por tanto, de las distintas temperaturas a las que se establecen los equilibrios heterogéneos en profundidad, de los caracteres químicos de las aguas de recarga en cada sistema y de la existencia de procesos locales de reequilibrio durante el ascenso de las soluciones. *A priori*, la incidencia de procesos de interacción agua-roca en la parte terminal del circuito hidrotermal con las litologías en las que se produce la surgencia (no siempre de naturaleza granítica; véase Situación geográfica y contexto geológico) es mínima.

Un segundo aspecto a considerar en este análisis comparado hace referencia a los valores de pH determinados en surgencia. Dentro de los generalizados y característicos elevados valores de pH de este tipo de sistemas, puede observarse la existencia de una relación inversa entre este parámetro y la temperatura de surgencia. En aquellos sistemas constituidos por múltiples surgencias, entre las que pueden establecerse relaciones simples de enfriamiento conductivo de distinta intensidad, el pH de las soluciones aumenta al descender la temperatura (Michard y Fouillac, 1980; Michard y Roekens, 1983; Michard, 1990; etc). Esta variación en el pH de soluciones que mantienen su composición global constante se encuentra justificada por la modificación que sufren las constantes de equilibrio de los pares ácido-base activos ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{H}_4\text{SiO}_4^0/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$, H^+/OH^- , etc) al descender la temperatura (ver p. ej.: Michard y Fouillac, 1980).

El similar marco geológico y geoquímico de las aguas termales alcalinas hace que esta relación entre pH y temperatura de surgencia se mantenga (de forma más grosera) cuando se considera globalmente la totalidad de los sistemas geotermales pirenaicos. Considerando los valores de pH y temperatura de los manantiales de mayor temperatura en cada sistema (fig. 3A) sigue apreciándose una tendencia de disminución del pH al aumentar la temperatura de surgencia, especialmente evidente en el caso de los valores de temperatura más extremos. Los manantiales con temperaturas en torno a los 25° C presentan valores superiores a 9,5, mientras que en los de temperaturas próximas a los 70° C los valores de pH son más bajos, del orden de 8,5 (Michard y Fouillac, 1980; Michard y Roekens, 1983; etc).

Casi todos los manantiales estudiados en este trabajo presentan una temperatura de surgencia en

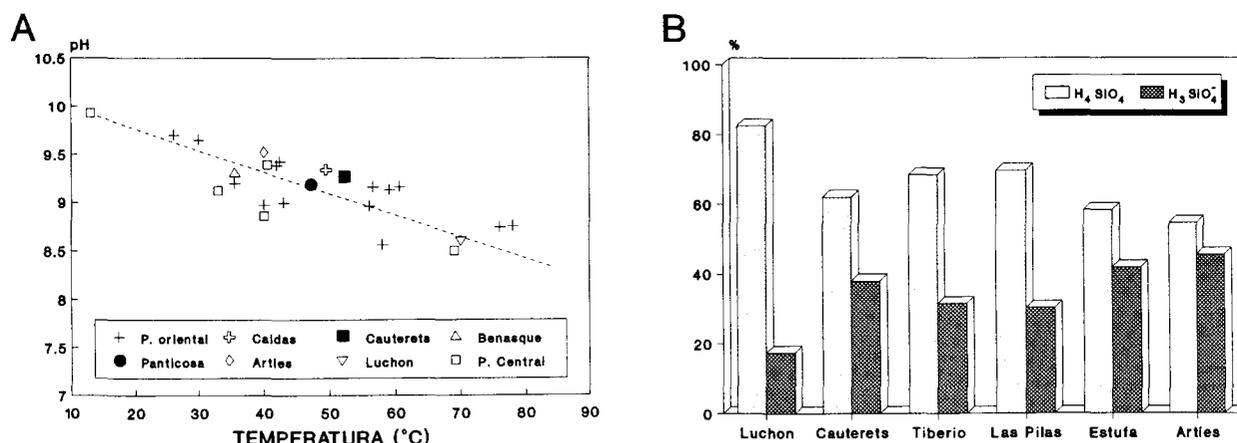


Fig. 3.—A. Relación entre pH y temperatura de surgencia para los manantiales estudiados, comparada con la definida a partir de los manantiales más representativos de los sistemas geotermales en el Pirineo Central y Oriental francés (datos tomados de Michard, 1990). B. Distribución de especies de la sílice (expresada porcentualmente) en condiciones de surgencia para los manantiales estudiados.

torno a los 35-50° C (tabla 1), es decir, en el rango medio de temperaturas en el que es mayor la dispersión de valores (fig. 3A) y mayor es la incidencia de las características particulares de cada sistema en la relación pH-temperatura. No obstante y en términos generales, se incluyen dentro del rango global de esta relación para todo el conjunto de sistemas geotermales pirenaicos, especialmente si se considera en la estimación el manantial de Luchon, con una temperatura extrema de 70° C y el valor de pH más bajo de todos los determinados (tabla 1). Y, particularmente, en los sistemas de Panticosa, Caldas y Luchon (Auqué, 1993) puede verificarse la existencia de una relación inversa entre pH y temperatura de surgencia similar a la determinada para otros sistemas geotermales pirenaicos y características de la evolución de estas soluciones durante los procesos de ascenso y enfriamiento conductivo.

Caracteres fisicoquímicos: cálculos de especiación-solubilidad

Los cálculos de especiación y de índices de saturación en las surgencias-tipo de los sistemas estudiados pueden completar la caracterización de algunos aspectos destacados de estas soluciones termal. Los trabajos previos realizados en sistemas análogos a los aquí estudiados permiten dirigir el interés de ambos cálculos hacia la verificación de determinadas características. De esta forma, los cálculos de especiación se centrarán en la determinación de la distribución de especies de aluminio y sílice, como elementos básicos en la evolución geoquímica de este tipo de sistemas, y en la de los valores de la presión parcial de CO₂ de las soluciones.

Los cálculos de saturación en condiciones de surgencia se realizarán respecto a los minerales primarios de los reservorios graníticos para los que se ha verificado la existencia de situaciones de equilibrio con la solución termal en profundidad (cuarzo o calcedonia, albita y feldespato potásico; p. ej.: Michard y Roekens, 1983; Michard *et al.*, 1986; Michard, 1990); pero, fundamentalmente, se referirán a los de las fases minerales de precipitación factible durante el ascenso de las soluciones (minerales secundarios carbonatados como la calcita, y aluminicos o aluminosilicatados como gibbsita, caolinita y/o pirofillita; Michard *et al.*, 1979; Michard y Fouillac, 1980; Michard y Roekens, 1983). La delimitación de situaciones de equilibrio en condiciones de surgencia respecto a alguna de ellas indicará la existencia de un proceso de reequilibrio si se mantiene esa situación en el rango de temperaturas definido para todo el conjunto de manantiales (p. ej.: Michard *et al.*, 1979), en una aproximación cercana al tratamiento de problema inverso en modelización geoquímica (Auqué, 1993).

Resultados en la distribución de especies en solución

Los resultados obtenidos en los cálculos de especiación para el aluminio demuestran que la forma dominante y prácticamente la única significativa corresponde a la especie Al(OH)₄⁻, con rangos de concentración entre 10⁻⁵ y 10⁻⁶ molal. El resto de formas hidrolizadas representan un porcentaje insignificante (con órdenes de magnitud de 10⁻¹⁰ a 10⁻¹⁷ molal), lo mismo que las formas aluminofluo-

Tabla 2.— Resultados seleccionados de los cálculos de especiación-solubilidad realizados en condiciones de surgencia para los manantiales termales del Pirineo Central.

	Tiberio (Panticosa)	Las Pilas (Benasque)	Arties	Estufa (Caldas)	Forage 1 (Luchon)	Cauterets Sud ¹
FI (molal).....	0,0020	0,0014	0,0036	0,0039	0,0059	0,0031
log pCO ₂	-4,76	-4,88	-4,89	-4,94	-3,26	-4,60
IS cuarzo	0,52	0,52	0,61	0,49	0,47	0,40
IS calcedonia.....	0,15	0,12	0,23	0,13	0,16	0,05
IS gib. (crist.)	-1,54	-1,37	-1,78	-1,61	-1,85	—
IS gib. (am.)	-4,04	-3,97	-4,36	-4,10	-4,19	—
IS caolinita	0,20	0,44	-0,18	-0,01	-0,39	—
IS calcita	0,18	0,02	0,06	-0,38	0,20	0,03
IS albita.....	0,34	0,18	0,89	0,77	0,37	—
IS feld. K.....	0,97	0,91	1,59	1,38	0,90	—

¹ Los índices de saturación para las fases aluminicas y aluminosilicatadas en este manantial no pueden ser determinados debido a la ausencia del dato analítico de aluminio (tabla 1).

juradas (sus concentraciones se sitúan en órdenes de magnitud de 10⁻¹² a 10⁻²² molal).

Estos resultados son coherentes con los elevados valores de pH de las soluciones en condiciones de surgencia y similares a los ya definidos por Michard *et al.* (1979) para sistemas geotermales análogos. El control de aluminio en solución por parte de la especie Al(OH)₄⁻ determina que la solubilidad de las fases aluminosilicatadas disminuya al descender la temperatura durante los procesos de enfriamiento de estas soluciones termales, haciendo factible la precipitación (Michard *et al.*, 1979) de alguna de estas fases durante el ascenso de la solución termal. Esta circunstancia diferencia, además, el comportamiento de este tipo de aguas termales alcalinas respecto a las soluciones ricas en CO₂ instaladas también en materiales graníticos: en estas últimas son las especies aluminofluoruradas las que controlan la especiación del aluminio (p. ej.: Michard *et al.*, 1979; Sanjuan *et al.*, 1988) condicionando que la solubilidad de las fases aluminosilicatadas aumente al disminuir la temperatura de la solución y favoreciendo, por tanto, la existencia de procesos de disolución de estas fases durante el ascenso de la solución termal hasta la surgencia.

La especiación de la sílice en este tipo de soluciones también se encuentra considerablemente influida por sus caracteres básicos. En la figura 3B se han representado los porcentajes de las especies de este elemento calculados con el código PHREEQE y puede observarse que su distribución varía de forma sustancial según el manantial considerado, de acuerdo con los caracteres específicos de las distintas surgencias. Así, la proporción de la especie ionizada (H₃SiO₄⁻) es importante en los manantiales de Estufa y Arties, surgencias que tienen los valores de pH más elevados de todas las consideradas (tabla 1); y los menores porcentajes de esa especie se encuentran asociados a las aguas de menor pH (caso de Luchon, por ejemplo).

La presencia de porcentajes tan elevados de esta especie ionizada de sílice tiene una trascendencia considerable en varios aspectos: por un lado, delimita la existencia de proporciones apreciables de una especie no carbonatada (H₃SiO₄⁻) que contribuye a la alcalinidad total y que constituye un par ácido-básico (H₄SiO₄/H₃SiO₄⁻) activo en estas soluciones; y, por otro, impide el uso del clásico geotermómetro SiO₂-cuarzo/calcedonia (Arnorsson *et al.*, 1983; Auqué *et al.*, 1986) en la forma usual utilizada en prospección geotérmica.

Los cálculos de especiación también permiten hacer una estimación de los valores de presión parcial de CO₂ a partir de los valores analíticos de pH y alcalinidad. En la tabla 2 se presentan los valores obtenidos para estos parámetros. Puede observarse que las aguas de más elevado pH en surgencia (caso de Estufa, Tiberio, Arties o Las Pilas) presentan los valores más bajos de presión parcial de CO₂ (expresada en forma logarítmica), en tanto que las surgencias con pH inferiores a 9 (Luchon) presentan los mayores valores.

La presión parcial de CO₂ calculada para los manantiales de Luchon (log pCO₂ = -3,26) pone de manifiesto una situación de cuasi-equilibrio respecto al valor de presión parcial de CO₂ atmosférico. En cambio, resulta destacable el desequilibrio de la presión parcial de CO₂ de las soluciones con valores de pH superiores a 9 respecto al valor atmosférico: el log pCO₂ oscila entre -4,6 y -4,94 frente al -3,5 correspondiente a la atmósfera. Este hecho evidencia una considerable tendencia por parte de estas soluciones a tomar CO₂ cuando pasan a condiciones subaéreas. Y explica la existencia de fenómenos de contaminación de las aguas por CO₂ atmosférico en algunos de los sistemas estudiados (Caldas de Bohí; Auqué, 1993) u otros de caracteres análogos (Michard *et al.*, 1986).

Estados de saturación de las soluciones en condiciones de surgencia

En la tabla 2 se indican los valores de índice de saturación (ecuación 2) respecto a algunas de las fases minerales (primarias y secundarias) de interés en los sistemas de aguas alcalinas. Respecto a las variedades alotrópicas de la sílice, los valores de *IS* para el cuarzo indican situaciones de marcada sobresaturación de las soluciones respecto a esta fase mineral; mientras que respecto a la calcedonia los valores determinados también indican estados de sobresaturación (menos marcados que para el cuarzo) o de cuasiequilibrio (caso de Cauterets Sud, con un valor de *IS* dentro del rango de incertidumbre asignado a esta fase; ver Metodología).

Los valores de *IS* respecto a los feldespatos muestran, en general, estados de sobresaturación en las condiciones de surgencia. No obstante, en los manantiales de Panticosa y Benasque los estados de sobresaturación respecto al feldespato potásico son menos marcados que en el resto de manantiales y parangonables al determinado en Luchon, con una temperatura considerablemente mayor. Y respecto a la albita, los estados de saturación para las soluciones de esos dos sistemas se hacen prácticamente indistinguibles de una situación de equilibrio (con valores similares de nuevo al de Luchon; tabla 2) a diferencia de lo que ocurre en Arties o Caldas, en los que las soluciones muestran estados de sobresaturación respecto a ese mineral. Las menores concentraciones de potasio y, especialmente, de sodio existentes en los manantiales de Panticosa y Benasque (tabla 1) condicionan estas diferencias en los valores de *IS* para los feldespatos.

Puede concluirse que, en términos generales, las soluciones termales en condiciones de surgencia se encuentran sobresaturadas respecto a la mineralogía fundamental de los materiales constitutivos de su reservorio. La solubilidad de esas fases minerales (cuarzo, calcedonia y feldespatos) desciende con la temperatura y las situaciones de equilibrio en profundidad que establecen con la solución termal en este tipo de sistemas (p. ej.: Michard, 1990) se resuelven, lógicamente, en estados de sobresaturación más o menos marcados dependiendo de la tasa de enfriamiento (la precipitación de estas fases durante el ascenso y enfriamiento de las soluciones se encuentra cinéticamente inhibida por lo que no existen transferencias de masa respecto a las mismas que amortigüen los estados de sobresaturación provocados por el descenso de temperatura).

Las bajas concentraciones de sodio en los sistemas de Panticosa y Benasque se traducen en estados próximos al equilibrio respecto a la albita en condiciones de surgencia. Esta circunstancia dificulta,

aparentemente, la existencia del equilibrio de la solución termal con esta fase mineral a mayor temperatura (en profundidad), normalmente señalada en los sistemas de aguas alcalinas asociadas a materiales graníticos (Michard, 1990); y constituye, por tanto, un aspecto destacado de estos sistemas que conviene analizar más detalladamente cuando se evalúen las condiciones fisicoquímicas de las soluciones en el reservorio en estudios posteriores.

Mayor interés presenta, a la escala de este trabajo, la determinación del estado de saturación de las soluciones respecto a las fases minerales que pueden precipitar durante su ascenso. De esta forma, los valores de *IS* respecto a la calcita para todos los manantiales estudiados se sitúan en un rango de $0,0 \pm 0,4$ unidades (tabla 2), rango ligeramente superior a la incertidumbre señalada para este cálculo (ver Metodología). Por tanto, puede considerarse la existencia de una situación de equilibrio o indistinguible del equilibrio (fig. 4A) respecto a la calcita para todas las surgencias consideradas, independientemente de las notables variaciones en los valores de temperatura, pH o presión parcial de CO_2 existentes entre ellas.

Pese a la importante incertidumbre en el cálculo de los índices de saturación respecto a las fases aluminicas y aluminosilicatadas, los resultados obtenidos indican que todas las soluciones están subsaturadas respecto a la gibssita, independientemente de que se consideren los datos termodinámicos propuestos para la variedad amorfa o cristalina de esta fase mineral en los cálculos (tabla 2). Y, por el contrario, se encuentran sobresaturadas respecto a la pirofillita (fase normalmente usada como análogo termodinámico de las esmectitas en cálculos de saturación; Helgeson *et al.*, 1978; Michard *et al.*, 1979), tanto considerando una fase de alta como de baja cristalinidad en los cálculos.

Los resultados de índice de saturación obtenidos para la caolinita (tabla 2) utilizando los datos de solubilidad propuestos por Michard (1983) para esta fase se encuentran dentro del intervalo de $IS = 0,0 \pm 0,5$ (fig. 4B), rango coincidente con la incertidumbre asignada a este cálculo para una situación de equilibrio. La variación de solubilidad de esta fase mineral en el rango de temperaturas de surgencia examinado (35,7 a 70,1° C) supone modificaciones de 3 unidades en el log *K* (considerablemente mayores que la incertidumbre de 0,5 unidades asignada al cálculo de *IS*) por lo que la asignación de una situación de equilibrio en surgencia respecto a la caolinita resulta razonablemente válida pese a las incertidumbres en el cálculo.

Estas observaciones resultan coincidentes con las definidas por el grupo de trabajo de Michard en sistemas análogos (p. ej.: Michard y Fouillac, 1980;

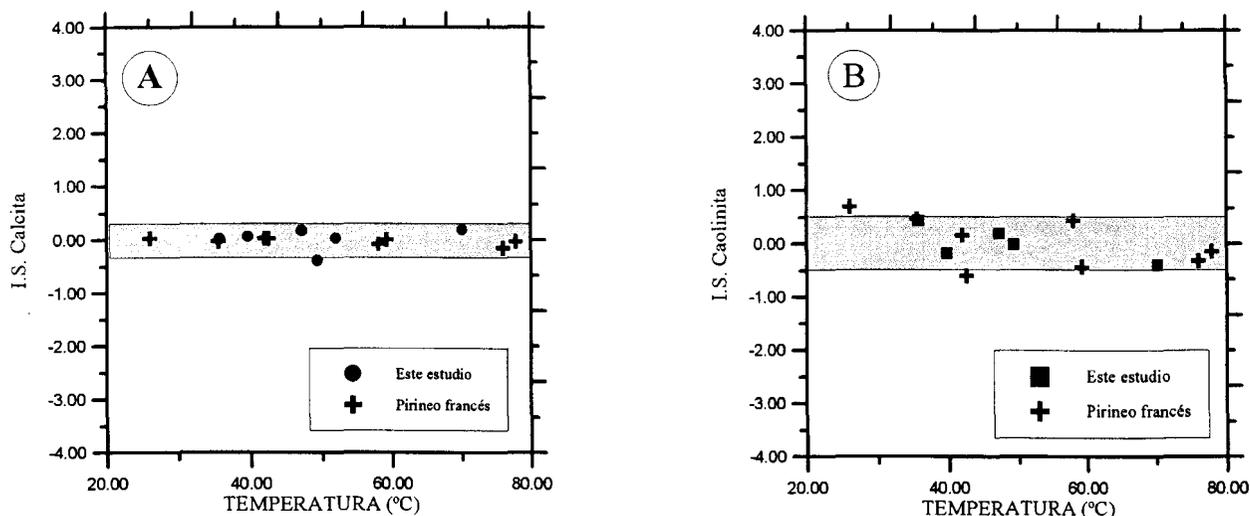


Fig. 4.—Resultados de los índices de saturación respecto a calcita (A) y caolinita (B) obtenidos en condiciones de surgencia para los manantiales estudiados. A efectos comparativos se incluyen los valores calculados para estos minerales en otros sistemas de caracteres análogos en el Pirineo. La franja sombreada corresponde al rango de incertidumbre definido para cada una de esas fases (ver Metodología).

Michard y Roekens, 1983) tal como puede apreciarse en la figura 4, en la que se comparan los estados de saturación respecto a calcita y caolinita en los sistemas estudiados con los definidos en las manifestaciones del Pirineo Oriental francés. Estos resultados señalan, en definitiva, la existencia de una situación de equilibrio respecto a calcita y caolinita para todas las manifestaciones estudiadas, en condiciones de surgencia e independientemente de su temperatura o pH. Situación que manifiesta la existencia efectiva de procesos de reequilibrio de las soluciones termales respecto a estas fases minerales y que, al menos en el caso de la caolinita, se traduce en la existencia de procesos de precipitación de esta fase mineral durante el ascenso de las soluciones termales (la existencia de este proceso de precipitación de caolinita ha sido detectada en las surgencias de estos sistemas; p. ej.: Gijbels *et al.*, 1980; Boulègue *et al.*, 1981).

Conclusiones

Los sistemas geotermales instalados en los materiales graníticos del Pirineo Central (Panticosa, Benasque, Arties, Caldas, Luchon y Cauterets) se diversifican en la parte terminal del circuito hidrotermal en múltiples surgencias afectadas, frecuentemente, por procesos de mezcla con aguas más frías y superficiales. Seleccionando de cada conjunto de manantiales aquellos más representativos del carácter termal (los de mayor temperatura de surgencia y no afectados por procesos de mezcla) puede com-

probarse que sus rasgos geoquímicos generales (valores de pH considerablemente elevados, carácter sulfuroso, muy baja mineralización, sodio como catión dominante y muy bajas concentraciones de magnesio) son los característicos de las aguas termales alcalinas asociadas a materiales graníticos.

Los rangos composicionales de los manantiales estudiados son similares a los descritos en los sistemas geotermales del Pirineo Central francés, especialmente caracterizados por una mayor dispersión en las concentraciones de calcio y mayores concentraciones de cloruros que las determinadas para el Pirineo Oriental. Los manantiales de Panticosa y Benasque presentan, no obstante, caracteres distintivos que afectan fundamentalmente a las concentraciones de sodio y potasio (las más bajas de las hasta ahora descritas para este tipo de sistemas de aguas alcalinas) y de cloruro (también más bajas que las señaladas para los manantiales del Pirineo Central).

La presión parcial de CO_2 en condiciones de surgencia presenta valores logarítmicos inferiores a $-3,5$, propiciando la existencia de fenómenos de contaminación por CO_2 atmosférico de estas soluciones. Por otro lado, los elevados valores de pH favorecen la existencia de importantes concentraciones de sílice ionizada (H_3SiO_4^-) y el predominio de la especie $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ como única forma preponderante de aluminio en solución.

Los índices de saturación calculados para las soluciones en condiciones de surgencia señalan la existencia de sobresaturaciones importantes respecto a las fases minerales con las que se establecen relaciones de equilibrio en profundidad en este tipo

de sistemas (fundamentalmente cuarzo, feldespato potásico y albita). La excepción a esta observación está representada por los manantiales de Panticosa y Benasque en los que existen situaciones próximas al equilibrio respecto a la albita, también en condiciones de surgencia.

Asimismo se ha determinado la existencia de situaciones de equilibrio respecto a calcita y caolinita para todos los manantiales, independientemente de sus condiciones específicas de pH y temperatura, lo que evidencia la presencia de procesos de reequilibrio (precipitación) efectivos durante el ascenso y enfriamiento de estas soluciones termales, de especial importancia en el caso de la caolinita; y que verifica uno de los caracteres más destacados en la evolución geoquímica definida para este tipo de sistemas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a ENHER, S. A., la cesión de los datos analíticos de los manantiales de Caldas de Bohí y, específicamente a los señores Regue-Godall y Muñiz, las facilidades en la consulta de los archivos sobre las campañas de prospección emprendidas por esa empresa en las manifestaciones termales pirenaicas. Asimismo, quieren agradecer al Servei Geològic de Catalunya, en la persona del señor Pep Corominas, su ayuda en la revisión de los datos y recopilaciones analíticas existentes en ese organismo; y al Dr. Sánchez Moral las sugerencias realizadas en la revisión crítica del manuscrito.

Referencias

- Arnorsson, S., Gunnlaugsson, E., y Svavarsson, H. (1983). The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 567-577.
- Arranz, E. (1991). *Petrología, estructura y geoquímica de los granitoides del Macizo de la Maladeta en su sector Tahüll-Lago Negro (provincia de Lérida)*, Tesis de Licenciatura, Univ. de Zaragoza, 173 págs.
- Auqué, L. F. (1993). *Estudio de sistemas geotermales en Aragón. Pautas de especiación y reacción aplicadas a la modelización de sistemas de baja-media entalpía*, Tesis Doctoral, Univ. de Zaragoza, 509 págs.
- Auqué, L. F., Sánchez Cela, V., y Fernández, J. (1986). Métodos geotermométricos en la determinación de la temperatura de base en aguas termales. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 46, 161-172.
- Back, W., Hanshaw, B. B., Plummer, L. N., Rahn, P. H., Rightmire, C. T., y Rubin, M. (1983). Process and rate of dedolomitization: mass transfer and ^{14}C dating in a regional carbonate aquifer. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 94: 1415-1429.
- Ball, J. W., y Nordstrom, D. K. (1991). *User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*, US Geol. Surv., Open-File Report 91-183, 189 págs.
- Boulègue, J. (1979). Formation des eaux thermales sulfurées des Pyrénées Orientales. Origine du Soufre. Géochimie du fer et du cuivre. *J. Français d'Hydrologie*, 10, 91-102.
- Boulègue, J., Fouillac, C., y Michard, G. (1981). Dépôts minéraux à l'émergence des sources thermales sulfurées sodiques des Pyrénées Orientales. *Bull. Minéral.*, 104, 661-668.
- Boulègue, J., Fouillac, C., Michard, G., y Ouzounian, G. (1976). *Applications géothermiques de l'étude géochimique des eaux thermales de La Maladeta (Pyrénées Orientales)*, Seminar on Geothermal Researches, vol. II, 455-468 (EUR 5920) CEE, Bruselas.
- Charlet, J. M. (1972). *Etude géologique et pétrographique du Massif Granitique de La Maladeta (Pyrénées Centrales Espagnoles)*, Tesis Doctoral, Facultad Politécnica de Mons, 115 págs.
- Chevalier-Lemire, G., Pigassou, R., Rigai, R., y Vilmus, T. (1990). Etude des variations naturelles du débit des sources thermales à Luchon (Haute-Garonne, France) par modèle hydrologique global pluies-débites. *Hydrogeologie*, 4, 287-296.
- Criaud, A., y Vuataz, D. (1984). *Etude géochimique et géothermique des eaux sulfurrées sodiques de Luchon, Pyrénées*, Rapport du BRGM 84 SGN 384 IRG, 61 págs.
- Debon, F. (1975). *Les massifs granitoïdes à structure concentrique de Caunterets-Panticosa (Pyrénées Occidentales) et leurs enclaves*, Sci. Terre, mem. 33, 2 vols., 420 págs.
- Deutsch, W. J., Jenne, E. A., y Krupka, K. M. (1982). Solubility equilibria in basalt aquifers: the Columbia Plateau, Eastern Washington, USA. *Chem. Geol.*, 36, 15-34.
- Gijbels, R., Grieken, R. van, Blommaert, W., Delannote, R. van, y T'Dack, L. van (1980). Trace elements geochemistry in thermal waters from Plombières-les-Bains (Vosges) and Amélie (Pyrénées). *Advances in European Research*, ECC, Estrasburgo, 135-140.
- Grimaud, D., Huang, S., Michard, G., y Zheng, K. (1985). Geochemical study of geothermal waters of Central Tibet (China). *Geothermics*, 14, 35-48.
- Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W., y Bird, D. K. (1978). Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.*, 278, 229 págs.
- IGME (1982). *Estudio de las manifestaciones termales de Extremadura, Salamanca, Aragón y Rioja, orientados a su posible explotación como recursos geotérmicos*, Memoria, tomo II.
- IGME (1984). *Proyecto de investigación geotérmica preliminar del Pirineo Central, zona meridional del Preitoral Catalán e Islas Baleares*.
- Iundt, F., y Soule, J. C. (1986). Le système hydrothermal de Caunterets. *J. Français d'Hydrologie*, 17, 221-229.
- Kleinsmiede, W. F. (1960). The geology of the Valle de Arán (Central Pyrénées). *Leidse Geologische Mededeelingen*, 25, 131-241.
- Michard, G. (1983). *Recueil de données thermodynamiques concernant les équilibres eaux-minéraux dans les réservoirs géothermaux*, Rapp. Comm. Eur., Bruselas, EUR 8590 FR.
- Michard, G. (1990). Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W y F) in deep hot waters from granitic areas. *Chem. Geol.*, 89, 117-134.

- Michard, G., y Fouillac, C. (1980). Contrôle de la composition chimique des eaux thermales sulfurées sodiques du Sud de la France. En: Y. Tardy (ed.), *Geochemie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches*, Elements, Tarbes, págs. 147-166.
- Michard, G., y Roekens, E. (1983). Modelling of the chemical composition of alkaline hot waters. *Geothermics*, 12, 161-169.
- Michard, G., Grimaud, D., D'Amore, F., y Fancelli, R. (1989). Influence of mobile ion concentrations on the chemical composition of geothermal waters. Example of hot springs from Piemonte (Italy). *Geothermics*, 18, 729-741.
- Michard, G., Ouzounian, G., Fouillac, C., y Sarazin, G. (1979). Contrôle des concentrations en aluminium dissous dans les eaux des sources thermales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 147-156.
- Michard, G., Sanjuan, B., Criaud, A., Fouillac, C., Pentcheva, E. N., Petrov, P. S., y Alexieva, R. (1986). Equilibria and geothermometry in hot waters from granites of SW Bulgaria. *Geochem. J.*, 20, 159-171.
- Nordstrom, D. K., y Ball, J. W. (1989). Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytic errors. *Sci. Géol. Bull.*, 42, 269-280.
- Nordstrom, D. K., Ball, J. W., Donahoe, R. J., y Whittemore, D. (1989). Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1727-1740.
- Nordstrom, D. K., Plummer, L. N., Langmuir, L., Busenberg, E., May, H. M., Jones, B. F., y Parkhurst, D. L. (1990). Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitation. En: Melchior y Basset (eds.), *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, ACS Symp. Series, 416, 398-413.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C., y Plummer, L. N. (1990). PHREEQE, a computer program for geochemical calculations. *US Geol. Surv. Water Res. Inv.*, 80-96, 193 págs.
- Plummer, L. N. (1984). Geochemical modeling: a comparison of forward and inverse methods. En: B. Hitchon y E. I. Wallick (eds.), *Practical Applications of Ground Water Geochemistry*, Proceedings of First Canadian/American Conference on Hydrogeology, Banff, Alberta, Canadá.
- Sanjuan, B., Michard, A., y Michard, G. (1988). Influence of the temperature of CO₂-rich springs on their Al and REE contents. *Chem. Geol.*, 68, 57-68.
- Tena, J. M., Auqué, L. F., Gimeno, M. J., Fernández, J., y Mandado, J. (1990). El equilibrio cuarzo/solución de 0 a 100° C. Variaciones en el cálculo de K según los calibrados geotermométricos y las funciones de T utilizadas en programas de modelización geoquímica. *Estudios Geol.*, 46, 15-24.
- Zwart, H. J. (1972). *Geological map of the Pyrénées, Scale 1:200000*, Geological Institute Leiden Univ. (compilado por C. P. J. Roest y H. J. Zwart).
- Zwart, H. J. (1986). The variscian geology of the Pyrénées. *Tectonophysics*, 129, 9-27.

Recibido el 24 de enero de 1996.
Aceptado el 16 de julio de 1996.