HIDROGEOQUIMICA DE LOS MANANTIALES SULFHIDRICOS Y FERRUGINOSOS DE LAS FACIES PURBECK-WEALD DEL NOROESTE DE LA CORDILLERA IBERICA (PROVINCIA DE SORIA)

J. G. Yélamos* y E. Sanz Pérez**

RESUMEN

El objetivo de este trabajo consiste en el estudio de la composición química de las aguas de los manantiales sulfhídricos y ferruginosos existentes en la provincia de Soria. Este tipo de surgencias se encuentran principalmente en los materiales de las facies Purbeck-Weald, y más concretamente en los afloramientos del grupo Oncala.

Los manantiales sulfhídricos son de facies sulfatada cálcica, pH neutro o básico, y se concentran en el sector oriental del grupo Oncala; en la mayoría de los casos, el origen del H_2S parece deberse a procesos de reducción de sulfatos en presencia de materia orgánica. Los manantiales ferruginosos tienden a ser más frecuentes en el sector oeste del grupo Oncala, donde presentan un carácter bicarbonatado cálcico, muy baja salinidad y pH ácido. Estas diferencias en la facies hidroquímica se corresponden con un cambio lateral de facies del grupo Oncala: éste presenta sedimentos terrígenos poco solubles en el sector occidental, y rocas calcáreas y evaporitas en el sector occidental.

Por otro lado, ningún manantial ferruginoso tiene H_2S y a la inversa, en ningún manantial sulfhídrico se detecta Fe, aunque en ocasiones ambos tipos de surgencias estén próximas y sobre el mismo tipo de litología. Este hecho es coherente con la posición de estos tipos de aguas dentro de los diagramas de pH/Eh.

Palabras clave: Aguas subterráneas, hidrogeoquímica, Soria Purbeck-Weald, aguas sulfhídricas, aguas ferruginosas, diagramas de pH-potencial redox.

ABSTRACT

The goal of this article is to study the chemical composition of the sulfide-bearing and iron-rich springs in Soria. These springs are mainly located on sedimentary rocks of the Purbeck-Weald facies and most precisely in the Oncala group materials.

Sulfide-bearing spring water belongs to calcium sulfate facies. Its pH is basic or neutral. This kind of springs is mainly in the eastern area of Oncala group. Sulfate reduction with presence of organic matter seems to be the most common ORIGIN of the H_2S . Iron-rich springs are more often located in the westside of Oncala group. Water of these springs has calcium bicarbonate character, very low salinity and acid pH. These differences on major ion chemical composition likely show the influence of the lithologic and mineralogic changes in the Oncala group. It presents low soluble terrigenous sediments in the western area whereas eastward there is a facies lateral change with the appearance of carbonates and sulfates.

On the other hand, none of the iron-rich springs contains H_2S and conversely Fe is never detected in the sulfide-bearing springs, although sometimes they appear together. This fact is in accordance with the plot of the two water types have in the pH/Eh diagrams.

Key words: Ground water, hydrogeochemistry, Soria Purbeck-Weald, sulfide-bearing water, iron-rich water, Eh-pH diagrams.

* Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. C-VI. Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma. 28049 Madrid.

** Departamento de Ingeniería y Morfología del Terreno. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos Canales y Puertos. Universidad Politécnica. 28040 Madrid.

Introducción

La provincia de Soria apenas tiene tradición balneoterapia pues realmente no ha contado con establecimientos médicos propiamente dichos. En las épocas de mayor auge de los balnearios (finales del siglo pasado y principios del actual), a lo más que se llegó fue al acondicionamiento de algunos manantiales sulfhídricos. Este tipo concreto de aguas medicinales eran casi las únicas que se aprovecharon para fines terapéuticos, principalmente para infecciones cutáneas y trastornos intestinales. Sin embargo, en los afloramientos de los materiales de la facies Purbeck-Weald soriana son relativamente abundantes los manantiales y captaciones de aguas subterráneas mineromedicinales de bajo caudal. Principalmente se trata de aguas de naturaleza sulfuídrica o ferruginosa, cuyas peculiares características químicas parecen guardar una notable relación con los tipos de litologías sobre los que aparecen los puntos de agua, tal como se muestra en el presente trabajo.

Objetivos y metodología de trabajo

La investigación que se perseguía inicialmente tenía un objetivo más amplio que el que se recoge en el título; se pretendía la caracterización hidroquímica de las aguas minerales, termales y mineromedicinales de la provincia de Soria. Para la localización e inventario de puntos de agua de estas características se recurrió a tres fuentes de información: 1) Una recopilación bibliográfica exhaustiva de los trabajos geológicos previos, desde los primeros estudios realizados en el siglo pasado por la Comisión del Mapa Geológico de España como los trabajos de Aránzazu (1877) o Palacios (1890). Junto con la labor de inventario, esta recopilación aportó el conocimiento del medio geológico, básico para poder establecer el origen de estos peculiares puntos de agua.

2) Una encuesta a todos los Ayuntamientos y farmacéuticos de la provincia de Soria, solicitando de forma sencilla y escueta información sobre la existencia de aguas termales o mineromedicinales.

3) Con la información recopilada en las dos fases anteriores, se realizó una campaña de campo, en la que a la vez que se fueron cogiendo muestras de agua para ulterior análisis, se localizaron nuevos manantiales no recogidos en las dos etapas de trabajo anteriores.

Las aguas sulfhídricas son las más importantes del conjunto de las aguas minerales, termales y mineromedicinales de Soria, y en segundo lugar las de carácter ferruginoso. Estas son más numerosas

Fig. 1.—Situación geográfica de los manantiales sulfhídricos y ferruginosos de Soria. La numeración de los puntos de agua coincide con la que aparece en la figura 2. A) Fuente de los Baños. B) Fuente de Urex. C) Fuente de Somaen. D) Fuente de Beratón.

que las sulfhídricas (véase la fig. 1) pero, frecuentemente, se trata de pequeños rezumes que no pueden ser muestreados o bien de pozos fuera de servicio, precisamente por su alto contenido en hierro. Las aguas termales en Soria son prácticamente inexistentes con la excepción de un par de surgencias en la importante falla a la que se asocian las Termas de Alhama de Aragón. Por estos motivos, en este trabajo nos hemos centrado en las aguas sulfhídricas, y en menor medida en las ferruginosas.

Geología

Características generales de la facies Purbeck-Weald

Los afloramientos de la facies Purbeck-Weald se extienden desde el norte de las provincias de Soria y Burgos hasta el sur de la de Logroño. Su estudio fue iniciado por Palacios y Sánchez Lozano (1885) y seguido por Sáenz (1933, 1948) quien definió cinco grupos sedimentarios. Más tarde, Beuther *et al.* (1965) distinguieron también cinco conjuntos que, aunque no coinciden exactamente con los de Sáenz, sí que mantienen una cierta analogía.

Estos grupos se denominan, de techo a muro: Oliván, Enciso, Urbión, Oncala y Tera. El grupo Oliván está constituido exclusivamente por materiales detríticos. El grupo Enciso está formado por materiales detríticos con calizas y margas interestratificadas. El grupo Urbión está formado por alternancias pelítico-samíticas, con un conjunto detrítico grosero en la base. El grupo Oncala está constituido por carbonatos que pasan lateralmente a facies

detríticas y, finalmente, el grupo Tera es de naturaleza eminentemente detrítica.

La facies Purbeck-Weald de la región de estudio

La figura 2 presenta una síntesis estratigráfica de aquellos niveles del Purbeck-Weald relacionados con los manantiales sulfhídricos y ferruginosos, a partir de la cartografía geológica MAGNA que cubre la región de estudio. Este esquema estratigráfico se extiende de oeste a este y es representativo del tercio norte de la provincia, en una longitud de unos 100 kilómetros. En él se muestran, además de los niveles litológicos importantes, una serie de caracteres geológicos que parecen estar íntimamente relacionados con el origen de las aguas ferruginosas y sulfhídricas. Así, se han indicado aquellas formaciones de areniscas con especial abundancia de cemento ferruginoso y aquellas que presentan niveles delgados de yesos y margas negras intercalados, con presencia de materia orgánica. Se han señalado, asimismo, las capas que contienen abundancia de

cristales de pirita de forma dispersa, y los niveles donde éstos se concentran de forma especial. Por último, hemos de hacer notar la existencia de pequeños yacimientos de hidróxidos de hierro y de lignitos que, de forma esporádica, también aparecen en esta facies.

La facies Purbeck-Weald aparece representada en nuestra zona de estudio por los grupos Tera, Oncala y Urbión, aunque el grupo Oncala es el que se hace más ostensible, con un espesor variable entre 200 y 2.000 m. Por lo general, los materiales de esta facies presentan estructuras tectónicas de geometría sencilla, con suaves y amplios pliegues o series monoclinales con valores bajos de buzamiento.

Es una característica general en los grupos Tera y Oncala la de presentar un cambio lateral de facies, de tal manera que las secuencias situadas hacia el oeste de Soria son más detríticas, y hacia el este mucho más calcáreas. La porosidad de los niveles de areniscas del grupo Oncala y Urbión disminuye hacia el este, a medida que decrece el contenido en cemento ferruginoso, lo que se hace ostensible al este del meridiano de Soria, donde las areniscas

LITOLOGIA

Facies «Purbeck-Weald»: Grupo Tera: A. Cuarzoarenitas y arcillas con algún lentejón de caliza. B. Conglomerados con cantos y matriz de cuarzo. C. Areniscas y limolitas. Grupo Oncala: D. Cuarzoareniscas alternantes con limolitas verdes u oscuras. E. Calizas con Ostracodos y Characeas. F. Alternancia de areniscas y limolitas rojas. G. Calizas en lajas y areniscas. H. Calizas en lajas indiferenciadas. I. Calizas, margas negras y yesos negros. J. Alternancia en capas finas de calizas y margas con yesos negros. K. Calizas en lajas y margas. L. Calizas en lajas. Grupo Urbión. LL. Conglomerados silíceos con matriz limolítica arcillosa. M. Areniscas. N. Areniscas limosas. O. Alternancia samítica-pelítica. P. Alternancia de cuarzoarenitas y arcillitas rojas y verdes.

Facies «Utrillas»: Q. Areniscas blancas.

PUNTOS DE AGUA: Sulfhídricos: 1. Fuente Salobral de Vinuesa. 2. Fuente de la ermita de la Virgen de la Blanca (Suellacabras). 3. Fuente de la Dehesa (Ageda). 4. Fuente de Cigudosa. 5. Fuente de Valdeprado. 6. Fuente de Sarnago. 7. Sondeo de la Dehesa (Yanguas). 8. Fuente de Yanguas. 9. Fuente de Ontalvaro. 10. Fuente de los Tiñosos (San Pedro Manrique). 11. Fuente de Villarijo. 12. Fuente de Navajún (La Rioja). Ferruginosos: 13. Cigudosa. 14. Ventosa de San Pedro. 15. Sarnago. 16. Fuente Rovellano (Navaleno). 17. Fuente Raíz (Covaleta). 18. Fuente del Hierro (Vinuesa). 19. Fuentes del Pantano de la Cuerda del Pozo (Cidones-Vinuesa-Herrerros). 20. Fuente de Maluembre (Cidones). 21. Sondeos de Cidones. 22. Oteruelos. 23. Pedrajas y Valonsadero. 24. Santa María de las Hoyas. 25. Fuente Mineral (Abejar). 26. Muriel Viejo. 27. Fuente de Carbonera. 28. Sondeo de abastecimiento a Carbonera. 29. Fuente de la Mina (Golmayo). 30. Villaciervos. 31. Talveila.

- Manantiales sulfhídricos
- Manantiales ferruginosos
- Presencia de niveles yesíferos
- Presencia de materia orgánica (margas y yesos negros, lignitos)
- Formaciones detríticas con abundante cemento ferruginoso
- Cristales de pirita dispersos
- Concentraciones importantes de cristales de pirita
- Niveles de minerales de hierro de origen sedimentario (limolitas)

Fig. 2.—Síntesis estratigráfica de las facies Purbeck-Weald de la provincia de Soria y su relación con los manantiales sulfhídricos y ferruginosos.

suelen ser más compactas y con cemento más silíceo. En la comarca de Pinares, sin embargo, es muy general la alternancia de areniscas arcósicas y limolitas rojizas, que dan lugar a un relieve en cuevas característico de la zona. En esta misma comarca es frecuente la presencia de troncos fósiles ferruginosos, así como una relativa abundancia de lignitos en el sector de San Leonardo de Yagüe-Navaleno. A veces aparecen yacimientos de «hierro pobre», generalmente limolítico, de origen sedimentario o debido a segregación y migración hacia ciertos niveles más porosos de la roca del cemento ferruginoso; estos yacimientos aparecen de forma dispersa en la comarca de Pinares y campiña de Cidones y fueron motivo de antiguas denuncias de explotación.

Los manantiales ferruginosos son frecuentes en los materiales detríticos de la facies Purbeck-Weald, sobre todo en los grupos Oncala y Urbión. Posiblemente el hierro de estos manantiales tiene diversos orígenes. En las rocas de esta facies tiene una especial importancia el alto contenido en cemento ferruginoso de las series areniscosas. La migración de este elemento hacia el exterior forma costras ferruginosas en las paredes de los afloramientos de areniscas, en tafonis, diaclasas e incluso en los sillares utilizados en los monumentos románicos de Soria. También es muy frecuente su presencia en los planos de estratificación así como en los planos de las laminaciones cruzadas.

En algún caso concreto es posible que los manantiales ferruginosos estén relacionados con yacimientos de óxidos e hidróxidos de hierro o de piritas (fig. 2).

El yeso en la facies wealdica se presenta en pequeños niveles, intercalado generalmente entre margas negras o de color oscuro de unos 40 a 60 m de espesor. Frecuentemente, el yeso también presenta colores oscuros, lo que indica una relación con medios reductores.

Los yesos se hacen más abundantes hacia el este del meridiano de Soria, mientras que hacia el oeste tan sólo aparecen en la base del grupo Oncala (región de Vinuesa). Se concentran en niveles determinados y en áreas concretas pues hay numerosos cambios laterales de facies. En superficie, los afloramientos de yesos presentan rezumes blancos de sulfatos y disulfuros. A veces, relacionada con los niveles yesíferos, se ha podido detectar la presencia de azufre nativo que rellena las grietas (Palacios y Sánchez Lozano, 1885) como ocurre, por ejemplo, en la localidad de La Cuesta. En los niveles más areniscosos de la zona oriental (que dentro del grupo Oncala son minoría con respecto a los calcáreos) hay pequeños yacimientos de hidróxidos de hierro, como ocurre en la población de Las Fuesas. También aparecen cristales de galena y de otros minerales de plomo y cobre,

en filones de cuarzo o rellenando los paleokarst de la base del Kimmeridgiense (Mina de los Templarios en Valdejeña y de Loma-Charra en Olvega).

La presencia de cristales de pirita es una regla general en la zona oriental. Esta se presenta en forma de cubos y dodecaedros, en muchas ocasiones limonitizada. La pirita se distribuye de manera dispersa aunque no hay duda de que se asocia a ciertos niveles más que a otros, y dentro de éstos se presenta en áreas más localizadas. Así, es frecuente en calizas y margas, pero suele ser más abundante en estas últimas. La presencia de pirita no es exclusiva de los materiales de la facies Purbeck-Weald; también aparece en las margas y calizas del Jurásico marino, sobre todo al norte del paralelo de Fuentes de Agreda. Los cristales de pirita están ausentes en los niveles de margas y calizas en lajas donde se ubican la mayoría de los manantiales sulfhídricos.

Características de los análisis químicos

Para el estudio de las especies químicas presentes en los manantiales de la zona de estudio, contamos con 24 análisis químicos, que corresponden a 21 puntos de agua distintos. La mayoría de los análisis corresponden a manantiales sulfhídricos y ferruginosos, pero también se han cogido muestras en manantiales que no tienen ni H_2S ni Fe, a fin de poder contrastar el contenido en iones mayoritarios entre éstos y los que tienen carácter sulfhídrico o ferruginoso. Del total de 24 análisis, 17 corresponden a puntos de agua visitados y muestreados personalmente por los autores, mientras que los 7 análisis restantes han sido tomados de trabajos previos.

Durante los trabajos de campo, aparte de la toma de muestras, se midió *in situ* la temperatura, el pH, la conductividad y el caudal. Estos parámetros se recogen en la tabla 1, junto con el error en el balance de equivalentes de cationes-aniones. La mayoría de los análisis presentan errores muy por debajo del 10 % salvo los análisis n.ºs 2 y 3, con 24,8 y 18,9 % respectivamente. Sin embargo, hay que tener presente que se trata de aguas de muy baja mineralización (tan sólo 24 y 49 $\mu S/cm$) para las cuales se pueden permitir errores de tal magnitud.

La tabla 2 recoge las concentraciones de los distintos iones mayoritarios. En ella, el contenido de Fe es el total, medido en laboratorio y sin que a las muestras se le aplicara ningún tratamiento de conservación, de forma que el valor registrado debe considerarse como una medida más bien cualitativa: indica la presencia de hierro por encima de 0,01 ppm (límite de detección) pero, posiblemente, los valores reales sean mayores que los indicados en la tabla 2. En cambio, el valor de ion sulfhídrico es

Tabla 1.—Parámetros físico-químicos, caudal y error en el balance de los análisis estudiados

N.º de análisis	Toponimia (Término municipal)	Caudal l/s	Cond. µS/cm	pH	Temp. °C	Error (%)
1	Fte. del Agua (Yanguas)	0,16	1.120	7,2	9	3,2
2	Fte. del Señor (S. Leonardo)	0,125	24	4,4	9,5	24,8
3	Fte. Robellano (Navaleno)	0,04	49	4,2	9,1	18,9
4	Fte. Caglera (Covaleda)	0,38	24	4,9	8,4	9,5
5	Fte. Raíz (Covaleda)	0,2	47	4,0	11,2	5,1
6	Fte. del Hierro (Vinuesa)	0,05	350	6,6	8,6	1,6
7	El Salobral (Vinuesa)	0,33	990 *	8,1	12	2,1
8	Fte. de los Tiñosos (S. Pedro Manri.)	0,009	1.100	6,8	10	1,8
9	Fte. de Ontalvaro (Yanguas)	0,01	1.895	6,6	8	1,3
10	Man. de Valdeprado (ferruginoso)	0,001	1.925 *	7,3 *	nd	0,3
11	Fte. de Villarizo (principal)	0,5 **	1.750	6,8	15	1,6
12	Fte. de Villarizo (secundario)	0,1 **	1.620	7,1 *	nd	0,6
13	Manantial de Valdeprado	0,03	1.925	6,6	10	0,9
14	Fte. Brocal (Cigudosa)	0,005	2.150	6,6	12	0,3
15	Manantial de Suellacabras	nd	734 *	7,4	9	0,5
16	Fte. de Agreda (1994)	0,036	825	7,0	9,9	2,9
17 (1)	Fte. de Agreda (1883)	nd	nd	nd	13	4,4
18 (2)	Ojos del Keiles (2-10-81)	nd	721 *	7,8 *	nd	6,9
19 (2)	Ojos del Keiles (23-3-83)	nd	797 *	7,2 *	nd	8,2
20 (3)	Ojos del Keiles (10-5-89)	30 **	640 *	7,6 *	14	2,2
21 (3)	Fte. Salada (Fuencaliente)	0,5 **	1.178	7,3	13,5	0,1
22	Fte. los Baños (Esteras de Medina.)	0,66	1.533 *	7,0	10	2,1
23 (3)	La Fuente (Ambrona)	25 **	370	8,0 *	10	2,9
24 (3)	Nacimiento del río Jalón (Esteras)	25 **	343	7,9 *	12	0,9

(1) Tomado de Núñez y Sonier (1883).

(2) Tomados de Sanz (1987).

(3) Tomados de SGOP (1990).

* Medida en laboratorio.

** Caudal estimado.

nd = no determinado.

una medida realizada en campo por un método colorimétrico. El valor de la columna de HS^- en la tabla 2 recoge el total de especies de azufre reducido (expresadas como HS^-); dado que en casi todos los manantiales sulfhídricos el pH está cerca de 7, *grosso modo* se puede indicar que del valor recogido en la tabla 2, el 50 % corresponde a la especie disuelta HS^- , y la otra mitad corresponde a la forma gaseosa hidrosoluble H_2S , responsable del característico olor de las aguas sulfhídricas. El contenido en S^{2-} de los manantiales estudiados debe ser prácticamente nulo, ya que esta especie tan sólo aparece de forma significativa con valores de pH básicos (por encima de 11), mientras que el más alcalino de los manantiales sulfhídricos estudiados presenta un pH de 8,1.

Los manantiales sulfhídricos y ferruginosos del grupo Oncala

Características generales

De los cinco grupos en que tradicionalmente se divide la facies Purbeck-Weald, el grupo Oncala es

en el que brotan la casi totalidad de los manantiales sulfhídricos de Soria, y en menor proporción los ferruginosos, tal como se mostraba en la figura 2.

El cambio lateral de facies de esa figura (sedimentos terrígenos hacia el oeste y de naturaleza química hacia el este) tiene un claro reflejo en la calidad química de las escasas aguas subterráneas que discurren por el grupo Oncala. El gráfico conductividad/pH de la figura 3 muestra cómo los manantiales situados sobre materiales terrígenos presentan una salinidad muy baja (menos de 50 µS/cm de conductividad) junto con un pH ácido (menor de 5), lo cual parece sugerir que se trata de aguas de lluvia que únicamente han sufrido procesos de concentración de sales por evaporación, y quizás una incipiente hidrólisis de silicatos. En cambio, los manantiales sulfhídricos y ferruginosos que brotan sobre los sedimentos de naturaleza química (carbonatos y yesos) tienen una salinidad más elevada (conductividades entre cientos y miles de µS/cm) junto con un pH cercano al neutro.

La distribución porcentual entre los iones mayoritarios de estos manantiales queda reflejada en el diagrama de Piper-Hill-Langèlier de la figura 4. En

Tabla 2.—Resultados de los análisis químicos (valores en ppm)

N.º anál.	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	HS ⁻	Fe
1	13	449	327	0,8	1,1	16	177	75	27	3	**
2	6,4	3,1	30	2,7	0,8	1,1	6,4	1,0	4,8	nd	**
3	8,5	12	37	0,8	4,3	1,9	10	2,7	7,1	*	0,56
4	6,4	2,3	18	1,8	0,6	1,3	3,6	1,7	3,1	*	**
5	8,5	13	18	0,7	0,8	1,9	7,2	3,9	6,6	*	0,13
6	16	20	224	2,1	4,4	4,6	60	17	14	*	0,11
7	105	226	227	3,5	3,4	154	32	32	13	1,5	**
8	18	299	359	0,7	2,8	23	163	51	12	1,5	**
9	16	1.013	549	0,7	0,6	32	378	135	37	4,5	**
10	27	1.323	323	4,9	1,1	18	333	195	24	nd	3,8
11	25	1.016	373	0,7	2,2	27	391	99	8,4	1	**
12	24	967	346	0,7	2,2	21	368	91	6,0	1	**
13	12	1.602	349	3,5	1,7	27	370	232	29	5	**
14	28	1.268	364	0,8	2,7	35	401	144	38	2,5	**
15	8,5	184	317	86	0,8	3,2	122	55	9,5	*	**
16	22	246	364	17	2,6	10	173	43	5,5	*	**
17	49	160	347	nd	21	26	117	46	28	30 ?	nd
18	14	285	292	12	1,0	8,0	132	46	nd	nd	nd
19	7,1	206	262	nd	0,7	6,0	132	24	nd	nd	nd
20	18	227	273	21	2,5	13	133	29	9,8	nd	0,03
21	230	67	320	30	4,1	154	79	46	7,3	*	nd
22	86	600	420	1,3	4,5	57	255	90	5,6	3,5	**
23	4,3	9,9	257	33	1,0	2,4	69	15	5,4	nd	**
24	5,7	22	290	21	0,6	2,1	83	17	4,8	nd	**

* <0,03 ppm.

** <0,01 ppm.

nd = no determinado.

ésta, los análisis desde el n.º 2 al 5 corresponden a manantiales situados en sedimentos terrígenos, mientras que los restantes proceden de surgencias en sedimentos de naturaleza química. Con relación a los cationes, en todos los manantiales el contenido porcentual es bastante similar, con el calcio como ion mayoritario. La única excepción la constituye el análisis n.º 7 (la Fuente del Salobral) que, coherentemente con su topónimo, tiene al sodio como catión mayoritario.

Mayores diferencias aparecen en el contenido en aniones. Las aguas sulfhídricas tienen una clara tendencia a ser sulfatadas, mientras que las ferruginosas (especialmente las que se ubican sobre los sedimentos terrígenos del grupo Oncala), son de naturaleza bicarbonatada. Nuevamente la fuente del Salobral se diferencia del resto de los manantiales, con un porcentaje de cloruros cercano al 30 %, mientras que en ninguno de los restantes manantiales sulfhídricos se supera el 10 % de ion Cl⁻.

El análisis n.º 15 (Fuente de Suellacabras) corresponde al manantal sulfhídrico cuyas aguas más se separan de la tónica general de aguas sulfatadas, siendo sus aguas de facies bicarbonatada. Posiblemente las aguas actuales de este manantal no sean representativas de la composición química de fuentes sulfhídricas por los siguientes motivos:

1) Actualmente no presenta carácter sulfhídrico, aunque en épocas anteriores sí que desprendía gas H₂S, tal como se indica en los trabajos de Madoz

Fig. 3.—Diagrama pH frente a conductividad de los manantiales del grupo Oncala.

Fig. 4.—Diagrama de Piper-Hill-Langèlier de los manantiales del grupo Oncala.

(1845-1850) y Palacios (1890). 2) Presenta indicios de contaminación, con un contenido en nitratos de 86 ppm. Sin embargo, en los análisis de ninguno de los restantes manantiales sulfhídricos se superan los 5 ppm de NO_3^- . La causa más probable del elevado contenido en nitrógeno puede ser el empleo de abonos en los campos de labor sitios justo donde brota el manantial. 3) Es probable que las escasas aguas sulfhídricas de la Fuente de Suellacabras se mezclen con las provenientes del acuífero calcáreo (por tanto aguas bicarbonatadas) que da lugar al nacimiento del río Alhama, el cual brota a unos 300 m de la antaño surgencia sulfhídrica.

Los manantiales del sector de Yanguas-San Pedro Manrique

La mayor concentración de manantiales sulfhídricos aparece al noroeste de la provincia de Soria, siguiendo una directriz NW-SE entre las localidades de Yanguas y San Pedro Manrique. En este sector, y siempre en las laderas meridionales, se encuentran las fuentes sulfhídricas del Agua (Yanguas), la Fuente de Ontalvaro, la Fuente de los Tiñosos (San Pedro Manrique), la Fuente Podrida de Ampudia (actualmente desaparecida), más un sondeo geotécnico (inicialmente surgente) en la Dehesa de Yanguas.

Fig. 5.—Esquema conceptual hidrogeológico de los manantiales sulfhídricos del grupo Oncala en el sector de Yanguas-San Pedro Manrique.

En general, los materiales wealdenses de este sector pueden considerarse como prácticamente impermeables, pues se trata de margas, calizas compactas con poco desarrollo de la karstificación, y areniscas muy cementadas; además, los tramos calcáreos más karstificados presentan numerosas intercalaciones margosas. Los manantiales son de pequeño caudal y los cursos fluviales tienen un régimen hidrológico muy variable, debido a la impermeabilidad de sus cuencas de drenaje y a lo acusado de las pendientes; por ejemplo, el río Linares, en la estación de aforos de San Pedro Manrique, presenta una aportación media de $28 \text{ hm}^3/\text{año}$, con 63 hm^3 en el año más húmedo, y tan sólo 3 hm^3 en el más seco (ITGE, 1989).

La naturaleza litológica condiciona el que la circulación de las aguas subterráneas se realice sobre todo a través de fracturas y discontinuidades. Una prueba de ello se observa en la importante fractura de unos 30 km de longitud entre las localidades de Santa Cruz de Yanguas y Los Campos, la cual parece motivar la existencia de varios manantiales que

se utilizan para abastecimiento en las nueve localidades que se alinean a lo largo de la falla (cfr. IGME, 1981a). Por otra parte, en un sondeo de reconocimiento se pudo comprobar la existencia de agua confinada que provenía exclusivamente de un par de fracturas (SGOP, 1990).

El hecho de que esos cinco puntos de agua sulfhídricos broten siempre en las laderas meridionales se relaciona con la estructura geológica de la zona, la cual se muestra en el esquema de la figura 5, que también sirve para mostrar el probable origen del gas sulfhídrico presente en estas surgencias.

En el sector Yanguas-San Pedro Manrique los sedimentos del grupo Oncala se encuentran plegados y buzando a contrapendiente (fig. 5). En éstos podemos considerar dos conjuntos litológicos:

1) Una unidad superior, de naturaleza carbonatada constituida principalmente por calizas en lajas y margas. 2) Una unidad inferior, también con carbonatos pero que presenta niveles de terrígenos, sobre todo de areniscas.

Por encima de la unidad superior afloran los

materiales detríticos del grupo Urbión. Pero especialmente hay que hacer notar la existencia de un nivel de calizas con margas negras (presencia de materia orgánica) y yesos (también en ocasiones negros) justo en el contacto entre las dos unidades que hemos diferenciado. Este nivel de margas y yesos es continuo desde Yanguas hasta San Pedro Manrique, aunque con variaciones de potencia (IGME, 1981a).

Dada la disposición litológica descrita, es coherente suponer el siguiente modelo hidrogeoquímico conceptual para el origen de los cinco puntos de aguas de naturaleza sulfhídrica que aparecen en el sector Yanguas-San Pedro Manrique:

1) Infiltración de las precipitaciones sobre los afloramientos de los materiales del grupo Urbión y quizás también sobre la unidad superior del grupo Oncala.

2) Circulación de las aguas subterráneas a través de las fracturas y discontinuidades del grupo Urbión y de la unidad superior del grupo Oncala. Dada la baja solubilidad de los materiales silicatados que componen el Grupo Urbión, cabe esperar que la composición de sus aguas subterráneas sea análoga a la de los manantiales que brotan en el sector occidental del grupo Oncala: aguas de bajo contenido en sales disueltas, facies bicarbonatada cálcica y pH ácido. En cambio, al atravesar los materiales más solubles de la unidad superior del grupo Oncala, incrementarán su salinidad (muy posiblemente por disolución de carbonatos) y su pH, aunque mantendrán el carácter bicarbonatado cálcico.

3) Las aguas subterráneas se ponen en contacto con el nivel de margas y yesos con materia orgánica. Por un lado incrementarán su salinidad por disolución de los yesos, adquiriendo el carácter sulfatado cálcico característico de estas surgencias sulfhídricas. Por otro lado, parte de los aniones de sulfato podrán sufrir una reducción a ion sulfhídrico en presencia de la materia orgánica, proceso que se refleja en la reacción:

A su vez, el ion bisulfuro pasa al característico gas sulfhídrico mediante la reacción:

Aunque la reducción del sulfato incrementa el contenido en bicarbonatos de los manantiales, es muy posible que éste sea un proceso menor, dadas las bajas concentraciones (menos de 5 ppm) de especies reducidas de azufre presentes en los manantiales. Por otro lado, al ponerse en contacto las aguas bicarbonatadas cálcicas de la unidad superior del grupo Oncala con el nivel de margas y

Fig. 6.—Distribución de especies disueltas en la Fuente de Agreda y Ojos del Keiles.

yesos de su base, es muy probable que se dé una sobresaturación en calcita u otros minerales carbonatados.

De la observación de la figura 5 parece poco probable que la Fuente de los Tiñosos sea un punto de descarga de aguas sulfhídricas. Esto es debido a que en tal figura aparecen representadas las surgencias no por su cota absoluta, sino por su mayor o menor proximidad al techo del nivel de margas y yesos, y al muro del grupo Urbión. En realidad la Fuente de los Tiñosos no se encuentra en una zona elevada, a media ladera, sino en un área de descarga, a pocos metros del cauce del río Linares.

Restantes manantiales sulfhídricos del grupo Oncala

El mismo tipo de modelo hidrogeoquímico conceptual puede proponerse para las restantes surgencias sulfhídricas del sector oriental del grupo Oncala: la fuente del Brocal, la Fuente de Valdeprado y las dos surgencias de Villarijo.

Las dos primeras también brotan en el tramo del grupo Oncala compuesto por carbonatos con ausencia de terrígenos. Aunque en este caso no aparece un nivel de margas y yesos tan continuo como el del sector de Yanguas-San Pedro Manrique, sí que aparecen niveles de yesos interestratificados entre las calizas, a la vez que hay una intercalación de calizas margosas algo bituminosas (IGME, 1981b). Nuevamente, la combinación de yesos y materia orgánica parece ser el origen del contenido en especies reducidas de azufre de estos dos manantiales; su contenido en iones mayoritarios (véanse los análisis n.ºs 13

Fig. 8.—Perfil hidrogeológico mostrando el probable origen de la Fuente sulfhídrica de los Baños (Esteras de Medinaceli).

mientras que los anteriores manantiales son de facies sulfatada cálcica sin apenas Cl^- . 3) En vez de ubicarse hacia el techo del grupo Oncala, se encuentra en la base.

No obstante, hacia el muro del grupo Oncala, y en el sector occidental, también aparecen niveles de yesos y margas de color oscuro, con presencia de materia orgánica (IGME, 1988), a los cuales posiblemente se asocie el origen de las aguas sulfhídricas de la Fuente del Salobral.

La Fuente sulfhídrica de Agreda

La Fuente de Agreda es, posiblemente, el manantial sulfhídrico más famoso de toda la provincia de Soria, al encontrarse situado en el interior de una de las más importantes localidades de la comarca. Actualmente esta surgencia ha perdido su carácter sulfhídrico, y su arqueta se encuentra medio derruida, de manera que es fácil que se contamine el agua que ésta contiene. Ambas circunstancias presuponen una cierta duda sobre si la muestra tomada en nuestra campaña de campo (el 10-12-93) es realmente representativa del contenido iónico de las aguas de la Fuente de Agreda. Por ello hemos recopilado un análisis químico realizado en el siglo pasado (Núñez y Sonier, 1885), con las técnicas de la época, cuando la fuente sí que tenía carácter sulfhídrico, y en el que el contenido en sales disueltas se expresaba en forma de óxidos. Transformados éstos a epm, el error en el balance de cationes-aniones resulta ser de un 4,4 %, inferior al de alguno de los análisis tomados de la bibliografía, y en cambio realizados por técnicas analíticas más modernas.

La distribución de especies iónicas del análisis de 1993 y junto con el de 1885 se representa en el histograma de la figura 6. Este gráfico muestra cómo las diferencias de composición química no son notables: ambas aguas son de facies bicarbonatada cálcica, con sulfato y magnesio como segundo catión y anión mayoritario. En el mismo histograma de la figura 6 se han incluido tres análisis químicos pertenecientes a otras tantas fechas y que corresponden a la surgencia de los Ojos del Keiles.

Dicho manantial, con caudal de varias decenas de l/s, constituye la descarga del denominado Acuífero de los Ojillos del Quiles, constituido por materiales carbonatados del Jurásico marino (SGOP, 1990). La surgencia de los Ojos del Keiles brota a corta distancia (unos cientos de metros) y sobre los mismos materiales que la, antaño, Fuente sulfhídrica de Agreda. La calidad química de este manantial es análoga a la del de los Ojillos del

Fig. 9.—Diagrama pH-Eh mostrando los campos de predominio para las especies de azufre (líneas finas) junto a los campos de estabilidad para diversas formas disueltas y sólidas de hierro (líneas gruesas), a 25° C y 1 atm de presión. Modificado de Hem (1970).

Keiles, especialmente si se compara con el análisis de 1885: aguas bicarbonatadas cálcicas o bicarbonatadas-sulfatadas cálcicas, con el magnesio como segundo catión mayoritario. Considerando los cuatro iones mayoritarios, son incluso menores las diferencias entre el análisis de la Fuente de Agreda de 1885 y el de los Ojos del Keiles del 2-10-81, que entre éste y los otros dos análisis de los Ojillos del Keiles. Esto hace suponer que el origen de la antaño Fuente sulfhídrica de Agreda guarda relación con el acuífero que forman los carbonatos marinos del Jurásico, en los cuales son frecuentes los cristales de pirita que, quizás, estuvieran asociados al contenido en sulfhídrico que tuvo la Fuente de Agreda.

La Fuente de los Baños (Esteras de Medinaceli)

Situada en el extremo suroriental de la provincia de Soria, la Fuente de los Baños brota dentro de un entorno geológico totalmente distinto al de los manantiales comentados en las páginas anteriores: el Triásico de la Cordillera Ibérica. Sin embargo, parece que los procesos que le dan su carácter sulfhídrico son análogos a los que originan los manantiales con H_2S del grupo Oncala.

El diagrama Schoeller-Berkalof de la figura 7 recoge el análisis químico de la Fuente de los Baños, junto con los de otras tres surgencias de la zona: la Fuente Salada, la Fuente de Ambrona y el nacimiento del Río Jalón. La Fuente de los Baños presenta aguas de naturaleza sulfatada cálcica y salinidad media ($1.533 \mu S/cm$), cercana a la de la Fuente Salada ($1.133 \mu S/cm$), la cual, tal como su nombre indica, es de facies clorurada sódica. Ambos manantiales se asocian al acuífero que constituyen los niveles de carbonatos del Muchelkalk. En cambio, la Fuente de Ambrona y el Nacimiento del Río Jalón son aguas muy similares, de menor salinidad ($343-370 \mu S/cm$ de conductividad) y marcado carácter bicarbonatado-cálcico. En este caso son surgencias que nacen en el contacto entre los materiales impermeables del Keuper y las calizas de la base del Jurásico. Estas constituyen un acuífero más permeable y de mayor entidad que las dolomías del Muchelkalk, tal como ponen de relieve los diferentes caudales: la Fuente de Ambrona y el Nacimiento del Río Jalón aportan decenas de l/s, mientras que la Fuente Salada y la de los Baños no llegan a superar un l/s.

El probable origen de las aguas sulfhídricas de la Fuente de los Baños guarda una estrecha relación con la estructura geológica de la zona, la cual se muestra en el perfil de la figura 8, basado en la cartografía geológica MAGNA (IGME, 1981c).

Los materiales del Muschelkalk están plegados formando un anticlinal, cuyo núcleo aflora en la superficie del terreno, de forma que el acuífero puede recargarse por infiltración directa de las precipitaciones. De las dos fallas representadas en el perfil (fig. 8), la meridional aparece indicada en la cartografía MAGNA, mientras que la existencia de la falla septentrional es tan sólo una hipótesis; su presencia no se puede confirmar por observaciones de campo, al estar el terreno recubierto por las terrazas del río Jalón. Los materiales impermeables del Buntsandstein son la base del acuífero carbonatado, mientras que a techo de éste aparecen las arcillas y sales del Keuper, también de muy baja permeabilidad.

Las aguas de precipitación que se infiltran sobre el afloramiento de las dolomías del Muschelkalk,

pueden desplazarse hacia el NE, siguiendo el flanco mayor del pliegue (véase la fig. 8), hasta llegar a la supuesta falla septentrional, que al poner en contacto los sedimentos del Keuper con los materiales del Muschelkalk, formaría el borde NE del acuífero carbonatado. A su vez, la falla permitiría la salida del agua subterránea hacia la superficie del terreno, a través de los sedimentos impermeables del Keuper. De esta manera, la descarga de los materiales carbonatados del Muschelkalk se haría hacia la Fuente de los Baños, o bien directamente al cauce del río Jalón. En ambos casos, a través de los materiales más o menos permeables que forman la terraza más baja de este río.

Sobre el mismo perfil de la figura 8 aparece representada una surgencia en posición hidrogeológica análoga a la de la Fuente de Ambrona o al Nacimiento del Río Jalón. El acuífero (en este caso libre) lo constituyen la dolomías y carniolas muy permeables de la base del Jurásico, teniendo lugar la descarga en el contacto con los sedimentos impermeables del Keuper.

Los materiales del Keuper de la Rama Castellana de la Cordillera Ibérica pueden dividirse en tres niveles litológicos (MARFIL, 1970): 1) Inferior, de margas grises, verdes, rojas y violáceas, con abundantes yesos en niveles bastante gruesos y frecuentes; a veces con intercalaciones de materia orgánica. 2) Medio, con margas grises, verdosas, algo calcáreas y a veces arenosas, con capas de caliza dolomítica y caliza arenosa muy escasas y discontinuas. 3) Superior, de margas rojas y rojo-violáceas con yesos, aunque más escasos y dispersos que en el nivel inferior.

Volviendo al perfil de la figura 8, las aguas del acuífero de la Fuente de los Baños atravesarían precisamente el nivel litológico inferior del Keuper, donde son abundantes los yesos y suelen aparecer niveles de materia orgánica. Incluso los materiales del Keuper del área de Medinaceli presentan pequeños niveles de lignitos. Por tanto, pueden darse los mismos procesos que en el caso de los manantiales sulfhídricos de la facies Purbeck-Weald: disolución de yesos para aportar sulfatos, y reducción de éstos a sulfhídrico en presencia de materia orgánica.

Discusión: relaciones entre los manantiales sulfhídricos y ferruginosos

El conjunto de manantiales de aguas ferruginosas y sulfhídricas estudiados presenta una clara separación o dicotomía entre ambas clases de aguas, manifestada en estos dos hechos: 1) Las aguas ferruginosas tienden a situarse en el sector occidental de las facies Purbeck-Weald, mientras que las sulfhídricas

son predominantes en la mitad oriental (véase las figs. 1 y 2). 2) En ninguno de los análisis de aguas sulfhídricas se detecta la presencia de hierro y, a la inversa, en ninguno de los manantiales ferruginosos muestreados aparece hidrógeno sulfurado.

El origen del contraste en la posición geográfica parece obvio: se debe a diferencias litológicas y mineralógicas entre los dos sectores. Los niveles de sedimentos terrígenos con cemento ferruginoso son más abundantes hacia el oeste de Soria. Los yesos y niveles de materia orgánica, responsables de la presencia de aguas sulfhídricas, son más frecuentes en el sector oriental. Sin embargo, el factor litológico o mineralógico no explica por sí sólo el que no se detecte Fe en los manantiales sulfhídricos, ni gas sulfhídrico en los ferruginosos. En varias ocasiones, ambos tipos de manantiales aparecen sobre el mismo tipo de sustrato, incluso separados tan sólo unos pocos metros. Este hecho se ha podido observar en los siguientes casos: 1) El manantial ferruginoso de Valdeprado brota a unos 2 km del manantial sulfhídrico del mismo nombre y sobre los mismos materiales: las calizas en las de la (que hemos denominado) unidad superior del grupo Oncala. Además, el contenido en iones mayoritarios es idéntico en ambos manantiales (análisis n.ºs 10 y 13 de la fig. 4). 2) La Fuente del Hierro y la sulfhídrica de El Salobral en Vinuesa están separadas tan sólo 1 km e igualmente nacen en el mismo tipo de litología. Además, a escasos metros de la arqueta de El Salobral aparecen pequeños rezumes (de tan bajo caudal que fueron imposibles de muestrear) con el característico color rojo de las aguas ferruginosas. 3) Igualmente, a pocos metros de las fuentes sulfhídricas de Villarijo y la Fuente Brocal se observaron rezumes ferruginosos, y sin embargo no se detecta Fe en los análisis de las fuentes sulfhídricas, como en principio cabría esperar.

El origen de esta separación entre aguas sulfhídricas y ferruginosas parece obedecer a una razón termodinámica. En el diagrama de estabilidad de la figura 9 puede apreciarse cómo para unos valores concretos de temperatura, presión y composición química, el campo de formación de pirita se superpone sobre el de predominio de las especies reducidas de azufre.

Aunque no disponemos de medidas de potencial redox, a partir de los valores de pH de nuestros manantiales ferruginosos (entre 4,2 y 7,1) podemos estimar que éstos se encuentran en el sector de la figura 9 marcado con la letra F. Para el caso de las aguas sulfhídricas, dado que disponemos de valores de las concentraciones de algunas de las especies de azufre presentes, es posible calcular el valor teórico del potencial redox a través de la ecuación de Nernst:

$$Eh = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{\text{actividad de las especies oxidadas}}{\text{actividad de las especies reducidas}} \right)$$

Siendo E^0 el potencial estándar y n el número de electrones envueltos en la siguiente reacción:

De esta forma, la ecuación anterior queda como:

$$Eh = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}^{10}}{a_{H_2S} a_{H_2O}^4} \right)$$

A 25° C, E^0 toma el valor de +0,3 V (Drever, 1988, pág. 286). En esta ecuación resulta evidente que las actividades de las especies de azufre tienen mucho menor peso que el pH, ya que la actividad de hidrogeniones se encuentra elevada a la décima potencia. Para simplificar, en vez de actividades consideraremos concentraciones, y en el caso del ácido sulfhídrico, supondremos que su valor es la mitad del total de especies reducidas analizadas en campo. El error introducido por estas simplificaciones no es relevante. Por ejemplo, en el caso del manantial de Valdeprado (el más salino de todos los sulfhídricos), si en vez de considerar las actividades se utiliza directamente la concentración de sulfatos, el valor final de potencial redox se modifica en 0,003 V; o bien, de considerar 2,5 ppm de H_2S a utilizar 5 ppm, la variación del Eh calculado es de 0,002 V. En ambos casos, se trata de valores totalmente despreciables a la hora de representarlos sobre el eje de abscisas de la figura 9.

Con los valores de Eh calculados, junto con los de pH, los nueve manantiales sulfhídricos aparecen representados en el sector de la figura 9 marcado con la letra S: muy próximos al límite del paso de predominio de especies oxidadas a reducidas, y dentro del campo de formación de la pirita. Dada esta situación, si un agua ferruginosa (sector F) se desplaza hacia condiciones más reductoras, tiende a perder su contenido en Fe al formar pirita, combinándose con parte del sulfato que a la vez se iría reduciendo. Puesto que, generalmente, el contenido en especies de azufre es mucho mayor que el de hierro, una vez agotado éste, aún quedaría SO_4^{2-} que al reducirse diera lugar a aguas sulfhídricas. A la inversa, si un agua sulfhídrica del sector S de la figura 9 pasara a condiciones más oxidantes, donde el Fe^{2+} sea estable, tendería a perder su carácter sulfhídrico al oxidarse el HS^- y el H_2S para dar lugar a sulfatos.

En síntesis, es termodinámicamente coherente el

que en la región de estudio los manantiales sulfhídricos no sean a la vez ferruginosos, aunque en ocasiones broten muy próximos y sobre el mismo tipo de litologías, ya que pueden reflejar distintas condiciones de potencial redox.

Conclusiones

Las aguas subterráneas sulfhídricas y ferruginosas existentes en la provincia de Soria guardan una notable relación con el substrato litológico donde se ubican. Las primeras predominan en el sector oriental de los afloramientos de la facies Purbeck-Weald (especialmente sobre el grupo Oncala) donde aparecen niveles de yesos con materia orgánica, mientras que las ferruginosas tienden a ser predominantes en el sector occidental, donde son frecuentes los niveles de sedimentos con cemento ferruginoso.

Las aguas sulfhídricas de Soria son principalmente de carácter sulfatado cálcico. En la mayoría de los casos, la reducción de sulfatos en presencia de materia orgánica es el proceso más probable para explicar su origen.

En ningún manantial ferruginoso se ha detectado la presencia de especies reducidas de azufre, y en ninguna surgencia sulfhídrica se detecta hierro en disolución, coherentemente con la disposición de estas especies dentro de los diagramas de pH/potencial redox.

AGRADECIMIENTOS

A los alcaldes y farmacéuticos titulares de la provincia de Soria que colaboraron en la encuesta sobre los manantiales minero-medicinales de sus demarcaciones, así como a D. Angel Sáenz Ojuel, quien participó en la preparación de la misma. Igualmente agradecemos al Dr. Jaime Cuevas, Profesor Asociado de la Universidad Autónoma de Madrid, su asesoramiento en cuestiones de hidroquímica.

Referencias

Aránzazu, J. M. (1877). Apuntes para una descripción física y geológica de las provincias de Burgos, Logro-

- ño, Soria y Guadalajara, *Bol. Com. Map. Geol. Esp.*, IV.
- Beuther, A.; Dahm, H.; Kneuper-Haak, F.; Mensink, H., y Tischen, G. (1965). Der Jura und Wealden in Nordost-Spanien, *Beih. Geol. Ib.*, 44, 225 págs.
- Drever, J. I. (1988). The Geochemistry of natural waters, 2.^a ed., Prentice Hall, 437 págs.
- Hem, J. D. (1970). Estudy and interpretation of the chemical characteristics of natural waters, *Geological Survey Water-Supply Paper*, 1473, 2.^a ed., 363 págs.
- IGME (1981a). Mapa geológico de España a escala 1:50.000. Hoja n.º 280 (Enciso), Memoria 27 págs.
- IGME (1981b). Mapa geológico de España a escala 1:50.000. Hoja n.º 319 (Agreda), Memoria 24 págs.
- IGME (1981c). Mapa geológico de España a escala 1:50.000. Hoja n.º 462 (Maranchón), Memoria 38 págs.
- IGME (1988). Mapa geológico de España a escala 1:50.000. Hoja n.º 317 (Vinesa), Memoria 41 págs.
- ITGE (1989). El agua subterránea en Soria. Mapa hidrogeológico a escala 1:200.000, Memoria 20 págs.
- Madoz, P. (1845-1850). Diccionario Geográfico-Estadístico-Histórico de Castilla y León (Soria), reeditado en 1984 por Ediciones Ambito, 281 págs.
- Marfil, R. (1970). Estudio petrogenético del Keuper en el sector meridional de la Cordillera Ibérica, *Estudios Geol.*, 26, 113-161.
- Núñez, C. y Sonier, A. (1885). *Aguas minero-medicinales y aguas potables de Agreda*, Imprenta de F. Martínez Zaporta, 28 págs.
- Palacios, P. (1890). Descripción física, geológica y agrícola de la provincia de Soria, Memorias de la Comisión del Mapa Geológico de España, 112-117.
- Palacios, P. y Sánchez Lozano, R. (1885). La formación Wealdense en las provincias de Soria y Logroño, *Not. Com. Map. Geol. Esp.*, 12, 109-140.
- Sáenz, C. (1933). Notas para el estudio de la facies wealdica española, Congreso de la Asociación Española para el Progreso de las Ciencias, Sección IV, 59-76.
- Sáenz, C. (1948). Datos para el estudio de la paleogeografía del Jurásico Superior y del Cretácico Inferior en el noroeste de España, *Asesoría Geológica de Obras Públicas*, n.º 1.
- Sanz, E. (1987). El karst del sur y oeste del Moncayo, *Bol. Inf. Est.*, 47, 159 págs., Servicio Geológico de Obras Públicas.
- SGOP (1990). *Estudio hidrogeológico de la provincia de Soria*, Informe interno (inédito).

Recibido el 4 de julio de 1994

Aceptado el 30 de diciembre de 1994