

LOS SISTEMAS GEOTERMALES DEL PIRINEO CENTRAL. III. EVALUACION DE LAS CONDICIONES EN PROFUNDIDAD Y EVOLUCION DE LAS SOLUCIONES HIDROTHERMALES DURANTE SU ASCENSO

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

RESUMEN

Se han determinado los caracteres fisicoquímicos y temperatura de las aguas en los reservorios de los sistemas geotermales de Caldas de Bohí, Arties, Luchon, Cauterets, Panticosa y Benasque (Pirineos Centrales) mediante la utilización de técnicas de modelización geotermométrica, simulando el calentamiento de las soluciones termales. Los cálculos han sido realizados en condiciones de sistema abierto respecto a la caolinita, mineral con el que se produce un proceso de reequilibrio durante el ascenso de estas soluciones termales.

Las simulaciones realizadas indican que las aguas de los sistemas de Caldas, Arties, Luchon y Cauterets se encuentran en equilibrio respecto a una asociación mineral común constituida por albita, microclina, cuarzo, caolinita, algún aluminosilicato cálcico y calcita, a temperaturas comprendidas entre 90 y 125° C, y con valores de pH más bajos que los determinados en surgencia. En el caso del sistema de Panticosa, la asociación mineral en equilibrio es similar pero con calcedonia en vez de cuarzo, a temperaturas en torno a los 80° C. Y, por último, en el sistema de Benasque las soluciones se encuentran en desequilibrio respecto a cualquiera de estas asociaciones minerales (con cuarzo o calcedonia), a temperaturas inferiores a los 85° C.

Estos resultados refinan y mejoran los obtenidos mediante la aplicación de técnicas geotermométricas clásicas (geotermómetro SiO₂-cuarzo y Na-K), especialmente en el caso de los sistemas de Panticosa y Benasque en los que, a pesar de sus más bajas concentraciones de Na y K, se obtenían condiciones erróneamente similares a las de los otros sistemas.

El proceso de precipitación de caolinita (entre $1,5 \cdot 10^{-5}$ y $5 \cdot 10^{-5}$ moles/litro de este mineral, según el sistema considerado) que se produce durante el ascenso de las soluciones termales tiene importantes efectos sobre la evolución de los índices de saturación de las fases aluminosilicatadas. Sin embargo, las transferencias de masa asociadas apenas inciden en la evolución del índice de saturación del cuarzo (o calcedonia) o en el pH de las soluciones. El incremento del pH durante el enfriamiento de las aguas (con tasas de variación de 0,009 a 0,015 unidades de pH por grado centígrado) está controlado por el reequilibrio de los pares ácido-base (H^+/OH^- , $HCO_3^-/CO_3^{=}$, $H_4SiO_4^0/H_3SiO_4^-$, etc.) activos en estas soluciones.

Palabras clave: *sistemas geotermales, aguas alcalinas, granitos, modelización geoquímica.*

ABSTRACT

Reservoir temperature and physicochemical conditions are determined by modeling the heating of alkaline waters in Caldas de Bohi, Arties, Luchon, Cauterets, Panticosa and Benasque geothermal systems (Central Pyrenees). Kaolinite reequilibrium occurs during the ascent of these thermal waters and therefore simulations are performed in open system conditions with kaolinite.

Calculations indicate that thermal waters are in equilibrium with a common mineral assemblage constituted by albite, microcline, quartz, kaolinite, some calcium aluminosilicate and calcite, at temperatures between 90 and 125° C and pH values lower than at

* Area de Petrología y Geoquímica. Departamento de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.

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

spring conditions in the reservoirs of Caldas, Arties, Luchon and Causerets systems. These results are in agreement with those previously obtained by classical geothermometry (SiO_2 -quartz and Na-K geothermometers). Similar mineral assemblage is predicted for the Panticosa system but with chalcedony instead of quartz, at temperatures around 80° C. And, finally, a disequilibrium situation is obtained in the reservoir of Benasque system for any of the mineral assemblages considered (with quartz or chalcedony) at temperatures lower than 85° C.

Geochemical modeling improves the results of classical geothermometry, mainly for the Panticosa and Benasque systems. In spite of their lower Na and K concentrations, Na-K geothermometer provides similar temperatures and equilibrium conditions to those of the other systems, given wrong results.

Kaolinite precipitation (between $1,5 \cdot 10^{-5}$ y $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, depending on the system) during the ascent of thermal solutions has important effects on the evolution of aluminosilicate saturation indexes. But the related silica mass transfer does not affect the path of quartz (or chalcedony) saturation index. The pH increase of thermal waters (at rates of 0.009 to 0.015 pH units per degree centigrade) during cooling are mainly controlled by reequilibrium of the active acid-base pairs (H^+/OH^- , $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{H}_4\text{SiO}_4^0/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$, etc) in the solution.

Key words: *geothermal systems, alkaline waters, granites, geochemical modeling.*

Introducción

El estudio de los sistemas geotermales ha constituido una de las vías más activas para el planteamiento y aplicación de distinto tipo de aproximaciones termodinámicas de modelización geoquímica (Wilson, 1961; Helgeson, 1969; Truesdell y Singers, 1974; Merino, 1975, etc). Una de las metodologías actualmente disponibles gracias al desarrollo de los modernos códigos de pautas o caminos de reacción (Kharaka *et al.*, 1988; Parkhurst *et al.*, 1990; Spycher y Reed, 1992; Wolery y Daveler, 1992, etc) es la que puede denominarse modelización geotermométrica (Auqué, 1993) y cuyo propósito se centra en determinar los equilibrios mineral-solución existentes en el reservorio del sistema y la temperatura a la que se establecen. Este tipo de cálculos considera la composición química global de las soluciones termal y no sólo los componentes involucrados en los equilibrios uni, bi o trivariantes en los que se basan la mayoría de las técnicas geotermométricas clásicas. Por ello, pueden ser considerados como una generalización multicomponente de los métodos geotermométricos químicos (Auqué, 1993; Bethke, 1996).

La variedad de planteamientos que brinda esta metodología puede sistematizarse en dos opciones de cálculo con propósitos geotermométricos: una basada en el empleo de la asociación mineral en equilibrio y otra que se fundamenta en la realización de simulaciones del calentamiento de la solución termal. En la primera de ellas, conociendo la mineralogía con la que la solución termal establece relaciones de equilibrio en el reservorio y la concentración de elementos móviles (aquéllos no controlados por situaciones de equilibrio), se calculan las concentraciones de los elementos controlados

por las correspondientes situaciones de equilibrio a distintas temperaturas. Comparando las concentraciones calculadas con las determinadas en el análisis químico de la solución puede deducirse la temperatura en el reservorio del sistema (Michard *et al.*, 1981; Michard, 1985; Chiodini *et al.*, 1991, etc).

La segunda aproximación consiste en invertir el proceso de enfriamiento que se produce durante el ascenso de la solución termal hasta el manantial. A partir de los datos composicionales en la surgencia se plantea la simulación de un proceso de calentamiento y se calculan los estados de saturación de la solución respecto a distintos minerales a temperaturas progresivamente crecientes. La evolución de estos estados de saturación para un determinado conjunto de fases minerales convergerá hacia situaciones de equilibrio a una determinada temperatura que, factiblemente, corresponderá a la del reservorio del sistema (Michard y Fouillac, 1980; Arnorsson *et al.*, 1983; Reed y Spycher, 1984, etc). Existen distintos matices en el planteamiento de esta aproximación (ver Metodología) pero, en definitiva, se trata de un método más general que el anterior en el que no es necesario definir *a priori* una determinada asociación mineral en equilibrio, puesto que suele ser un resultado de los propios cálculos.

La utilización de técnicas de modelización geotermométrica en los sistemas geotermales instalados en la vertiente pirenaica francesa tiene una considerable tradición. Las especiales características de estas aguas, con importantes proporciones de sílice ionizada en solución, hicieron necesaria la corrección de los geotermómetros clásicos SiO_2 -cuarzo o SiO_2 -calcedonia mediante cálculos de modelización enfocados hacia el sistema de especiación de la sílice (Michard, 1977). Este tipo de cálculos rápidamente se generalizaron al análisis de la evolución

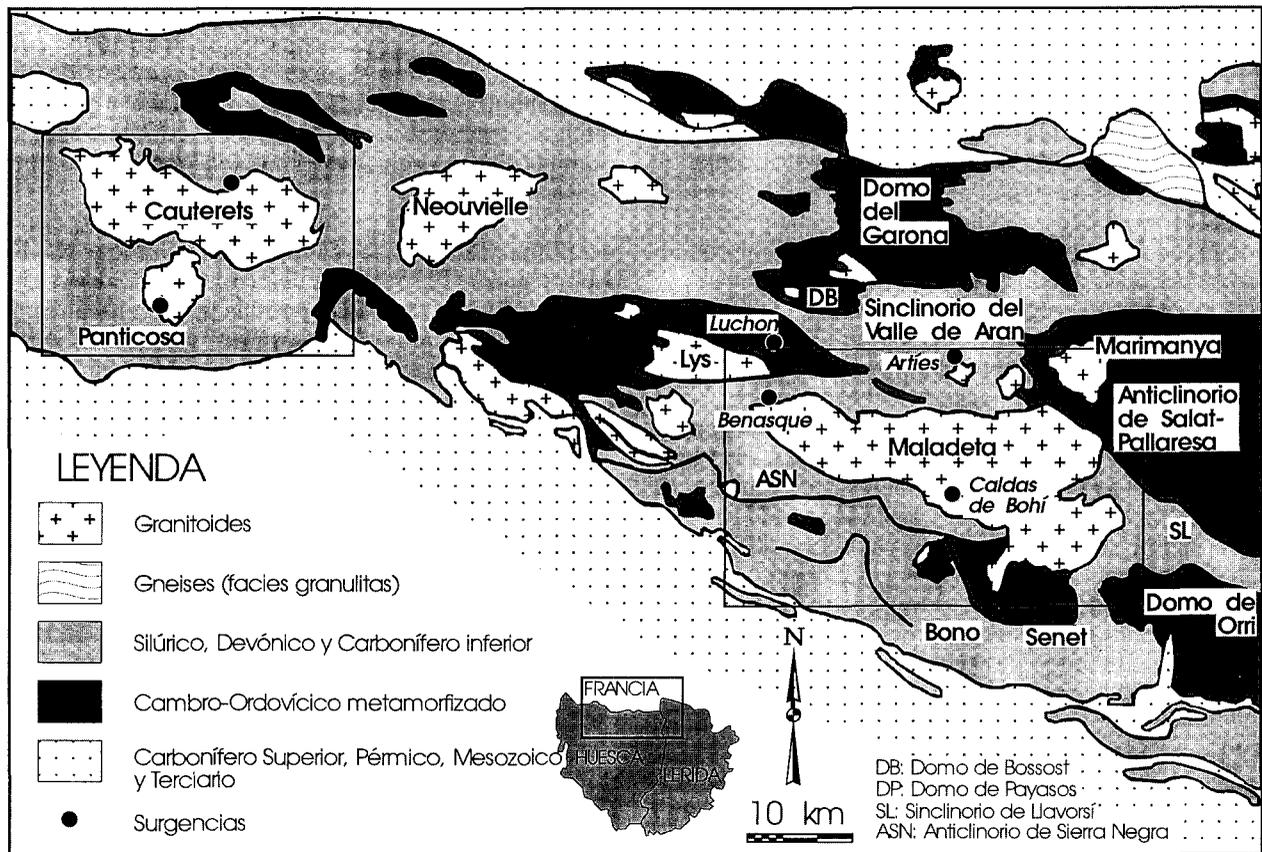


Fig. 1.—Esquema geológico y situación de los sistemas geotermales estudiados.

global del quimismo de la solución con fines geotermométricos (mediante simulaciones de incremento de temperatura) y los trabajos desarrollados por el equipo de Michard en estos sistemas colaboraron al incipiente desarrollo de esta metodología (Michard y Fouillac, 1980; Michard y Roekens, 1983). No obstante, las características de este tipo de sistemas y la evolución de las soluciones hidrotermales alcalinas durante su ascenso y enfriamiento introduce algunos matices en el planteamiento actualmente más generalizado de evolución en sistema cerrado para este tipo de simulaciones (p. ej., Reed y Spycher, 1984; Bethke, 1996; ver Metodología).

El estudio de las condiciones en profundidad de las soluciones hidrotermales en los sistemas pirenaicos de Caldas de Bohí, Arties, Benasque, Panticosa, Cauterets y Luchon ha sido abordado recientemente por Auqué *et al.* (1996b) combinando la utilización de técnicas geotermométricas clásicas y cálculos de modelización basados en la asociación mineral en equilibrio. En este artículo se completa la caracterización de estos sistemas mediante simulaciones de incremento de temperatura de sus solu-

ciones, estructurándose los resultados obtenidos en dos partes: en la primera se delimitan las condiciones previstas en el reservorio mediante esta metodología, discutiéndose comparativamente los resultados obtenidos en el anterior trabajo; y en la segunda, aprovechando la versatilidad de esa metodología, se analiza la evolución geoquímica de las soluciones durante su ascenso a lo largo del circuito hidrotermal.

Situación y caracteres generales de los sistemas

Los sistemas geotermales estudiados están situados en la zona axial del Pirineo Central español (Panticosa y Benasque en la provincia de Huesca; Arties y Caldas de Bohí en la de Lérida) y francés (Luchon y Cauterets). Todos ellos se encuentran instalados en los macizos graníticos de la zona, si bien algunos de los puntos de surgencia se producen a través de los materiales carbonatados o metamórficos circundantes (fig. 1). Los sistemas de Benasque y Caldas se encuentran asociados a las granodioritas del Macizo de la Maladeta y el manantial

de Arties (Lérida) al macizo del mismo nombre, al norte del de La Maladeta. Los manantiales de Luchon se sitúan en la misma área geográfica (5 km al norte de los de Benasque) y surgen a través de granitos pegmatíticos y esquistos metamórficos asociados al Domo de Bossost (Chevalier-Lemire *et al.*, 1990). Los sistemas de Panticosa y Cauterets se encuentran al oeste del anterior conjunto y manan a través de los materiales granodioríticos que constituyen los macizos de Cauterets-Panticosa.

Las áreas de recarga de todos los sistemas se encuentran en las proximidades de sus respectivas zonas de descarga, entre 600 y 1.400 metros por encima de la cota de surgencia (Auqué, 1993). Se trata, por tanto, de sistemas con una escasa separación en la horizontal entre sus áreas de recarga y de descarga, y con circuitos hidrotermales en forma de U, caracteres similares a los normalmente definidos para este tipo de sistemas pirenaicos (Soulé, 1990; Chevalier-Lemire *et al.*, 1990). La parte terminal del circuito de estos sistemas hidrotermales se diversifica en múltiples surgencias (salvo en el caso del manantial único de Arties), afectadas por procesos de enfriamiento conductivo de intensidad variable y de mezcla con soluciones más frías (Auqué, 1993; Auqué *et al.*, 1996a y b).

Los rasgos composicionales de estos manantiales son análogos a los del resto de sistemas geotermales pirenaicos y característicos del grupo de las aguas termales alcalinas asociadas a materiales graníticos (tabla 1): baja mineralización, valores de pH elevados, sodio como catión dominante, ausencia de un anión en concentraciones preponderantes sobre los demás, caracteres sulfurosos y muy bajas concentraciones de magnesio. Como carácter distintivo, las soluciones de los manantiales de Panticosa y Benasque muestran las más bajas concentraciones de sodio y potasio de todas las detectadas hasta el momento en los manantiales termales alcalinos del Pirineo o en sistemas análogos de otras áreas geográficas (Auqué, 1993; Auqué *et al.*, 1996a).

En condiciones de surgencia todas las soluciones termales presentan una presión parcial de CO₂ muy baja (normalmente inferior a la atmosférica), una importante proporción de sílice disuelta ionizada (debido a los elevados valores de pH; Auqué *et al.*, 1996a) y se encuentran sobresaturadas respecto a feldespatos potásico, albita y cuarzo, minerales con los que factiblemente establecen relaciones de equilibrio termodinámico en el reservorio (Auqué, 1993). Las aguas de todos los manantiales se encuentran en equilibrio respecto a caolinita, independientemente de la temperatura y pH de surgencia: la evolución de las soluciones termales durante su ascenso tiene lugar en sistema abierto, con procesos de reequilibrio continuo respecto a

ese mineral (Michard y Fouillac, 1980; Michard y Roekens, 1983; Auqué, 1993; Auqué *et al.*, 1996a). Esta circunstancia constituye uno de los aspectos más destacados de la evolución geoquímica de este tipo de soluciones y condicionará el planteamiento de la modelización que se realizará posteriormente.

La aplicación de geotermómetros químicos (geotermometría de la sílice y geotermómetro Na-K; Auqué *et al.*, 1996b) para determinar la temperatura en el reservorio de estos sistemas proporciona resultados aparentemente coherentes para todos ellos (dentro del rango de precisión de estas técnicas) indicando temperaturas en profundidad en torno a los 100-125° C (tabla 2). En conjunto, estos resultados confirmarían indirectamente la existencia de una asociación mineral en equilibrio común para todos los sistemas constituida, al menos, por cuarzo, albita, feldespatos potásico y caolinita.

Los cálculos realizados considerando esta asociación mineral en equilibrio con las soluciones termales a la temperatura calculada por los geotermómetros reproducen las características químicas de los sistemas de Arties, Caldas y Luchon. Sin embargo, fallan en el caso de los manantiales de Panticosa y, especialmente, de Benasque donde las concentraciones calculadas de Na, K y SiO₂ son superiores a las analíticamente determinadas (Auqué *et al.*, 1996b). Ello sugiere que los aparentemente buenos resultados proporcionados por los geotermómetros son fortuitos y que las soluciones termales de estos sistemas se encuentran en un estado de desequilibrio respecto a la asociación mineral considerada. Ambas circunstancias justifican la necesidad de un estudio más detallado que se aborda a continuación.

Metodología

Datos analíticos

Para la realización de los cálculos se ha elegido un manantial de cada uno de los sistemas estudiados. Se han seleccionado aquellos manantiales que por sus caracteres (mayor temperatura, nulos contenidos de tritio, ausencia de trazadores «superficiales» como el Mg, etc.; p. ej. Michard, 1990; Auqué, 1993) pueden considerarse *a priori* los más representativos de las condiciones existentes en profundidad para cada conjunto. De esta manera se eliminan las posibles modificaciones composicionales producidas en las soluciones termales por los procesos de mezcla con aguas más frías, efectivos en muchos de los sistemas, y se evitan los efectos distorsionadores de este tipo de procesos sobre los resultados de los cálculos de modelización geotermométrica (Reed y Spycher, 1984).

Los datos composicionales presentados en la tabla 1 para los manantiales de Tiberio (Panticosa), Las Pilas (Benasque), Arties y Estufa (Caldas de Bohí) han sido tomados de Auqué *et al.* (1996a); los de Forage 1 (Luchon) proceden de Criaud y Vuataz (1984); y los de Cauterets de Michard (1990).

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 (V)	-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	—

¹ Datos de Criaud y Vuataz (1984).

² Datos de Michard (1990).

Simulación geotermométrica

Las soluciones en el reservorio de un sistema hidrotermal previsiblemente han alcanzado situaciones de equilibrio parcial respecto a algunos de los minerales primarios constitutivos de la roca encajante y/o respecto a los minerales secundarios generados por el propio proceso de interacción agua-roca. Durante el ascenso de las soluciones se produce un proceso de enfriamiento que alterará la distribución de especies en disolución, el pH y, en definitiva, el estado de saturación de la solución respecto a los minerales inicialmente en equilibrio en el reservorio.

El principio de la modelización geotermométrica se basa en invertir el proceso, es decir, simular el incremento de temperatura de la solución hasta que los estados de saturación de los minerales involucrados alcancen de nuevo la primitiva situación de equilibrio a la temperatura en cuestión. La expresión de los estados de saturación de la solución en este planteamiento se hace mediante el índice de saturación mineral (IS), expresado como

$$IS = \log \frac{PAI}{K(T)}$$

en el que se relaciona el producto de actividad iónica (PAI) respecto a la constante de equilibrio de la reacción mineral a la temperatura de interés, K(T). De esta forma, se evalúa la evolución de los estados de saturación de la solución al variar la temperatura respecto a un conjunto de minerales factibles de establecer relaciones de equilibrio termodinámico en profundidad. Representando la evolución de los IS frente a la temperatura puede calcularse el punto de corte de las curvas respecto al valor de IS = 0 (representativo del equilibrio) y definir así las temperaturas de equilibrio para las fases minerales consideradas.

El planteamiento de esta metodología se ha generalizado frecuentemente a situaciones en las que el ascenso de la solución termal se produce en condiciones de sistema cerrado (ver, por ejemplo, Reed y Spycher, 1984; Bethke, 1996), sin que se produzcan procesos de precipitación, disolución o mezcla con soluciones más frías que modifiquen las concentraciones elementales existentes en el reservorio de los sistemas. Como se ha señalado anteriormente, las surgencias seleccionadas para realizar los cálculos han sido aquellas en las que no existen huellas de procesos de mezcla con soluciones más frías y superficiales. No obstante, las soluciones hidrotermales estu-

diadas sufren un proceso de reequilibrio respecto a la caolinita durante su ascenso (Auqué *et al.*, 1996a), característica que se ajusta al modelo de evolución propuesto y repetidamente constatado en este tipo de sistemas (p. ej. Michard y Fouillac, 1980; Michard *et al.*, 1986, 1989; Michard, 1990). Ello supone la existencia de un proceso de precipitación de caolinita sobreimpuesto al de enfriamiento que modifica los caracteres composicionales de las soluciones en el tránsito reservorio-surgencia.

Por este motivo, la inversión del proceso que se realiza en la simulación geotermométrica debe incluir esta condición de reequilibrio adicional. Las simulaciones geotermométricas presentadas en este trabajo han sido realizadas mediante el código PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1990) en condiciones de sistema abierto respecto a la caolinita para el intervalo de temperaturas considerado. Adicionalmente se han planteado simulaciones en condiciones de sistema cerrado (variando únicamente la temperatura) para analizar comparativamente las consecuencias del proceso de reequilibrio respecto a la caolinita durante el ascenso de las soluciones hidrotermales. Obsérvese que los conceptos de sistema abierto o cerrado corresponden a su acepción termodinámica clásica, tomando como marco de referencia a la propia solución termal: si únicamente sufre variaciones de temperatura, sin transferencias de materia con el entorno, se considerará una evolución en sistema cerrado; si adicionalmente sufre procesos de transferencia de masa con el entorno (disolución o precipitación) se hablará de sistema abierto.

Los cálculos han sido realizados en un rango de temperaturas situado entre los 25 y 150° C, si bien los resultados presentados en las figuras correspondientes se muestran en intervalos más reducidos (de 25 a 125° C en Caldas y Panticosa, de 50 a 150° C en Luchon, de 50 a 125° C en Cauterets, de 25 a 150° C en Arties y de 25 a 100° C en Benasque), dependiendo de las necesidades impuestas para una correcta visualización de la evolución de los parámetros considerados.

Selección de fases minerales, datos termodinámicos y valoración de resultados

El planteamiento de las simulaciones geotermométricas se ha realizado, frecuentemente, desde una perspectiva «ciega» respecto a las fases minerales factibles de establecer relaciones de equilibrio con la solución en profundidad. En estas condiciones, la temperatura en el reservorio viene definida por el valor en el que se acumulan, casi estadísticamente, el mayor número de minerales en equilibrio (Reed y Spycher, 1984, Bethke,

Tabla 2.—Temperaturas de equilibrio (expresadas en °C) para cuarzo, calcedonia (calced.), albita y microclina (mcrl.) deducidas en los cálculos realizados en sistema abierto respecto a la caolinita para los sistemas estudiados. A efectos comparativos se incluyen los valores de temperatura de equilibrio con cuarzo calculados en condiciones de sistema cerrado y los obtenidos por Auqué *et al.* (1996b) a partir de los geotermómetros SiO₂-cuarzo y Na-K. Junto a la temperatura a la que se alcanza el equilibrio con cuarzo se incluye el valor de pH de la solución en esas condiciones.

	Sistema abierto			Sistema cerrado		Geotermómetros	
	Calced.	Albita	Mcrl.	Cuarzo-pH	Cuarzo-pH	T _{Cuarzo}	T _{Na-K}
Tiberio (Panticosa)	65	67	82	102-8,45	99-8,53	102	107
Las Pilas (Benasque)	49	38	63	85-8,55	83-8,65	85	101
Manantial de Arties	68	113	116	108-8,60	104-8,73	108	103
Estufa (Caldas)	70	111	109	109-8,57	105-8,65	110	107
Forage I (Luchon)	85	125	127	125-8,12	121-8,13	125	127
Cauterets Sud	60	85	92	98-8,65	95-8,63	98	98

1996). Sin embargo, la abundante bibliografía existente sobre las relaciones de equilibrio agua-mineral que se establecen en los sistemas geotermales pirenaicos y la experiencia acumulada en la realización de simulaciones geotermométricas permite abandonar esta perspectiva y centrar los cálculos respecto a determinadas fases minerales de interés.

El conjunto de fases minerales para las que, normalmente, se obtienen situaciones de equilibrio a una misma temperatura en este tipo de sistemas está constituido por albita, feldespato potásico (microclina o adularia), cuarzo (o calcedonia), caolinita, distintos aluminosilicatos cálcicos (laumontita, prehnita y zoisita) y calcita. Este conjunto de minerales constituye la asociación característica que controla la composición de las soluciones termales alcalinas instaladas en distintos tipos de materiales graníticos (Michard y Fouillac, 1980; Michard y Roekens, 1983; Michard *et al.*, 1986, 1989, etc). En el caso que nos ocupa, se ajusta a la composición mineralógica primaria de los materiales que constituyen los reservorios de estos sistemas (fundamentalmente granodioritas con cuarzo, feldespato potásico y plagioclasas de tipo albita-andesina; p. ej. Charlet, 1972; Debon, 1975; Arranz, 1997) y tiene presente algunos de los minerales secundarios de alteración hidrotermal más comunes.

No obstante, no todas estas fases minerales tienen el mismo valor en el diagnóstico de la temperatura en el reservorio dependiendo de la precisión del correspondiente calibrado termodinámico K(T) y del rango de variación de su índice de saturación en el intervalo de temperatura considerado. De esta forma, los ajustes K(T) para cuarzo, calcedonia, albita y microclina se encuentran establecidos con una buena precisión (especialmente en el caso de los dos primeros; Tena *et al.*, 1990). La estimación de equilibrio respecto a las plagioclasas se realiza considerando los datos termodinámicos del polo albitico, situación que suele corresponderse con la composición dominante de las plagioclasas en granodioritas. En cualquier caso, la intervención de plagioclasas cálcicas en las posibles relaciones de equilibrio agua-mineral queda descartada puesto que las aguas termales, ya en condiciones de surgencia, se encuentran considerablemente subsaturadas respecto a la anortita.

La precisión de los calibrados termodinámicos propuestos para los aluminosilicatos cálcicos no es tan buena. De hecho, la utilización de tres fases aluminosilicatadas cálcicas en los cálculos de modelización suele justificarse por la incertidumbre asociada a sus datos termodinámicos, más que por el propio desconocimiento de la fase concreta con la que se establece el equilibrio. Por este motivo, al expresar los resultados de los cálculos suele hablarse de situaciones de equilibrio respecto a un aluminosilicato cálcico sin mayor precisión, independiente-

mente de cuál sea la fase o fases que suministren resultados coherentes en la simulación (Michard y Fouillac, 1980; Michard *et al.*, 1986).

No obstante y desde un punto de vista puramente operativo, el análisis respecto a estos aluminosilicatos puede simplificarse teniendo en cuenta los resultados acumulados en la simulación de este tipo de sistemas. De esta forma, los valores de IS de la laumontita (mineral que suele encontrarse en equilibrio o próximo al equilibrio con las soluciones termales en condiciones de surgencia) apenas sufren modificaciones en los intervalos de temperatura normalmente considerados en los cálculos. Las curvas de IS de este mineral se disponen paralelas o casi paralelas a la recta de IS = 0 y, frecuentemente, con un considerable grado de superposición (en la fig. 2A se incluye un ejemplo de esta situación). Esta circunstancia puede justificar la inclusión de este mineral como fase en equilibrio pero, evidentemente, anula su valor como indicador preciso de temperatura.

La prehnita y la zoisita no presentan este problema y la variación de sus índices de saturación suele ser considerablemente marcada. Sin embargo, ambas suelen proporcionar temperaturas de equilibrio muy similares, situadas dentro del intervalo de incertidumbre asociado a sus calibrados termodinámicos, por lo que puede ser suficiente considerar en los cálculos sólo una de ellas.

Por todo ello, en los resultados de las simulaciones realizadas en este trabajo únicamente se presentarán los resultados correspondiente a cuarzo, calcedonia, albita, microclina, caolinita, zoisita y calcita. Para realizar los cálculos se han incorporado al código PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1990) los datos termodinámicos propuestos por Michard (1983) para estas fases minerales y repetidamente utilizados en el estudio de este tipo de sistemas. El resto de datos termodinámicos utilizados son los incorporados originalmente en la base de datos del código (procedentes de la revisión de Nordstrom *et al.*, 1990). La consistencia de los resultados obtenidos por el código PHREEQE con los nuevos datos termodinámicos ha sido comprobada reproduciendo los resultados publicados de distintos cálculos de modelización realizados en los sistemas geotermales del Pirineo francés (Auqué, 1993).

Resultados de las simulaciones

En las figuras 2, 3 y 4 se presentan los resultados de la modelización geotermométrica para los seis

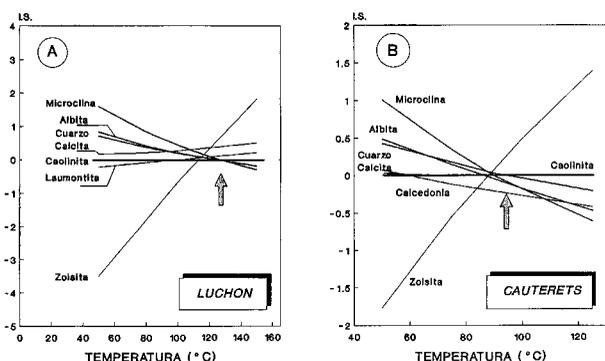


Fig. 2.—Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema abierto respecto a la caolinita para los sistemas de Luchon (A) y Cauterets (B). La flecha vertical indica la temperatura deducida a partir de los geotermómetros SiO₂-cuarzo y Na-K para cada uno de los sistemas.

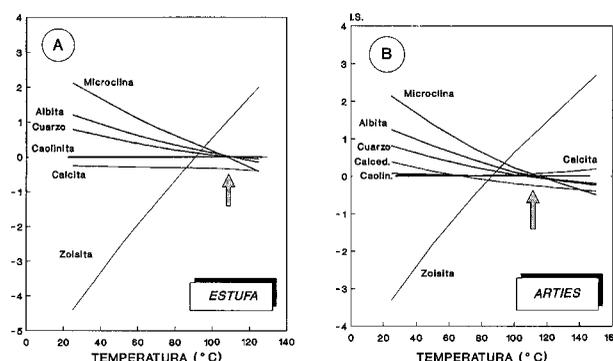


Fig. 3.—Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema abierto respecto a la caolinita para los sistemas de Caldas de Bohí (manantial de Estufa; A) y Arties (B). La flecha vertical indica la temperatura deducida a partir de los geotermómetros SiO₂-cuarzo y Na-K para cada uno de los sistemas.

sistemas hidrotermales estudiados. En todas ellas se destacan las curvas IS - T correspondientes a albita, microclina, cuarzo y caolinita (esta última coincidente con la recta de IS = 0) como fases más características y de menor incertidumbre termodinámica dentro de los posibles equilibrios mineralógicos en profundidad. En la tabla 2 se indica la temperatura de equilibrio respecto a cuarzo, albita y microclina calculada para cada sistema en condiciones de sistema abierto. Y a efectos comparativos se incluyen asimismo los valores de temperatura obtenidos por Auqué *et al.* (1996b) mediante el uso de los geotermómetros SiO₂-cuarzo y Na-K.

Los resultados obtenidos pueden agruparse en función del grado de concordancia alcanzado entre las temperaturas de equilibrio previstas para las fases consideradas en cada sistema, y/o entre éstas y las deducidas a partir de la utilización de técnicas geotermométricas clásicas. De esta forma, los sistemas de Luchon, Cauterets, Caldas y Arties presentan un elevado grado de coincidencia en todo este conjunto de resultados, el de Panticosa muestra ciertas discrepancias y, por último, el sistema de Benasque muestra una considerable disparidad en todos ellos. Por este motivo, la discusión que sigue a continuación evalúa en conjunto los resultados obtenidos en los sistemas de Luchon, Cauterets, Caldas y Arties para pasar a continuación a describir particularmente los correspondientes a los sistemas de Panticosa y Benasque.

Sistemas de Luchon, Cauterets, Caldas y Arties

Los resultados correspondientes al sistema de Luchon (fig. 2A) muestran un considerable grado de convergencia entre las curvas de albita, microclina y cuarzo (más la recta de la caolinita, evi-

dentemente) que se cortan casi en un único punto de equilibrio a 125° C (tabla 2). La temperatura de equilibrio para la zoisita se alcanza a los 114° C, valor considerablemente próximo al anterior. En el sistema de Cauterets (fig. 2B), se obtiene una situación de equilibrio entre albita, microclina, cuarzo, caolinita, zoisita y solución en torno a los 90° C (tabla 2). La temperatura en profundidad de los manantiales de Caldas (Estufa; fig. 3A) y Arties (fig. 3B) está definida por una casi perfecta convergencia entre las curvas de albita, microclina, cuarzo y caolinita, alrededor de los 110° C en ambos casos, si bien la temperatura de equilibrio de la zoisita presenta un menor grado de coincidencia.

En general, la curva de saturación respecto a la calcita sigue una pauta muy próxima y casi paralela a la recta de IS = 0, en algunos casos con un importante grado de superposición. Este comportamiento (que también se verifica en el caso de Panticosa y Benasque; fig. 4), supone la posible asignación conceptual de una situación de equilibrio (o de un estado indistinguible del mismo) respecto a la calcita en el reservorio de estos sistemas. No obstante, como ocurre con la laumontita (fig. 2A; ver Metodología), el valor geotermométrico de este equilibrio individual es mínimo, dada la escasa pendiente en la evolución de su índice de saturación.

Los resultados obtenidos en estos sistemas señalan que la forma alotrópica de la sílice con la que se establece el equilibrio en profundidad es el cuarzo (la calcedonia alcanza el equilibrio a temperaturas considerablemente inferiores; tabla 2) y confirman la existencia de una situación de equilibrio en profundidad entre cuarzo, albita, microclina, caolinita, calcita, algún aluminosilicato cálcico y la solución a temperaturas entre 90 y 125° C, coincidentes con las deducidas a partir de los geotermómetros

SiO₂-cuarzo y Na-K (Auqué *et al.*, 1996b) para cada sistema (tabla 2). El valor de pH en profundidad (considerando el valor que corresponde a la temperatura de equilibrio con cuarzo, por ejemplo; tabla 2) es siempre apreciablemente inferior al pH medido en surgencia.

Sistema de Panticosa

La evolución de las curvas IS-T para el sistema de Panticosa presenta un menor grado de convergencia hacia una única temperatura de equilibrio (fig. 4A). Las temperaturas para albita y microclina se sitúan en torno a los $75 \pm 8^\circ \text{C}$, rango en el que también alcanza el equilibrio la zoisita (80°C) y, prácticamente, la calcedonia (65°C , tabla 2). Esta dispersión de valores y la escasa pendiente de las curvas de IS de albita y calcedonia en las proximidades del punto de corte con la recta de IS = 0 definen una relativamente grosera zona de convergencia en torno a los $80 \pm 10^\circ \text{C}$ para este sistema (fig. 4A).

La forma alotrópica de la sílice con la que se establece el equilibrio en el reservorio de este sistema parece ser la calcedonia (el cuarzo alcanza el equilibrio a una temperatura de 102°C , ligeramente superior a la del resto de fases minerales; tabla 2). Es frecuente que la concentración de sílice en solución en sistemas geotermales alcalinos con temperaturas inferiores a los 80°C se encuentre controlada por esa fase mineral; o incluso que presente valores intermedios entre los correspondientes a la solubilidad de cuarzo y calcedonia (p. ej. Michard, 1990), circunstancia que de producirse en el sistema de Panticosa se traduciría en una temperatura ligeramente superior a la de equilibrio con calcedonia y, por tanto, todavía más próxima al promedio definido.

Los resultados obtenidos en este sistema sugieren, por tanto, que las soluciones se encuentran en una situación de equilibrio o próxima al equilibrio en torno a los 80°C con una asociación mineral similar a la definida en los sistemas anteriormente estudiados, salvo por el hecho de que la fase sílice involucrada es la calcedonia. Estos resultados contrastan con los deducidos a partir del uso de técnicas geotermométricas clásicas como el geotermómetro SiO₂-cuarzo o el Na-K (tabla 2), cuya casi perfecta coincidencia sugeriría una temperatura de equilibrio en el reservorio en torno a los 100°C y un control por parte del cuarzo de la sílice en solución para este sistema. Aparentemente, las diferencias en la temperatura del reservorio deducida por ambos métodos no es excesiva y se encuentra dentro del rango de

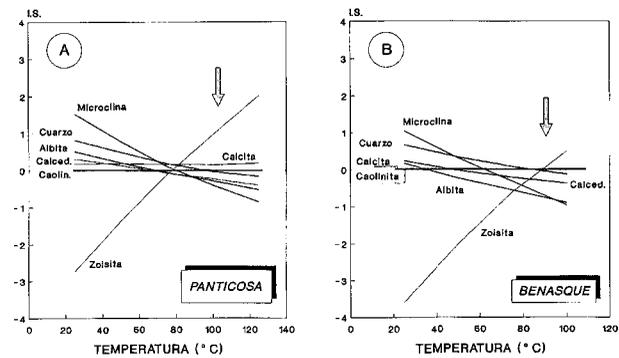


Fig. 4.—Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema abierto respecto a la caolinita para los sistemas de Panticosa (A) y Benasque (B). La flecha vertical indica la temperatura deducida a partir de los geotermómetros SiO₂-cuarzo y Na-K para cada uno de los sistemas.

incertidumbre frecuentemente considerado en este tipo de cálculos ($\pm 20^\circ \text{C}$; Michard *et al.*, 1986; Auqué, 1993).

Las consecuencias de estas diferencias en los valores de temperatura y, sobre todo, de la inclusión dentro de la asociación mineral en equilibrio de cuarzo o calcedonia sobre el quimismo de la solución hidrotermal pueden analizarse calculando su composición teórica bajo ambos supuestos. Los cálculos de la composición de estas soluciones termales en equilibrio con caolinita, cuarzo, albita y microclina a 100°C , considerando la concentración de elementos móviles presentes, no conseguían reproducir las concentraciones analíticas de los elementos controlados (tabla 3) con la precisión alcanzada en el resto de sistemas (ver Auqué *et al.*, 1996b). Repitiendo este cálculo y considerando ahora una situación de equilibrio con caolinita, calcedonia, albita y microclina a una temperatura de 80°C , los resultados obtenidos (tabla 3) se aproximan considerablemente mejor en lo que se refiere a los elementos controlados de mayor concentración (Na⁺ y SiO₂), aunque siguen existiendo discrepancias respecto al potasio.

Todo ello señala la existencia de un cierto grado de desequilibrio de las soluciones termales respecto a ambas asociaciones minerales, si bien, los resultados alcanzados al considerar calcedonia en vez de cuarzo presentan un mayor grado de ajuste. No obstante, la magnitud del grado de desequilibrio se encuentra prácticamente dentro del rango de incertidumbre de los propios cálculos de modelización y en este caso, además, relacionada con el control de la sílice en solución por parte de calcedonia o por una situación intermedia entre la solubilidad de cuarzo y calcedonia.

Sistema de Benasque

La dispersión de valores en las temperaturas de equilibrio calculadas para el manantial de Las Pilas es considerable (fig. 4B). Albita y microclina alcanzan el equilibrio a temperaturas apreciablemente dispares, de 38° y 63° C respectivamente. La temperatura deducida para la albita coincide con la del manantial, dado que las soluciones se encuentran en un estado prácticamente de equilibrio respecto a esta fase en condiciones de surgencia (Auqué *et al.*, 1996a). La calcedonia alcanza el equilibrio a temperaturas superiores a la de la albita (49° C) mientras que el cuarzo lo hace a 85° C y la zoisita en torno a los 90° C. Esta importante falta de convergencia hacia una única temperatura en profundidad indica que el sistema no ha alcanzado una situación de equilibrio respecto a la asociación mineral considerada (Reed y Spycher, 1984).

Estos resultados contrastan con los obtenidos mediante el uso de técnicas geotermométricas clásicas (geotermómetros SiO₂-cuarzo y Na-K) según las cuales la temperatura en profundidad oscilaría entre 85 y 101° C. Esta relativamente buena coincidencia de temperaturas es fortuita dado que los cálculos de modelización señalan que no se verifica la premisa de equilibrio albita-microclina involucrada en el uso del geotermómetro Na-K, confirmando los resultados avanzados por Auqué *et al.* (1996b) para este sistema.

Como en el resto de manantiales considerados, no existen evidencias de que la composición de las aguas termales del manantial de Las Pilas se haya visto modificada por la presencia de procesos de mezcla con aguas más frías y superficiales (de forma que hayan podido alterar las características correspondientes a una hipotética situación de equilibrio en profundidad). Los caracteres composicionales de las aguas termales son representativos de los existentes en profundidad y corresponderían, por tanto, a soluciones sin el tiempo de residencia suficiente para alcanzar un estado de equilibrio en el circuito hidrotermal (Auqué *et al.*, 1996b).

Consideraciones

Los cálculos de modelización geotermométrica han verificado la existencia de un estado de equilibrio en profundidad entre las soluciones termales y una misma asociación mineral, común a la definida en el resto de sistemas pirenaicos (Michard, 1990), constituida por cuarzo, caolinita, albita, microclina, algún aluminosilicato cálcico y calcita en los sistemas de Luchon, Arties, Cauterets y Caldas. Las temperaturas a las que se establece este equilibrio

Tabla 3.—Resultados del pH y de las concentraciones de Na⁺, K⁺ y SiO₂ calculadas para la solución del manantial de Tiberio (Panticosa) en equilibrio con: a) una asociación mineral constituida por albita (abta.), microclina (mcrl.), caolinita (caol.) y cuarzo a la temperatura deducida por los geotermómetros (100° C); y b) una asociación mineral constituida por albita, microclina, caolinita y calcedonia (calced.) a la temperatura deducida mediante simulación geotermométrica (80° C). A efectos comparativos se incluyen los valores analíticos de los parámetros considerados.

	Valores analíticos	Asociación	Asociación
		abta.-mcrl.-caol.-cuarzo	abta.-mcrl.-caol.-calced.
Temp (°C)	47,2	100° C	80° C
pH	9,18	8,80	8,72
Na ⁺	1,26	1,76	1,31
K ⁺	0,024	0,027	0,014
SiO ₂	1,01	1,25	1,15

oscilan en torno a los 90-125° C según el sistema considerado, valores plenamente coincidentes con los deducidos a partir del empleo de geotermómetros clásicos como el SiO₂-cuarzo o el Na-K. En estos sistemas, las temperaturas calculadas para las situaciones de equilibrio con albita y microclina son mutuamente coincidentes y muy próximas a las definidas por el geotermómetro Na-K.

En los sistemas de Panticosa y, sobre todo, de Benasque esta concordancia entre los resultados es menor, afectando de forma significativa a los estados de equilibrio respecto a los feldspatos. Las temperaturas a las que se alcanza el equilibrio con albita y microclina en las simulaciones muestran un mayor grado de divergencia mutua, especialmente marcado en el caso de Benasque; y, además, resultan ser apreciablemente distintas a la deducida a partir del geotermómetro Na-K.

La estimación de la temperatura a la que se alcanza el estado de equilibrio para albita y microclina en los cálculos de modelización se basa en la determinación individual del producto de actividad iónica de cada una de esas fases; y esa estimación es sensible a las anormalmente bajas concentraciones de sodio y potasio que destacan en estas soluciones termales. Sin embargo, el geotermómetro Na-K (técnica basada en la supuesta existencia de un equilibrio entre ambas fases minerales en profundidad; Auqué *et al.*, 1986, 1996b) únicamente considera el valor de la relación Na/K (obtenida a partir de los valores analíticos) para predecir la temperatura y, estrictamente, sus resultados son independientes de la concentración absoluta de esos elementos. Ello provoca que la aplicación de este geotermómetro en los sistemas de Panticosa y Benasque proporcione temperaturas similares a las de otros sistemas con concentraciones más elevadas de estos elementos.

Esta circunstancia, junto con la coincidencia fortuita en los valores de temperatura previstos por los geotermómetros Na-K y SiO₂-cuarzo, podría provocar una errónea caracterización de las condiciones de equilibrio y de la temperatura en el reservorio de estos sistemas. Y, por ello, la generalizada fiabilidad de estos geotermómetros en los sistemas de aguas alcalinas debe matizarse en situaciones como las aquí analizadas, con concentraciones anormalmente bajas de los elementos involucrados.

Los resultados de los cálculos de modelización indican que las menores concentraciones de sodio y potasio en las soluciones de Panticosa están relacionadas con la existencia de un ligero desequilibrio y/o con la intervención de la calcedonia en vez del cuarzo en la asociación mineral, a una temperatura ligeramente inferior a la deducida para el resto de sistemas. Sin embargo, en el sistema de Benasque, las todavía menores concentraciones de estos elementos están condicionadas por la existencia de una situación de desequilibrio de las aguas respecto a cualquiera de las asociaciones minerales definidas (con cuarzo o con calcedonia), posiblemente relacionada con un menor tiempo de residencia de las soluciones en el circuito hidrotermal (Auqué *et al.*, 1996b). Esta circunstancia impide caracterizar de forma adecuada la temperatura en el reservorio de este sistema aunque previsiblemente no ha de ser superior a los 85° C (valor máximo en este sistema correspondiente a la situación de equilibrio con cuarzo).

Evolución geoquímica de las soluciones termales durante su ascenso

El proceso de reequilibrio de las soluciones termales respecto a la caolinita constituye un elemento básico en el modelo de evolución propuesto por Michard y colaboradores para este tipo de sistemas. Este reequilibrio se resuelve en procesos efectivos de disolución de esta fase mineral al aumentar la temperatura durante las simulaciones geotermométricas o, lo que es lo mismo, en procesos de precipitación durante el ascenso y enfriamiento de las soluciones termales. La proporción de caolinita precipitada durante el tránsito reservorio-surgencia de los sistemas estudiados puede obtenerse a partir de las simulaciones realizadas y oscila entre $1,5 \cdot 10^{-5}$ y $5 \cdot 10^{-5}$ moles por litro de solución. El efecto real de esta transferencia de masa sobre la evolución geoquímica de las soluciones puede evaluarse planteando los cálculos de simulación geotermométrica en condiciones de sistema cerrado y comparando los resultados respecto a los obtenidos en sistema abierto.

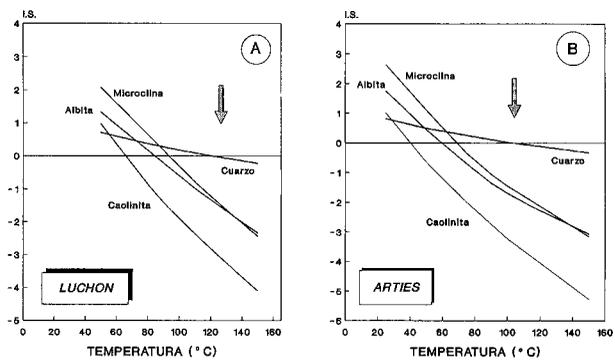


Fig. 5.—Resultados de la simulación geotermométrica en condiciones de sistema cerrado para los sistemas de Luchon (A) y Arties (B). La flecha vertical indica la temperatura deducida a partir de los geotermómetros SiO₂-cuarzo y Na-K para cada uno de los sistemas.

En la figura 5 se muestran los resultados de las simulaciones geotermométricas realizadas en condiciones de sistema cerrado para los sistemas de Luchon y Arties (los obtenidos en el resto de los sistemas muestran pautas análogas a las de estos dos sistemas). En estas nuevas condiciones el índice de saturación de la caolinita ya no coincide con la recta de IS = 0 y sus valores varían en función de la temperatura, alcanzando situaciones de equilibrio a temperaturas muy próximas a la de surgencia; y como puede apreciarse la convergencia de las curvas de IS para cuarzo, albita y microclina hacia una única temperatura de equilibrio desaparece totalmente, impidiendo la correcta valoración de las condiciones en el reservorio de estos sistemas. Estos resultados evidencian la importancia del proceso de reequilibrio respecto a la caolinita en la evolución de determinados parámetros de las soluciones durante su ascenso y enfriamiento, justificando indirectamente la propia verosimilitud de ese reequilibrio (Michard y Fouillac, 1980).

Las curvas de IS para albita y microclina en condiciones de sistema cerrado presentan tasas de descenso más marcadas, alcanzando situaciones de equilibrio a temperaturas apreciablemente menores que las obtenidas en condiciones de sistema abierto. La utilización de una condición de equilibrio respecto a la caolinita supone una disolución efectiva de ese mineral al aumentar la temperatura de la solución durante la simulación en sistema abierto; y ello conlleva un incremento de las concentraciones de aluminio disuelto que atenúa la tasa de disminución de los IS de albita y microclina (respecto a la obtenida en sistema cerrado) y provoca la convergencia de estas curvas hacia situaciones de equilibrio a una mayor temperatura.

La evolución del IS para el cuarzo, sin embargo, muestra pautas muy similares en las simulaciones

realizadas en sistema abierto o en sistema cerrado (en la fig. 6A se compara gráficamente la evolución de este índice de saturación bajo ambos supuestos para algunos de los sistemas estudiados). Apenas existen diferencias en las temperaturas de equilibrio previstas para esta fase por ambas modalidades de cálculo (tabla 2). El mantenimiento de una situación de equilibrio respecto a la caolinita en las simulaciones realizadas en sistema abierto afecta, evidentemente, a la temperatura a la que se alcanza el equilibrio con cuarzo. El proceso de disolución de ese aluminosilicato, descrito en función de la especie de aluminio dominante en estos sistemas ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$; Auqué *et al.*, 1996a) según la reacción



supone un aumento neto de la sílice en solución y, a la vez, una liberación de H^+ (disminución del pH), circunstancia que provoca la existencia de una mayor proporción de sílice no ionizada que en los cálculos realizados en sistema cerrado (Michard y Fouillac, 1980; Auqué, 1993). Sin embargo, estos efectos se traducen en incrementos de tan sólo tres o cuatro grados respecto a la temperatura de equilibrio calculada en sistema cerrado para este mineral y variaciones en el pH correspondiente a esa situación de, a lo sumo, 0,1 unidades (tabla 2).

Según lo que se acaba de comentar, la evolución del pH durante el ascenso y enfriamiento de las soluciones tampoco se ve afectada significativamente por el proceso del reequilibrio heterogéneo con la caolinita. En la figura 6B se compara la evolución del pH en sistema abierto y cerrado para algunos de los sistemas estudiados y únicamente a temperaturas mayores de las existentes en sus reservorios se apreciarían ligeras diferencias en el pH obtenido. La evolución del pH estará fundamentalmente controlada por el reequilibrio de los pares ácido-base activos en estas soluciones (H^+/OH^- , $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, $\text{H}_4\text{SiO}_4^0/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$, etc) al disminuir la temperatura durante su ascenso. La tasa de variación de este parámetro frente al descenso de temperatura es muy parecida en todos los sistemas y oscila entre 0,009 y 0,015 unidades de pH por grado centígrado, tasa muy similar a la obtenida en cálculos realizados sobre otros sistemas alcalinos y en experimentos de enfriamiento controlado realizados con soluciones termales de este tipo (Michard y Fouillac, 1980).

En definitiva, el proceso de precipitación de caolinita durante el ascenso de las soluciones es capaz de modificar drásticamente la evolución de los índices de saturación de la solución respecto a las fases aluminosilicatadas, circunstancia que justifica la necesidad de realizar los cálculos de modelización

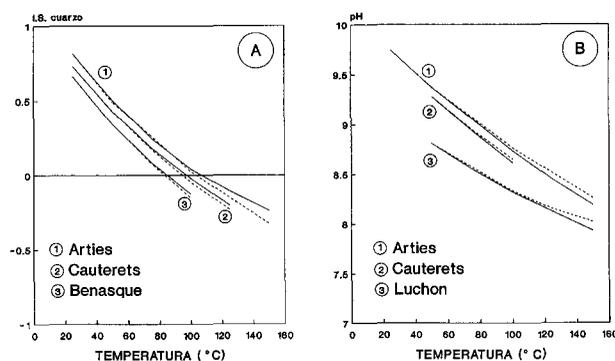


Fig. 6.—Comparación de los resultados obtenidos en cálculos realizados en condiciones de sistema abierto (líneas continuas) y cerrado (líneas de puntos) para algunas de las soluciones termales estudiadas. A) Evolución del índice de saturación respecto al cuarzo en función de la temperatura. B) Evolución del pH en función de la temperatura.

geotermométrica en condiciones de sistema abierto. Sin embargo, los efectos de esta transferencia de masa sobre el índice de saturación de cuarzo (o calcedonia) o sobre el pH de las soluciones es mínimo: la evolución de estos parámetros se encuentra determinada por los efectos de la variación (descenso) de temperatura sobre la distribución de especies en solución.

Conclusiones

Los resultados previstos por la geotermometría clásica en los sistemas de Caldas de Bohí, Luchon, Arties, Cauterets, Panticosa y Benasque indicarían la existencia de situaciones de equilibrio respecto a una misma asociación mineral constituida, cuando menos, por cuarzo, albita, microclina y caolinita a temperaturas comprendidas entre 90 y 125° C. Sin embargo, estos resultados son aparentemente inconsistentes con las más bajas concentraciones de Na y K que caracterizan las aguas termales de los sistemas de Panticosa y Benasque (Auqué *et al.*, 1996b).

La aplicación de técnicas de simulación geotermométrica en condiciones de sistema abierto respecto a la caolinita permite refinar considerablemente estos resultados. En el caso de los sistemas hidrotermales de Arties, Caldas de Bohí, Luchon y Cauterets predice la existencia de una situación de equilibrio en el reservorio respecto a una asociación mineral constituida por cuarzo, albita, microclina, caolinita, algún aluminosilicato cálcico y calcita, a temperaturas comprendidas entre 90 y 125° C; resultados consistentes con los obtenidos a partir de geotermómetros clásicos (SiO_2 -cuarzo y Na-K) en estos sistemas.

Sin embargo, los resultados de la modelización

geotermométrica en el caso del sistema de Panticosa reducen la temperatura a la que se alcanza el equilibrio con albita y microclina respecto a la prevista por el geotermómetro Na-K, haciendo factible que la sílice en solución esté controlada por calcedonia en vez de cuarzo o por una situación intermedia entre la solubilidad entre ambos minerales. Previsiblemente las soluciones de este sistema en el reservorio se encontrarían en una situación de equilibrio o próxima al equilibrio, en torno a los 80° C, respecto a una asociación mineral similar a la de los otros sistemas pero incluyendo calcedonia en vez de cuarzo. Los cálculos realizados considerando esta asociación a la temperatura determinada reproducen con bastante precisión el quimismo de estas aguas.

En el caso de los manantiales de Benasque las todavía menores concentraciones de Na y K de sus aguas se traducen, al realizar los cálculos, en la existencia de un estado de desequilibrio generalizado respecto a cualquiera de las dos asociaciones minerales consideradas (con cuarzo o calcedonia) a temperaturas inferiores, en cualquier caso, a los 85° C. Los caracteres químicos específicos de estos manantiales (bajas concentraciones de sodio y potasio, elevados contenidos en calcio, baja alcalinidad, etc) no pueden ser razonablemente justificados por variaciones importantes en la mineralogía primaria de su reservorio. Las mayores concentraciones de calcio de las aguas, por ejemplo, podría relacionarse con la existencia de plagioclasas más cálcicas en los materiales aunque, sin embargo, los índices de saturación respecto a la anortita son del mismo rango que los encontrados en Caldas de Bohí (ambos con valores de IS de -3,4), sistema instalado en el mismo macizo que los manantiales de Benasque y caracterizado por situaciones de equilibrio entre sus aguas y la asociación mineral considerada. Las soluciones de Benasque serían, por tanto, análogas a las de los otros sistemas pero con un tiempo de residencia menor, insuficiente para alcanzar el equilibrio respecto a los materiales en contacto, tal como sugieren las bajas concentraciones de Cl⁻, F⁻ y, en general, de elementos disueltos de estas aguas (Auqué *et al.*, 1996b).

Las simulaciones geotermométricas son, por tanto, sensibles a las especiales características composicionales de estos dos últimos sistemas, a diferencia de lo que ocurre con las técnicas geotermétricas clásicas. La contrastada fiabilidad de los geotermómetros SiO₂-cuarzo y Na-K en este tipo de sistemas debe matizarse en situaciones en las que las soluciones presenten bajas concentraciones de los elementos involucrados en sus calibrados.

Los buenos resultados proporcionados por las simulaciones realizadas en condiciones de sistema abierto respecto a la caolinita verifican la existencia

de un proceso de reequilibrio respecto a este mineral durante el ascenso de las soluciones termaltes. Este reequilibrio se traduce en la precipitación efectiva de $1,5 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-5}$ moles por litro de caolinita durante el tránsito reservorio-surgencia en los sistemas estudiados. El proceso de precipitación de ese mineral provoca la disminución de la concentración de aluminio en solución, afectando de forma determinante a la evolución de los estados de saturación de las aguas respecto a las fases aluminosilicatadas (albita o microclina). No obstante, las transferencias de masa respecto a la sílice no son lo suficientemente importantes como para alterar de manera significativa la evolución del estado de saturación respecto al cuarzo (o calcedonia). Tampoco la evolución del pH de las soluciones termaltes se ve afectada apreciablemente por el proceso de precipitación de caolinita. La tasa de aumento de pH durante el ascenso de las soluciones termaltes (entre 0,009 y 0,015 unidades de pH por grado centígrado) se encuentra controlada por el reequilibrio de los pares ácido-base de las soluciones al variar la temperatura.

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. (1997). *Petrología del macizo granítico de La Maladeta (Huesca-Lérida): estructura, mineralogía, geoquímica y petrogénesis*, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 319 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, Universidad de Zaragoza, 509 págs.
- Auqué, L. F., Mandado, J., Gimeno, M. J., López, P. L. y Gómez, J. (1996a). Los sistemas geotermales del Pirineo Central. I. Caracteres geoquímicos y fisicoquímicos de los manantiales termaltes. *Estudios Geol.*, 52: 161-173.
- Auqué, L. F., Mandado, J., López, P. L. y Gimeno, M. J. (1996b). Los sistemas geotermales del Pirineo Central. II. Resultados de la aplicación de técnicas geotermométricas. *Estudios Geol.*, 53: 45-54.
- Auqué, L. F., Sánchez Cela, V. y Fernández, J. (1986). Métodos geotermométricos en la determinación de la temperatura de base en aguas termaltes. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 41: 161-183.
- Bethke, C. M. (1996). *Geochemical Reaction Modeling*, Oxford University Press, 397 págs.
- 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., Rigaiil, R. y Vilmus, T. (1990). Etude des variations naturelles du débit des

- sources thermales à Luchon (Haute-Garonne, France) par modèle hydrologique global pluies-débits. *Hydrogeologie*, 4: 287-296.
- Chiodini, G., Cioni, R., Guidi, M. y Marini, L. (1991). Chemical geothermometry and geobarometry in hydrothermal aqueous solutions: a theoretical investigation based on a mineral-solution equilibrium model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2709-2727.
- Criaud, A. y Vuataz, D. (1984). *Etude géochimique et géothermique des eaux sulfurées sodiques de Luchon, Pyrénées*, Rapport du BRGM 84 SGN 384 IRG, 61 págs.
- Debon, F. (1975). *Les massifs granitoides à structure concentrique de Causerets-Panticosa (Pyrénées Occidentales) et leurs enclaves*, Sci. Terre, mem. 33, 2 vol., 420 págs.
- Helgeson, H. C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267: 729-804.
- Kharaka, Y. K., Gunter, W. D., Aggarwal, P. K., Perkins, E. H. y Debraal, J. D. (1988). SOLMINEQ.88: A computer program code for geochemical modeling of water-rock interaction. *U.S. Geol. Surv., Water Res. Inv. Rep.*, 88-4227.
- Merino, E. (1975). Diagenesis in Tertiary sandstones from Kettleman North Dome, California. II. Interstitial solutions: distribution of aqueous species at 100° C and chemical relation to the diagenetic mineralogy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 1629-1645.
- Michard, G. (1977). Modification du pH lors du refroidissement d'une eau thermale. *C.R. Acad. Sci., Paris. Sér., II*, 284: 949-952.
- Michard, G. (1983). *Recueil de données thermodynamiques concernant les équilibres eaux-minéraux dans les réservoirs géothermaux*, Rapp. Comm. Eur., Brussels, EUR 8590 FR.
- Michard, G. (1985). Equilibre entre minéraux et solutions géothermales. *Bull. Minéral.*, 108: 29-44.
- 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. *Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches* (Y. Tardy, ed.), Elements, Tarbes, 147-166.
- Michard, G., Fouillac, C., Grimaud, D. y Denis, J. (1981). Une méthode globale d'estimation des températures des réservoirs alimentant les sources thermales. Exemple du Massif Central Français. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 7: 1189-1198.
- 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. y Roekens, E. (1983). Modelling of the chemical composition of alkaline hot waters. *Geothermics*, 12: 161-169.
- 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 S. W. Bulgaria. *Geochem. J.*, 20: 159-171.
- 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 limitations. *Chemical Modeling of Aqueous Systems II* (D.C. Melchior y R.L. Basset, eds.), ACS Symp. Series, 416: 398-413.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. y Plummer, L. N. (1990). PHREEQE, a computer program for geochemical calculations. *U.S. Geol. Surv. Water Res. Inv.*, 80-96, 193 págs.
- Reed, M. K. y Spycher, N. (1984). Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1479-1492.
- Soulé, J. C. (1990). Circulations profondes en milieu granitique: eaux sulfurées des Pyrénées. *Hydrogeologie*, 4: 297-299.
- Spycher, N. F. y Reed, N. H. (1992). Microcomputer-based modeling of speciation and water-mineral-gas reactions using programs SOLVEQ and CHILLER. *Water-Rock Interaction* (Y.K. Kharaka y A. M. Maest, eds.), 1087-1090, Balkema, Rotterdam.
- 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.
- Truesdell, A. H. y Singers, W. (1974). Calculation of aquifer chemistry in hot-water geothermal systems. *U.S. Geol. Surv. J. Res.*, 2: 271-278.
- Wilson, S. (1961). pH of a natural hydrothermal solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 25: 233-235.
- Wolery, T. J. y Daveler, S. A. (1992). *EQ6, a computer program for reaction path modeling of Aqueous Geochemical Systems: theoretical manual, user's guide and related documentation (version 7.0)*, Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-MA-110662 PT IV, 338 págs.

Recibido el 19 de septiembre de 1997.

Aceptado el 25 de marzo de 1998.