

ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS VALORES $K(T)$ PARA EL EQUILIBRIO CUARZO/SOLUCIÓN DE 0 A 100°C SEGUN LOS CALIBRADOS GEOTERMOMÉTRICOS Y LAS FUNCIONES UTILIZADAS EN PROGRAMAS DE MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA

J. M. Tena *; L. F. Auqué *; M. J. Gimeno *; J. Fernández *, y J. Mandado *

RESUMEN

El estudio de sistemas geotermales es abordado en la actualidad mediante la utilización de técnicas geotermométricas clásicas de manera interactiva con otras más complejas de modelización termodinámica por ordenador. Esta situación conduce a una ampliación en la incertidumbre de la situación de equilibrio, derivada de las variaciones de los parámetros termodinámicos incluidos en las distintas bases de datos existentes.

En este trabajo se analiza la coherencia entre distintos calibrados del geotermómetro sílice-cuarzo en el rango de temperaturas de 0 a 100° C, y las expresiones $K(T)$ para la reacción de disolución del cuarzo utilizadas en diferentes códigos de modelización. Salvo algunas excepciones, el error existente en los valores $\log K$ previstos por estas funciones para cualquier temperatura dentro del rango establecido, es de $\pm 0,05$, lo cual es aceptable en la mayoría de los casos de utilización práctica.

Las expresiones $K(T)$ «anómalas» proceden, bien de la adopción de datos de solubilidad de cuarzo procedentes de experiencias con problemas metodológicos, bien de extrapolar las funciones a límites de temperatura para los que no han sido definidas.

Palabras clave: *geotermometría, modelización geoquímica, equilibrio cuarzo-solución, $K(T)$.*

ABSTRACT

Modern geochemical research on geothermal systems is approached through the interactive use of classical geothermometrical techniques and more complex computer codes. This supposes an increase in uncertainties related to the handling of different thermodynamic data-bases.

This paper studies the coherence between different silica-quartz geothermometrical calibrates (in the 0-100°C temperature interval) and the $K(T)$ expressions for dissolution reaction of quartz used in several geochemical codes. With few exceptions, the $\log K$ values calculated by these functions at different temperatures agree well with differences of $\pm 0,05$.

Anomalies in several $K(T)$ functions are originated both on the use of some experimental solubility data with methodological problems in their determination and the extrapolation of these functions outside their temperature limits.

Key Words: *Geothermometry, geochemical modelling, quartz-solution equilibrium, $K(T)$.*

Introducción

La aplicación de distintas fórmulas geotermométricas para la definición de las temperaturas de base en sistemas geotermales, constituye una de las metodologías más usadas y contrastadas dentro de la investigación y prospección geotérmica. Desde que los tra-

bajos de White (1957), Ellis y Wilson (1960), Ellis y Mahon (1964), etc., indicaron la existencia de una relación entre la temperatura y las concentraciones en disolución de ciertos elementos, se han propuesto distintos tipos de geotermómetros a la vez que han ido apareciendo también calibrados distintos para cada uno de ellos (véanse, p. ej., las revisiones rea-

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

lizadas por Albert, 1979; Michard, 1979; Auqué *et al.*, 1986; etc.).

Más recientemente, y coincidiendo con el auge y desarrollo de la modelización geoquímica asistida por ordenador, se han incorporado otra serie de técnicas y metodologías basadas en la utilización de programas que permiten analizar la posible evolución de una solución acuosa en respuesta a las variaciones de distintos condicionamientos, como por ejemplo la temperatura (véanse, p. ej., Arnorson *et al.*, 1982; Michard y Roekens, 1983; etc.).

Ambos grupos de técnicas se basan en un supuesto de equilibrio químico solución-roca en el reservorio y en la dependencia que la constante de equilibrio tiene de la temperatura, pero con una diferencia fundamental: en tanto que las técnicas geotermométricas normales consideran reacciones univariantes (geotermómetro sílice-cuarzo) o subsistemas termodinámicos muy específicos (geotermómetros Na-K, Na-K-Ca, Na-K-Mg, etc.), las de modelización permiten el análisis de sistemas termodinámicos muy amplios (tan amplios como la base de datos integrada en el programa utilizado) analizándose la situación de equilibrio para cada temperatura alcanzada mediante situaciones de coincidencia prácticamente estadística (Reed y Spycher, 1984).

Actualmente ambas metodologías se suelen emplear interactivamente para el análisis de sistemas geotermales, lo que en principio debería conducir a una mejor definición y selección del resultado final. Sin embargo, existen hechos circunstanciales propios de cada una de las metodologías, que dan lugar en ocasiones, a significativas diferencias; entre estas circunstancias se encuentran, como más importantes, las variaciones de las constantes termodinámicas en las bases de datos utilizadas por los programas de modelización (Nordstrom *et al.*, 1979; Jenne, 1981; etc.), y la gran variedad de geotermómetros y calibrados no siempre coincidentes en sus planteamientos termodinámicos (algunos incluso carecen de una base termodinámica rigurosa).

En este estudio abordaremos el análisis comparado de los distintos calibrados del geotermómetro sílice-cuarzo a temperaturas inferiores a los 100° C. Se trata de un geotermómetro cuyo funcionamiento se encuentra firmemente asentado en razonamientos termodinámicos de una reacción univariante (la de disolución del cuarzo) y, por tanto, directamente comparable con los parámetros físico-químicos que controlan su situación de equilibrio en función de la temperatura en los programas de modelización geoquímica.

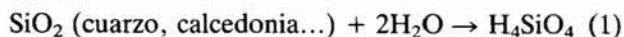
La elección de este geotermómetro para su análisis ha sido debida, además de por lo señalado anteriormente, a que son frecuentes las discusiones y estudios sobre la solubilidad del cuarzo a elevadas pre-

siones y temperaturas (ver, p. ej., Walther y Helgeson, 1977; Fournier, 1979; etc.), pero son bastante más escasos a bajas temperaturas y presiones ($P = 1$ atm.), condiciones en las que las experiencias específicamente planteadas para el cálculo de su solubilidad parecen ser más problemáticas (Fournier y Potter, 1982a).

Solubilidad de la sílice en función de la temperatura

Generalidades

La reacción que controla el equilibrio entre cualquiera de las variedades alotrópicas de la sílice y el agua, podemos asimilarla a la forma

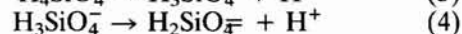
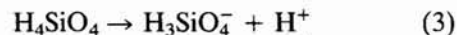


y la constante de esta reacción será:

$$\log K = \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} - 2 \cdot \log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

donde K es función de la temperatura.

Esta reacción es una simplificación de la interacción cuarzo-solución, en cuanto que el sistema sólo estará completo si se considera la presencia de las reacciones asociadas al sistema sílice-solución:



que además permiten adecuar la influencia del pH en la reacción (1) de disolución.

Estudios experimentales (Anderson y Burnham, 1965; Hemley *et al.*, 1977; Marshall, 1980) y consideraciones de tipo teórico (Helgeson, 1969; Walther y Helgeson, 1977) indican que en soluciones diluidas, tanto el coeficiente de actividad de la sílice disuelta como el del agua pueden ser considerados como 1, sin incurrir en graves errores al efectuar los cálculos. En estas condiciones, la ecuación (2) puede escribirse como:

$$\log K = \log m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad (5)$$

donde m es la molalidad de la sílice disuelta.

Esta ecuación (5) constituye la base de la geotermometría de la sílice, puesto que la molalidad del H_4SiO_4 disuelto en equilibrio con alguna de las formas minerales de la sílice puede relacionarse, a través de la constante de equilibrio K de la reacción, con la temperatura.

También es sabido que la solubilidad será muy diferente en función de la variedad alotrópica de la sílice que controle el equilibrio, situación que se ha aprovechado para el planteamiento de otros geotermómetros tales como el de sílice-calcedonia o el de sílice-sílice amorfa (ver, p. ej., Fournier, 1977). En la figura 1 se han representado las diferentes curvas de solubilidad de calcedonia, cristobalita y sílice

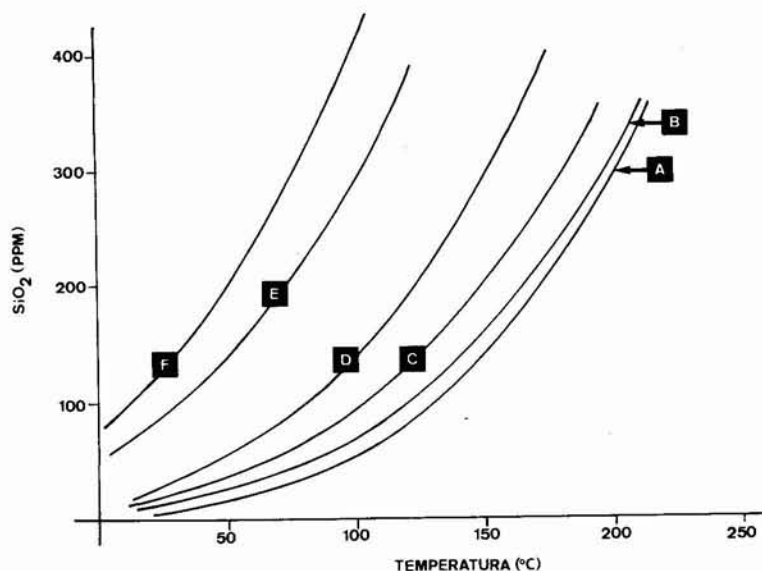


Fig. 1.—Geotermometría de la sílice. Curvas de solubilidad. A) geotermómetro sílice-cuarzo (media de los calibrados de Fournier y Truesdell, 1970; Fournier, 1977 y Michard, 1979). B) geotermómetro sílice-cuarzo (media de los calibrados de Siever, 1962 y Arnorsson *et al.*, 1983). C) geotermómetro sílice-calcetonia (Fournier, 1977). D) geotermómetro sílice- α cristobalita (Fournier, 1977). E) geotermómetro sílice- β cristobalita (Fournier, 1977). F) geotermómetro sílice-sílice amorfa (Fournier, 1977).

amorfa respecto a las medias de dos distintas curvas de solubilidad del cuarzo, todas ellas deducidas a partir de las correspondientes ecuaciones geotermométricas. Como puede apreciarse las diferencias son notables, con temperaturas de equilibrio muy distintas para una misma proporción de sílice disuelta, según la variedad mineral que controle el equilibrio. En todo caso, el cuarzo, mineral del que vamos a ocuparnos en concreto, presenta la menor solubilidad de las formas minerales consideradas.

Hay que señalar que los calibrados geotermométricos están realizados en condiciones en las que la totalidad de la sílice en solución se presenta como H_4SiO_4 , por lo que no son aplicables a situaciones de equilibrio con pH elevados ($pH > 9$; ver, p. ej., Fritz, 1979; Arnorsson *et al.*, 1983), mientras que los modelos termodinámicos incorporados normalmente en programas de modelización consideran las ecuaciones (3) y (4).

El riguroso planteamiento fisicoquímico del geotermómetro sílice-cuarzo deberá estar reflejado en la estructura termodinámica de los programas de modelización, y por ello lo que básicamente vamos a comparar, son distintos tipos de expresiones de $K(T)$ de la reacción (1).

Expresiones de la solubilidad del cuarzo en función de la temperatura

El sistema sílice-cuarzo puede ser analizado mediante un riguroso planteamiento termodinámico, y

existe la posibilidad de comparar los resultados con los obtenidos mediante la aplicación de calibrados geotermométricos.

Estos calibrados se han planteado fundamentalmente a partir de datos experimentales, de tal manera que obtenida una serie de datos sobre solubilidad del cuarzo a distintas temperaturas, se calcula mediante regresión lineal la ecuación de ajuste a esos puntos. Las diferencias entre los distintos calibrados existentes dependerán de:

- a) La bondad de los datos experimentales elegidos.
- b) El número de datos y amplitud de rango en la temperatura del conjunto o conjuntos de datos seleccionados.

En este estudio consideraremos los calibrados indicados en la tabla 1. Se ha incluido la expresión $K(T)$ deducida por Siever (1962) a partir de los resultados experimentales sobre solubilidad del cuarzo puesto que, aún no siendo muy frecuente su utilización en análisis geotermométricos, sí que ha sido propuesto como tal en algunas ocasiones (p. ej., Albert, 1979). Asimismo, hemos incluido el de Arnorsson *et al.* (1983) por constituir uno de los pocos calibrados empíricos de este geotermómetro.

El cálculo de $K(T)$ para la reacción de la disolución del cuarzo incluido en los programas de modelización suele venir expresado mediante una ecuación de la forma:

$$\log K = A + B \cdot T + C/T + D \cdot \log T + E/T^2 \quad (6)$$

Tabla 1.—Calibrados del geotermómetro sílice-cuarzo considerados en este trabajo.

Ecuación geotermométrica	Rango de calibrado (°C)	Autor
$*t = \frac{1.132}{4,829 - \log \text{SiO}_2} - 273,15$	0-200° C	Siever (1962)
$t = \frac{1.315}{5,205 - \log \text{SiO}_2} - 273,15$	0-250° C	Fournier y Truesdell (1970)
$t = \frac{1.309}{5,19 - \log \text{SiO}_2} - 273,15$	0-250° C	Fournier (1977)
$t = \frac{1.322}{0,435 - \log \frac{\text{SiO}_2}{60.090}} - 273,15$	0-250° C	Michard (1979)
$t = \frac{1.164}{4,9 - \log \text{SiO}_2} - 273,15$	180-300° C	Arnorsson <i>et al.</i> (1983)
$**t = -42,198 + 0,28831 S - 3,6668 \cdot 10^{-4} S^2 + 3,1665 \cdot 10^{-7} S^3 + 77,034 \log S$	0-330° C	Fournier y Potter (1982 b)

*t en °C; SiO₂ en ppm.

** S es la concentración de SiO₂ en ppm.

en la que uno o más coeficientes pueden ser cero. Esta ecuación, como la correspondiente a los calibrados geotermométricos, es resultado de la aplicación de un análisis de regresión múltiple lineal a un conjunto de datos de K a diferentes temperaturas. Usualmente, este conjunto de datos puede provenir de:

- Datos experimentales en solubilidad de cuarzo, como ocurría en los calibrados geotermométricos.
- Extrapolaciones teóricas a partir de datos experimentales termodinámicos de la reacción (K, ΔH a 25° C e ΔC_p), por medio de la ecuación de Van't Hoff modificada por Helgeson (1969).

También es frecuente que el cálculo de K (T) en los códigos se realice a partir de los datos de K (25°) e ΔH (25°) mediante la conocida ecuación de Van't Hoff.

Los datos utilizados en el cálculo de las ecuaciones geotermométricas y en las expresiones del tipo de la (6) se procura que abarquen el mayor rango posible de temperaturas para generalizar su validez. Normalmente suelen definirse intervalos de confianza de 0 a 250° C (tabla 1), pero si el cálculo de K (T) se realiza mediante la ecuación de Van't Hoff la extrapolación termodinámica realizada por este método es válida solamente en rangos de 0 a 70°C o de 0 a

100° C según autores (ver, p. ej., Wolery, 1983; Savage y Chapman, 1982).

Planteamiento del problema. Metodología

Como se ha señalado, los calibrados geotermométricos elegidos pueden verse en la tabla 1. Respecto a la formulación de K (T) en los programas de modelización, se ha procurado considerar casos representativos de las distintas metodologías de cálculo señaladas en el apartado anterior. De esta manera se han considerado:

— Expresiones analíticas del tipo de la ecuación (6) aplicadas a datos experimentales de solubilidades. Específicamente se han tenido en cuenta los utilizados en el programa WATCH1 (Arnorsson *et al.*, 1982; Kakandes y Grandstaff, 1989) calculados mediante los datos de Morey *et al.* (1962); la definida para el MINEQL de Holm *et al.* (1987) con los datos recopilados por Rimstidt (1979); y la utilizada en el programa SOLMINEQ.88 (Kharaka *et al.*, 1988), desarrollada a partir de los datos de Fournier y Potter, 1982a).

— Expresiones analíticas del tipo de la ecuación (6), pero calculada por el método de Helgeson (1969). Se ha considerado la basada en los datos ter-

Tabla 2.—Valores de concentración de SiO₂ disuelto y de Log K para el equilibrio cuarzo-solución a distintas temperaturas y según distintas expresiones geotermométricas (tabla 1) y de K (T).

Temperatura ° C		25	40	50	60	75	85	100	
Expresiones K (T)	PHREEQE	SiO ₂	5.926	9.922	13.518	18.080	27.102	34.834	49.501
	(Van't Hoff)	LOG K	-4.006	-3.788	-3.653	-3.527	-3.351	-3.242	-3.089
	Rimstidt (1979)	SiO ₂	9.798	11.182	15.220	20.277	30.080	38.390	53.433
	Rimstidt y Barnes (1980)	Log K	-3.956	-3.736	-3.602	-3.477	-3.306	-3.201	-3.056
	Fournier y Potter (1982a)	SiO ₂	7.059	10.680	14.260	18.570	27.180	33.790	48.330
		Log K	-3.930	-3.750	-3.630	-3.510	-3.350	-3.250	-3.100
	Helgeson <i>et al.</i> (1978)	SiO ₂	6.150	10.440	14.180	18.870	27.780	34.730	48.280
		Log K	-3.999	-3.760	-3.627	-3.503	-3.335	-3.238	-3.095
	Morey <i>et al.</i> (1968)	SiO ₂	6.290	10.200	13.730	18.180	26.840	34.180	47.950
		Log K	-3.980	-3.770	-3.641	-3.519	-3.350	-3.245	-3.098
Expresiones Geotermométricas	Siever (1962)	SiO ₂	10.770	16.380	21.180	26.990	37.800	46.600	62.450
		Log K	-3.746	-3.564	-3.453	-3.347	-3.201	-3.110	-2.983
	Fournier y Potter (1982b)	SiO ₂	7.020	10.660	13.980	18.200	26.620	33.880	47.650
		Log K	-3.932	-3.751	-3.633	-3.519	-3.354	-3.249	-3.101
	Arnorsson <i>et al.</i> (1983)	SiO ₂	9.910	15.250	19.900	25.480	36.030	44.680	60.350
		Log K	-3.783	-3.595	-3.480	-3.372	-3.222	-3.129	-2.998
	Fournier (1977)	SiO ₂	6.310	10.240	13.780	18.240	26.930	34.280	48.100
		Log K	-3.980	-3.768	-3.640	-3.517	-3.348	-3.244	-3.097

SiO₂ en ppm.

modinámicos de Helgeson *et al.* (1978) y utilizada, por ejemplo, por el programa THERMAL (Fritz, 1979).

— Cálculo de K (T) mediante la ecuación de Van't Hoff. Es el método utilizado en el programa PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980) a partir de los valores de log K e ΔH de la reacción de disolución del cuarzo de Robie y Waldbaum (1968).

Para el cálculo de las constantes de equilibrio a distintas temperaturas se ha utilizado el citado programa PHREEQE puesto que, además de trabajar con Van't Hoff, permite la inclusión en su base de datos de expresiones del tipo de la ecuación (6).

Resultados obtenidos de las expresiones K (T) en los programas de modelización

Los valores obtenidos de log K para diferentes temperaturas a partir de los distintos métodos señalados en el apartado anterior pueden verse en la tabla 2. Asimismo se indican las concentraciones de SiO₂ en disolución (en ppm) correspondientes a los valores de las constantes de equilibrio consideradas.

Inicialmente puede comprobarse que la expresión analítica K (T) propuesta por Rimstidt (1979) (ver también Rimstidt y Barnes, 1980) es la que proporciona unos valores sistemáticamente más altos respecto al resto de expresiones y métodos considerados. Sin embargo, las diferencias máximas con el res-

to de expresiones de K (T) no son mayores de 0,05 unidades de log K.

Si excluimos esta expresión, el resto de funciones analíticas de K (T) proporciona resultados bastante similares en el rango de temperaturas considerado. La diferencia en la sílice en disolución prevista a una determinada temperatura supone, en el peor de los casos, diferencias de 1 ppm.

El cálculo de K (T) mediante la ecuación de Van't Hoff realizado por el programa PHREEQE se ajusta bastante bien a los resultados obtenidos mediante la aplicación de expresiones analíticas salvo en el rango de temperaturas más bajas (25°C), donde los resultados, expresados como log K o como concentración de SiO₂, son bastante diferentes (tabla 2). Sin embargo, esta situación es extensible a los resultados obtenidos en el resto de metodologías, puesto que la mayor dispersión de valores de K se obtiene a 25°C.

Mejor visualización de los resultados puede obtenerse mediante el Índice de Saturación (forma usual de expresión del equilibrio/desequilibrio de la solución respecto a un mineral determinado en los programas de modelización) o IS, que utilizaremos en su forma logarítmica.

Si escogemos la K (T) de un programa cualquiera, por ejemplo el SOLMINEQ.88, y consideramos como PAI (producto de actividad iónica) las constantes calculadas a esa misma temperatura por las otras expresiones función de T utilizadas, obtendremos

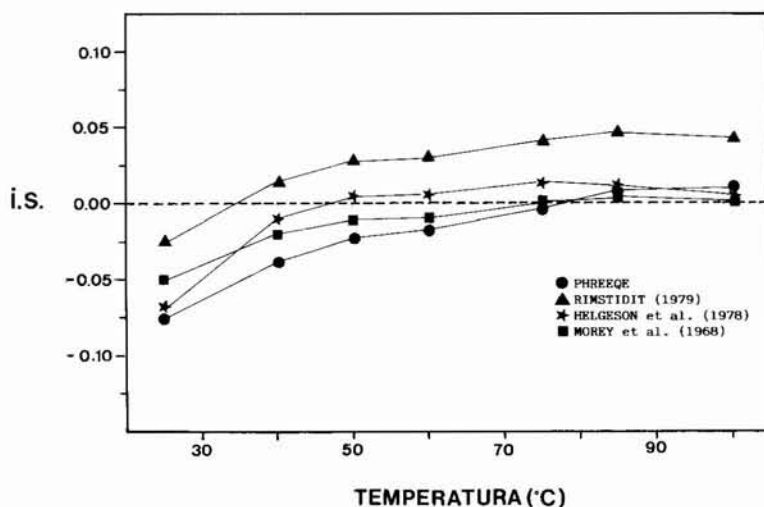


Fig. 2.—Rangos de variación en el cálculo del estado de equilibrio del sistema cuarzo-solución a distintas temperaturas, según diferentes expresiones de $K(T)$ y considerando como término comparativo de estado de equilibrio ($IS=0$) los valores deducidos de la función de Fournier y Potter (1982a).

una caracterización del rango de error involucrado en la definición de la situación de equilibrio ($IS = 0$). Es lo que se ha representado en la figura 2.

Como puede apreciarse, el rango de IS para el equilibrio de la reacción de disolución del cuarzo es en general menor de $\pm 0,05$ unidades. A 25°C el máximo valor de error en IS respecto al equilibrio con este mineral es de $0,0 \pm 0,076$, que es asimismo el mayor de cualquiera de las temperaturas consideradas. Si excluimos los resultados obtenidos mediante la expresión analítica de Rimstidt (1979), el resto de métodos se ajustan progresivamente mejor al aumentar la temperatura hasta llegar a rangos de $IS = 0,0 \pm 0,01$.

Es destacable, asimismo, la buena concordancia de las constantes obtenidas a distintas temperaturas mediante la aplicación de la fórmula de Van't Hoff en el programa PHREEQE. A partir de los datos manejados puede constatar que, al menos para la reacción aquí considerada de disolución del cuarzo y para los datos termodinámicos de $K(25^\circ\text{C})$ e $\Delta H(25^\circ\text{C})$ manejados por este programa, la aproximación mediante la ecuación de Van't Hoff es válida hasta los 100°C .

Por otro lado, el método de Helgeson (1969) para el cálculo de $K(T)$ a partir de los datos de $K(25^\circ\text{C})$, $\Delta H(25^\circ\text{C})$ e ΔC_p de Helgeson *et al.* (1978), se ajusta muy bien a los resultados obtenidos mediante las expresiones analíticas basadas en los datos experimentales de Fournier y Potter (1982a) y de Morey *et al.* (1962).

Resultados obtenidos en la aplicación de las fórmulas geotermométricas

Las fórmulas geotermométricas definidas en la tabla 1 se han resuelto en el mismo rango de temperaturas utilizado en el cálculo de $K(T)$ del apartado anterior; y de la misma manera, en la tabla 2 se expresan los valores de $\log K$ y de concentraciones de SiO_2 en equilibrio deducidos de su aplicación.

Los resultados de los calibrados de Michard (1979), Fournier y Truesdell (1970) y Fournier (1977) son prácticamente iguales (diferencias en $\log K$ dentro de un rango de variación de 0,015 o de menos de 1 ppm en el cálculo de SiO_2 en equilibrio). Por esta razón, únicamente se han representado en la tabla 2 los valores correspondientes al calibrado de Fournier (1977).

El calibrado de Fournier y Potter (1982b) se ajusta muy bien a los resultados obtenidos por los otros que acabamos de citar, ajuste que es progresivamente mayor conforme aumenta la temperatura. Esta concordancia respecto al calibrado de Fournier (1977) se mantiene por encima de los 100°C (véase el trabajo original de Fournier y Potter, 1982b), pero como puede apreciarse en la tabla 2, a temperaturas menores de 40°C comienzan a existir diferencias significativas entre ambos calibrados, diferencias que aumentan al considerar temperaturas más bajas (a 15°C $\log K$ vale $-4,13$ y $-4,055$ para el calibrado de Fournier, 1977 y de Fournier y Potter, 1982b, respectivamente).

Por otro lado, el calibrado de Fournier y Potter (1982b) suministra resultados similares a la fórmula

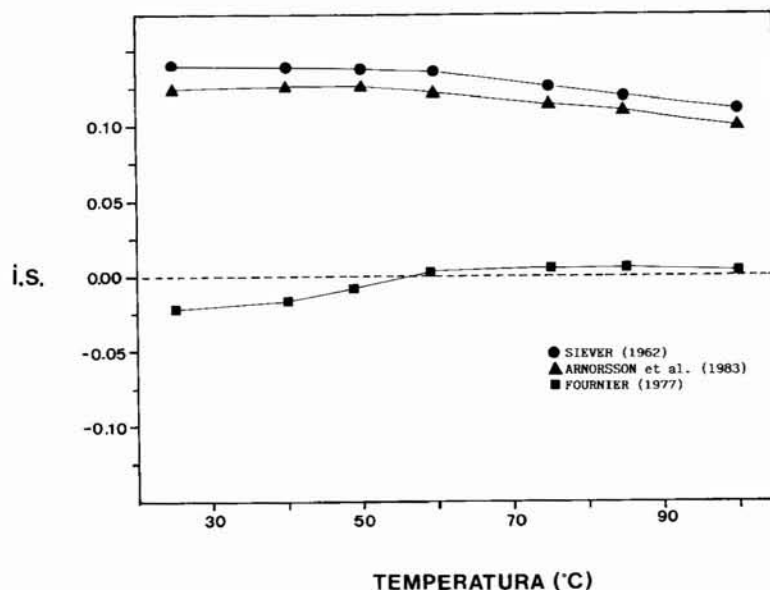


Fig. 3.—Rangos de variación en el cálculo del estado de equilibrio del sistema cuarzo-solución a distintas temperaturas, según los distintos calibrados de este geotermómetro (tabla 1) y considerando como término comparativo de estado de equilibrio los valores deducidos del calibrado de Fournier y Potter (1982b).

analítica considerada en el programa SOLMINEQ.88 (tabla 2), lo que es posible habida cuenta que este geotermómetro ha sido derivado del estudio inicial de Fournier y Potter (1982a) base, también, de la expresión $K(T)$ utilizada por el código.

Aprovechando esta situación, podemos representar los rangos de variación de los calibrados geotermométricos considerados en este apartado, utilizando como $K(T)$ en la expresión definidora del índice de saturación (IS) los resultados del calibrado de Fournier y Potter (1982b), y como el producto de actividad iónica a una determinada temperatura, todos los demás. Los resultados pueden verse en la figura 3, y son directamente comparables con los de la figura 2, ya que la línea de $IS = 0$ corresponde en ambos casos a expresiones $K(T)$ idénticas.

Los calibrados de Siever (1962) y de Arnorsson *et al.* (1983) proporcionan resultados muy similares entre sí, pero totalmente distintos del resto de calibrados y de los $\log K$ calculados en el apartado anterior (tabla 2). Mientras que los IS calculados para los últimos tienen un rango de variación inferior a $\pm 0,05$ (fig. 2), los de los dos primeros presentan rangos de $\pm 0,1$. El calibrado de Fournier (1977) presenta una máxima desviación a 25° C ($IS = -0,024$), para disminuir progresivamente al aumentar la temperatura ($IS = 0,0 \pm 0,01$; fig. 3).

Los resultados anómalos obtenidos mediante los calibrados de Siever (1962) y Arnorsson *et al.* (1983) respecto a las constantes de equilibrio calculadas, se

reflejan en su utilización como geotermómetros tal como ha sido repetidamente constatado en su aplicación a sistemas geotermales de baja entalpía (por ejemplo, Cruz San Julián y Morales, 1985; Fernández *et al.*, 1988).

Por otro lado, es reseñable que ambos calibrados tienen un origen muy distinto. Mientras que el de Siever (1962) corresponde a un ajuste a partir de datos experimentales, el de Arnorsson *et al.* (1988) es un calibrado empírico realizado a partir de las concentraciones de SiO_2 en disolución existentes en sistemas geotermales islandeses y ajustado en un rango de temperaturas entre 180 y 300° C.

Los calibrados de Fournier y Truesdell (1970), Fournier (1977), Michard (1979) y Fournier y Potter (1982b) proporcionan resultados muy similares entre sí y, a su vez, similares a los obtenidos mediante expresiones analíticas de $K(T)$ (comparar con los resultados obtenidos en la tabla 2), dentro de un rango de error referido al IS de $0,0 \pm 0,05$.

Discusión de resultados

Considerando todas las expresiones de $K(T)$, en su conjunto, puede constatarse que en el rango de temperaturas considerado (hasta 100° C) existen dos funciones discordantes: la de Siever (1962) y la de Arnorsson *et al.* (1983).

Este último calibrado geotermométrico, como acabamos de señalar, es el único de carácter empírico

que hemos introducido en este trabajo; pero no es ésta la razón de su aparente mal funcionamiento, sino que es debido a la ampliación del rango de temperatura para el que fue definido. En la tabla 1 puede verse que el rango de definición del calibrado está entre 180 y 300° C, y de hecho, si consideramos por ejemplo aguas en equilibrio con cuarzo y con concentraciones de SiO₂ disuelta de 200, 300 y 400 ppm, este geotermómetro predice unas temperaturas de 180, 209 y 233° C respectivamente, mientras que el geotermómetro de Fournier y Potter (1982b) indica unas temperaturas de 180,5, 210,6 y 235° C, prácticamente coincidentes. Dicho en otras palabras, entre 180 y 300°C este geotermómetro proporciona unos resultados similares a los que indicarían el resto de expresiones K (T). Es a temperaturas por debajo del rango para el que fue definido cuando los resultados son divergentes (comparar en la tabla 2 las concentraciones de SiO₂ en equilibrio previstas por el resto de expresiones K (T) consideradas y las definidas por este geotermómetro).

Esta situación refleja claramente la importancia de los datos elegidos para establecer la ecuación de regresión lineal que va a definir la expresión K (T), y puede considerarse este ejemplo como caso extremo representativo de una situación que subyace, en mayor o menor grado, en el planteamiento de este análisis estadístico.

La expresión geotermométrica de Siever (1962) tiene su base en las experiencias de laboratorio sobre solubilidad de cuarzo realizadas por este autor. Aparentemente, la metodología experimental es correcta y los resultados obtenidos mutuamente coherentes; de hecho, son coincidentes con algunas experiencias previas como la de Van Lier *et al.* (1960). Sin embargo, como indican Fournier y Potter (1982a), la muestra que se iba a disolver en estas experiencias se molturó a un tamaño de partícula entre 2 y 5 µm, tamaño que pudo provocar la aparición de concentraciones de sílice en disolución mayores que las correspondientes a la verdadera solubilidad de cristales de cuarzo de mayor tamaño. Lo cierto es que a temperaturas menores de 100° C (y especialmente a T < 50° C), la solubilidad del cuarzo indicada por este calibrado está más próxima a la señalada por Fournier (1977) para la calcedonia (comparar curvas B y C, fig. 1).

El resto de calibrados experimentales analizados concuerdan, dentro de un margen de error admisible de los log K ($\pm 0,05$), con las expresiones K (T) utilizadas en distintos programas de modelización. Sin embargo, los valores de K previstos por cada una de estas funciones presentan, sistemáticamente, divergencias progresivamente mayores a medida que desciende la temperatura. A partir de 30° C las diferencias en los log K previstos serán ligeramente superior

res a $\pm 0,05$ unidades. Este hecho viene condicionado en general por la escasez de datos de solubilidad del cuarzo en el rango de temperaturas considerado al plantear la ecuación de regresión lineal. Por ejemplo, Rimstidt (1979) utiliza un único dato en el intervalo 0-50° C para calcular su función K (T); Fournier y Potter (1982b, fig. 1) considera cuatro datos en el intervalo de 0 a 100° C. Además, el número de datos en el resto de intervalos de más alta temperatura influirá también en el ajuste de la curva a bajas temperaturas.

En general, y salvo las excepciones indicadas, las ecuaciones de solubilidad deducidas a partir de datos experimentales pueden considerarse dentro de un rango de error aceptable, más si tenemos en cuenta que los métodos teóricos de cálculo de K (T) (Van't Hoff en el programa PHREEQE o la ecuación de Van't Hoff modificada por Helgeson, 1969) suministran resultados similares.

Conclusiones

En el rango de temperaturas definido (0-100° C), las funciones K (T) para la reacción de disolución del cuarzo existentes en los programas de modelización considerados suponen un error máximo en el cálculo del índice de saturación de $\pm 0,05$ (a temperaturas superiores a los 30° C). En este rango de error se incluyen propuestas muy diferenciadas, desde las calculadas a partir de datos experimentales hasta las planteadas a partir de distintas aproximaciones termodinámicas.

De los calibrados del geotermómetro sílice-cuarzo considerados, los definidos por Fournier y Truesdell (1970), Fournier (1977), Michard (1979) y Fournier y Potter (1982b) suministran resultados muy similares y se incluyen dentro del mismo rango de error.

En conjunto, la dispersión de los valores de K deducibles aumenta ligeramente al disminuir la temperatura, comenzando a dar resultados por encima del error definido (como IS a log K) de $\pm 0,05$ a partir de los 30° C.

Este rango de error en forma de índice de saturación (IS) respecto al cuarzo está dentro del normalmente admitido como indicativo de una buena precisión (por ejemplo, Back *et al.*, 1983) y es a todas luces inferior, por ejemplo, al definido por D'Amore *et al.* (1987) para situaciones de equilibrio respecto a minerales aluminosilicatados (IS = $0,0 \pm 0,25$).

La expresión K (T) definida por Rimstidt (1979) y Rimstidt y Barnes (1980) proporciona sistemáticamente valores de log K más altos que el resto de funciones de T examinadas (0,04 unidades superior a partir de los 40° C), pero inicialmente puede admitirse, dentro del rango de error definido, como acep-

table. Sin embargo, Holm *et al.* (1980) y Perlinger *et al.* (1980), al aplicar la expresión de Rimstidt (1979) a un sistema natural controlado (en una experiencia ATES, «Aquifer Thermal Energy Storage»), deducen que los valores de K previstos por esta función son posiblemente demasiado bajos en un rango de temperaturas similar al aquí considerado (0-100° C).

Evidentemente, la cuestión planteada en este trabajo respecto a la función de Rimstidt (1979) es la opuesta a la deducida por estos autores. Esta situación no tendría aparentemente mayor trascendencia en los rangos de error involucrados, de no ser porque esta expresión ha sido la utilizada en el planteamiento de las ecuaciones de tasa de reacción en el sistema sílice-agua, desde un punto de vista cinético (Rimstidt y Barnes, 1980); y si tenemos en cuenta que las constantes de tasa de precipitación (k_-) y de disolución (k_+) de la reacción considerada están relacionadas (Stumm y Morgan, 1981) con la constante de equilibrio de la misma mediante

$$K = K_+ / K_- \quad (7)$$

puede comprenderse fácilmente la necesidad de ajustar lo más posible esta función K(T). En situaciones en las que se desee comprobar una posible situación de equilibrio de una solución respecto al cuarzo, tanto a través del simple cálculo del IS correspondiente como analizando la evolución temporal del sistema desde un punto de vista cinético, el rango de error de $IS = 0.0 \pm 0.05$, aceptablemente bueno, puede resultar insuficiente (ver por ejemplo, la discusión sobre este punto de Perlinger, *et al.*, 1980).

Pese a que las funciones K (T) y calibrados geotermométricos analizados en este trabajo son los que más frecuentemente son utilizados en la bibliografía sobre estos temas, es evidente la existencia de otras muchas posibles propuestas, en un sentido y en otro. Su adopción en el análisis de un determinado problema requerirá una contrastación de los rangos de error en los que se encuadra, tanto respecto a la situación concreta del sistema a analizar como de los objetivos concretos del estudio.

Esta reflexión es ampliable, y en mayor grado si cabe, a la utilización de los parámetros termodinámicos definidos para cualquier otro tipo de reacciones, tanto a nivel geotermométrico como de modelización geoquímica de un sistema geológico. Y evidentemente se encuadra en la problemática, señalada por diversos autores, de la diversidad de bases de datos termodinámicos existentes actualmente.

AGRADECIMIENTOS

Luis F. Auqué ha participado en este trabajo como becario del Consejo Asesor de Investigación (Diputación General de Aragón).

Referencias

- Albert Beltrán, J. F. (1979). Métodos Geoquímicos Aplicados a Prospección Geotérmica. *II Simposio Nacional de Hidrogeología y Recursos Hidráulicos IV. Sección quinta: Técnicas Especiales*, Pamplona, 22-26 de octubre, 1979.
- Anderson, G. N. y Burham, C. W. (1965). The solubility of quartz in superficial water. *Amer. J. Sci.*, 263, 494-511.
- Arnorsson, S.; Sigurdsson, S. y Svavarsson, H. (1982). The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0° to 370°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1513-1532.
- 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.
- Auqué, L. F.; Sánchez Cela, V. y Fernández, J. (1986). Métodos geotermométricos en la determinación de la temperatura de base en aguas termales. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 41, 161-183.
- Back, W.; Hanshaw, B. B.; Plummer, L. N.; Rahn, P. H.; Rightmire, C. T. y Rubin, M. (1983). Process and rate of dedolomitization: mass transfer and ^{14}C dating in a regional carbonate aquifer. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 94, 1415-1429.
- Cruz San Julián, J. y Morales, T. (1985). Termometría geoquímica de aguas termales del País Vasco. *Bol. Geol. Min.*, 96, 50-57.
- D'Amore, F.; Fancelli, R. y Caboi, R. (1987). Observations on the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia. *Geothermics*, 16, 271-282.
- Ellis, A. J. y Wilson, S. (1960). The geochemistry of alkali metal ions in the Wairakei hydrothermal system. *NZJ Geol. Geophys.*, 3, 593-617.
- Ellis, A. J. y Mahon, W. A. J. (1964). Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1323-1357.
- Fernández, J.; Auqué, L. F.; Sánchez Cela, V. y Guaras, B. (1988). Las aguas termales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja). II. Análisis comparativo de la aplicación de técnicas geotermométricas químicas a aguas relacionadas con reservorios carbonatado-evaporíticos. *Estudios Geol.*, 44, 453-469.
- Fournier, R. O. (1977). Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5, 41-50.
- Fournier, R. O. (1979). Discussion: Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Amer. J. Sci.*, 279, 1070-1078.
- Fournier, R. O. y Truesdell, A. H. (1970). Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot springs waters of Yellowstone National Park (Wyoming USA). *Geothermics (Spec. Issue, 2)*, 2, 529-535.
- Fournier, R. O. y Potter, R. N. II (1982a). An equation correlating the solubility of quartz in water from 25° C to 900° C at pressures up to 10.000 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1975-1978.
- Fournier, R. O. y Potter II, R. W. (1982b). A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Geothermal Res. Council Bull.*, 11, 3-9.
- Fritz, B. (1981). Etude thermodynamique et modélisation

- des réactions hydrothermales et diagenétiques. *Sciences Géologiques. mem.* 65, 197 págs. CNRS.
- Helgeson, H. C. (1969). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267, 729-804.
- Helgeson, H. C.; Delany, J. M.; Nesbitt, H. W. y Bird, D. K. (1978). Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. *Amer. J. Sci.*, 278 A, 1-229.
- Hemley, J. J.; Montoya, J. W.; Christ, C. L. y Hostleter, P. B. (1977). Mineral equilibria in the MgO-SiO₂-H₂O system: I. Talc-chrysotile-forsterite-brucite stability relations. *Amer. J. Sci.*, 277, 322-351.
- Holm, T. R.; Eisenreich, S. J.; Rosenberg, H. L. y Holm, N. P. (1987). Groundwater Geochemistry of Short-Term Aquifer Thermal Energy Storage Test Cycles. *Water Resources Res.*, 23 (6), 1005-1019.
- Jenne, E. A. (1981). *Geochemical Modeling: a review*. Battelle Pacific Northwest Laboratory. Richland, WA, PNL-3574.
- Kacandes, G. H. y Grandstaff, D. E. (1989). Differences between geothermal and experimentally derived fluids: How well do hydrothermal experiments model the composition of geothermal reservoir fluids? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 343-358.
- Kharaka, V. 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 interactions. *US Geol. Survey, Water Resources Investigations*, Rep. 88-4227.
- Marshall, W. L. (1980). Amorphous silica solubilities. III. Activity coefficient relations and predictions of solubility behaviour in salt solutions, 0-300° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 925-931.
- Michard, G. (1979). Géothermomètres chimiques. *BRGM (2 serie), section III*, 2, 183-189.
- Michard, G. y Roekens, E. (1983). Modelling of the chemical composition of alkaline hot waters. *Geothermics*, 12, 161-169.
- Morey, G. W.; Fournier, R. O. y Rowe, J. J. (1962). The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25 to 300° C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 1029-1043.
- Nordstrom, D. K.; Plummer, L. N.; Wigley, T. M. L.; Wolery, T. J.; Ball, J. W.; Jenne, E. A.; Bassett, R. L.; Crerar, D. A.; Florence, T. M.; Fritz, B.; Hoffman, M.; Holdren, G. R.; Lafon, G. M.; Mattigod, S. V.; McDuff, R. E.; Morel, F.; Reddy, M. M.; Sposito, G. y Thraillkill, J. (1979). A comparison of computerized chemicals models for equilibrium calculations in aqueous systems. In: *Chemical modeling in aqueous systems. Speciation, sorption, solubility and kinetics*. (E. A. Jenne, ed.). *ACS Symposium Series 93. American Chemical Society*, 857-892.
- Parkhurst, D. L.; Thortenson, D. C. y Plummer, L. N. (1980). PHREEQE. A computer program for geochemical calculations. *US Geol. Survey, Water Resources Investigations*, 80-96, 157 págs.
- Reed, M. 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.
- Rimstidt, J. D. (1979). *The kinetics of silica-water reactions*. Ph. D. Thesis, The Pennsylvania State Univ.
- Rimstidt, J. D. y Barnes, H. L. (1980). The kinetics of silica-waters reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983-1699.
- Robie, R. A. y Waldbaum, D. R. (1968). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15° K (25° C) and one atmosphere (1013 bars) pressure and at higher temperatures. *US Geol. Survey Bull.*, 1259, 256 págs.
- Savage, D. y Chapman, N. A. (1982). Hydrothermal behaviour of simulated waste-glass and waste-rock interactions under repository conditions. *Chem. Geol.*, 36, 59-86.
- Siever, R. (1962). Silica solubility, 0°-200° C, and the diagenesis of siliceous sediments. *J. Geol.*, 70, 127-150.
- Stumm, W. y Morgan, J. J. (1981). *Aquatic Chemistry*. John Wiley y Sons, 780 págs.
- Van Lier, J. A.; De Bruyn, P. L. y Overbeek, J. Th. (1960). The solubility of quartz. *J. Phys. Chem.*, 64, 1675-1682.
- Walther, J. V. y Helgeson, H. C. (1977). Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Amer. J. Sci.*, 277, 1315-1351.
- Walther, J. V. y Helgeson, H. C. (1979). Discussion: Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Amer. J. Sci.*, 279, 1078-1082.
- White, D. E. (1957). Magmatic, connate and metamorphic waters. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 69, 1659-1682.
- Wolery, T. J. (1983). EQ3NR. A computer Program for Geochemical aqueous speciation-solubility calculations: User's Guide and documentation. *Lawrence Livermore Laboratory, UCRL-53414*.

Recibido el 29 de septiembre de 1989

Aceptado el 16 de marzo de 1990