

LAS AGUAS TERMALES DE FITERO (NAVARRA) Y ARNEDILLO (RIOJA)

II. ANALISIS COMPARATIVO DE LA APLICACION DE TECNICAS GEOTERMOMETRICAS QUIMICAS A AGUAS RELACIONADAS CON RESERVORIOS CARBONATADO-EVAPORITICOS

J. Fernández*, L. F. Auqué*, V. S. Sánchez Cela* y B. Guaras*

RESUMEN

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de las técnicas geotermométricas más usuales se han contrastado para el caso de las aguas termales de Fitero y Arnedillo, sistemas ambos de baja entalpía y relacionados en profundidad con materiales carbonatado-evaporíticos.

El supuesto de equilibrio básico para la aplicación de los geotermómetros presenta distintas dificultades en este tipo de sistemas, y así se tiene que los geotermómetros Na-K, Na-K-Ca y Na-K-Ca-Mg proporcionan resultados poco fiables debido a la ausencia de los equilibrios apropiados en profundidad. La aparente coherencia de resultados de algunos de los calibrados de estos geotermómetros puede explicarse por la falta de consistencia existente entre los principios teóricos y las aguas utilizadas en la operación de calibrado.

La utilización de los geotermómetros calcita-dolomita y anhidrita-fluorita desarrollados específicamente por Marini *et al.* (1986), para su empleo en este tipo de ambientes carbonatado-evaporíticos, ha proporcionado resultados dispares: por un lado, la relación anhidrita-fluorita proporciona resultados aberrantes, con lo que podemos suponer la ausencia de este equilibrio en profundidad; por otro, el geotermómetro calcita-dolomita parece suministrar resultados coherentes, al menos en el caso de Arnedillo, y, por lo tanto, debe considerarse como factible la existencia de este equilibrio en el reservorio.

La buena correlación entre los resultados proporcionados por los geotermómetros sílice-cuarzo, K-Mg y Na-Li sugiere la investigación de posibles equilibrios entre minerales de la arcilla en el reservorio.

Palabras clave: *Aguas termales, geotermómetros químicos, reservorio carbonatado-evaporítico.*

ABSTRACT

We have checked the geothermometrical technics for Fitero and Arnedillo thermal waters. Both of them belong to low enthalpy systems and are associated to carbonatic-evaporitic reservoirs, where the basic assumption of equilibrium for most geothermometers is doubtful.

So, Na-K, Na-K-Ca and Na-K-Ca-Mg geothermometers can't be applied because of their supposed equilibrium fails at depth. Some calibrates appear to be in good agreement with other geothermometers (e.g. silica-quartz) but this can be explained by an unsuitable relation between their basic equilibrium assumption and the waters used for calibrate them.

The specific geothermometers calcite-dolomite and anhydrite-fluorite (Marini *et al.*, 1986) developed for carbonatic-evaporitic environments are very influenced by reequilibration processes such as mixture phenomena and water-rock reactions during the rising of waters, and they must be handled with care.

The good agreement between silica-quartz, K-Mg and Na-Li geothermometers suggest the existence of a possible equilibrium between argillaceous minerals at depth.

Key words: *Thermal waters, chemical geothermometers, carbonatic-evaporitic reservoirs.*

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

Introducción

La aplicación de técnicas geotermométricas químicas para la determinación de la temperatura de base en sistemas geotermales es una de las metodologías más empleadas en la evaluación del potencial geotérmico de una determinada zona. Sin embargo, el desconocimiento de los principios y fundamentos de los distintos geotermómetros puede llevar tanto a una utilización indiscriminada y por tanto en ocasiones inadecuada, como a una sobrevaloración de la fiabilidad de los resultados.

La mayoría de los geotermómetros están basados en determinadas reacciones de interacción mineral-solución, utilizándose aquellos minerales cuya solubilidad varía fuertemente con la temperatura. Existen distintas revisiones sobre los planteamientos fundamentales y específicos de cada técnica geotermométrica (Albert Beltrán, 1975; Ellis, 1979; Michard, 1979; Fritz, 1981; Auqué *et al.*, 1986; Fernández, 1987), y de manera general puede decirse que la aplicación de estos métodos exige que se cumplan una serie de requisitos y supuestos, de los cuales los más sobresalientes son: a) Las reacciones consideradas deben alcanzar el equilibrio en el tiempo que el fluido permanece en profundidad. b) Durante el ascenso del fluido, las tasas de reacción entre los componentes de la solución, y entre éstos y los de la litología que atraviesan, han de ser reducidos. c) Los geotermómetros basados en una reacción fluido-mineral serán aplicables en aquellos sistemas geotermales en los que sea factible la presencia de ese mineral en el reservorio.

Como generalmente se ignora la naturaleza exacta de la roca almacén constituyente del reservorio profundo, se ha procurado utilizar especies minerales lo suficientemente frecuentes como para minimizar esta incógnita. Son los que Michard (1979) denomina «minerales ubícuos de las rocas almacén», entre los que se puede incluir: cuarzo, calcedonia, feldspatos, etcétera, y que darán lugar a los conocidos geotermómetros sílice-cuarzo, sílice-calcedonia, Na-K y Na-K-Ca, con sus distintos calibrados y modificaciones.

Existe un segundo grupo de geotermómetros cuyo calibrado se ha realizado de una manera totalmente empírica y cuyo funcionamiento no parece responder a ningún tipo de interacción mineral-fluido definida. A este grupo pertenecen los geotermómetros Li, Na/Li (Fouillac y Michard, 1981), Mg/Li (Kharaka *et al.*, 1985) y K/Mg (Giggenbach *et al.*, 1983). Poseen un valor comparativo desde un punto de vista estadístico y su utilización aislada no es recomendable (Fouillac y Michard, 1981; D'Amore *et al.*, 1987).

Este conjunto de técnicas geotermométricas constituye la metodología más frecuentemente usada en los distintos estudios aparecidos en la bibliografía sobre el tema y sólo recientemente, Marini *et al.* (1986) han

postulado los primeros geotermómetros específicos para sistemas geotermales en reservorios carbonatado-evaporíticos basados en los sistemas calcita-dolomita-agua y fluorita-anhidrita-agua. Su interés reside, evidentemente, en considerar una naturaleza litológica del reservorio en la que los «minerales ubícuos» citados anteriormente no es probable que se encuentren.

Las especiales características de las surgencias de Fitero y Arnedillo, asociadas a materiales carbonatado-evaporíticos del Keuper, permiten realizar un análisis comparativo de las distintas técnicas geotermométricas y evaluar críticamente las temperaturas de base obtenidas.

Aplicación de técnicas geotermométricas

Se han utilizado las distintas técnicas geotermométricas propuestas en la literatura sobre el tema, considerando en cada una de ellas distintos calibrados y modificaciones. De esta manera hemos utilizado el geotermómetro sílice-cuarzo según los calibrados de Fournier y Truesdell (1970), Siever (1962), Fournier (1977) y Arnorsson *et al.* (1983); el sílice-calcedonia según los calibrados de Fournier (1973), Michard (1979) y Arnorsson *et al.* (1983); los geotermómetros sílice-cristobalita y sílice-sílice amorfa de Fournier (1977); el geotermómetro Na-K según los calibrados de White (1964), Ellis (1970), Fournier y Truesdell (1973), Fournier (1977) y Arnorsson *et al.* (1983); el geotermómetro Na-K-Ca (Fournier y Truesdell, 1973), así como su modificación Na-K-Ca-Mg propuesta por Fournier y Potter (1979); y los geotermómetros ya mencionados de Li, Na/Li, Mg/Li y K/Mg. También, y teniendo en cuenta las características litológicas de las surgencias y reservorios, se ha prestado especial atención a los nuevos geotermómetros propuestos por Marini *et al.* (1986) para sistemas geotermales en reservorios carbonatados-evaporíticos.

Para una descripción más detallada de los principios específicos de cada uno de ellos nos remitimos a los autores correspondientes o bien a las síntesis mencionadas en el apartado anterior.

En el cálculo de las distintas ecuaciones geotermométricas se han utilizado los datos analíticos presentados por Auqué *et al.* (1989) en la tabla 1 y correspondientes a cuatro surgencias en Arnedillo (Ca-1 a Ca-4) y tres análisis de Fitero (Ca-5 a Ca-7). Los resultados obtenidos a partir de los geotermómetros considerados pueden verse en la tabla 1.

Discusión de los resultados

Los resultados obtenidos según el geotermómetro aplicado, y en muchas ocasiones según los calibrados considerados dentro de un mismo geotermómetro

Tabla 1.—Cálculos geotermométricos para las aguas termales de Fitero y Arnedillo (ver texto)

Muestra	Sílice-cuarzo				Sílice-calcedonia			Sílice-cristobalita		Evaporitas	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Ca-1	66,9	51,1	66,7	53,6	34,7	33,0	38,2	17,4	-26,9	71,7	57,7
Ca-2	66,5	50,7	66,3	53,2	34,3	32,6	37,8	17,0	-27,2	79,0	55,8
Ca-3	63,2	47,2	62,9	49,8	30,9	29,1	34,5	13,8	-30,2	71,7	53,2
Ca-4	66,0	50,2	65,8	52,7	33,8	32,1	37,3	16,5	-27,7	76,5	57,7
Ca-5	63,4	47,4	63,1	49,9	31,0	29,2	34,6	14,0	-30,0	49,4	—
Ca-6	61,5	45,4	61,2	48,0	29,0	27,3	32,8	12,2	-31,7	84,0	—
Ca-7	65,9	50,1	65,7	52,6	33,7	31,9	37,2	16,4	-27,8	44,3	—

Muestra	Na-K				Na-K-Ca							
	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	X
Ca-1	58,5	69,4	20,0	81,3	43,8	90,0	97,1	60	29	53,6	73,2	141,7
Ca-2	65,7	76,6	26,1	87,0	49,8	89,0	100,0	61	32	53,6	76,6	140,3
Ca-3	58,9	69,7	20,3	81,5	44,1	91,0	97,0	61	30	54,8	72,7	141,7
Ca-4	56,6	67,5	18,3	79,7	42,2	92,0	96,0	61	27	54,5	74,1	141,7
Ca-5	133,3	144,1	83,9	138,1	104,7	90,9	130,0	64	64	52,4	65,4	141,7
Ca-6	135,9	146,7	86,1	140,0	106,8	88,0	129,0	66	66	53,2	78,4	141,7
Ca-7	142,8	153,5	92,0	144,9	112,2	99,4	135,7	68	70	55,0	57,4	148,0

A) Calibrado de Fournier y Truesdell (1970). B) Siever (1962). C) Fournier (1977). D) Arnorsson (1983). E) Fournier (1973). F) Michard (1979). G) Arnorsson *et al.* (1983). H) Calibrado para cristobalita α Fournier (1977). I) Calibrado para cristobalita β Fournier (1977). J) Geotermómetro calcita-dolomita-solución, Marini *et al.* (1986). K) Geotermómetro anhidrita-fluorita-solución, Marini *et al.* (1986). L) Según White (1964). M) Ellis (1970). N) Fournier y Truesdell (1973). O) Fournier (1977). P) Arnorsson *et al.* (1983). Q) Para $\beta=4/3$, Fournier y Truesdell (1973). R) Para $\beta=1/3$, Fournier y Truesdell (1973). S) Geotermómetro K-Mg Giggerbach *et al.* (1983). T) Geotermómetro Na-Li Fouillac y Michard (1981). U) Geotermómetro Mg-Li Kharaka *et al.* (1985). V) Geotermómetro Na-K-Ca-Mg Fournier y Potter (1979). X) Geotermómetro de Li Fouillac y Michard (1981).

(tabla 1), pueden proporcionar resultados bastante discordantes, por lo que en todo momento deben tomarse en consideración los siguientes aspectos:

a) Por un lado, el referido al cumplimiento de los supuestos básicos expuestos en la introducción de este artículo. De esta manera, el análisis sobre la aplicabilidad de un geotermómetro va a estar dificultado por el desconocimiento de los efectos de la matriz mineral y del pH en profundidad, por la indeterminación del estado de equilibrio requerido en sistemas de baja entalpía como los que nos ocupan, y por los procesos de mezcla locales (D'Amore *et al.*, 1987).

b) Por otro, el referido a la utilización o validación de algunos de los distintos calibrados existentes para un mismo geotermómetro.

Los caracteres de las surgencias estudiadas y los datos disponibles previamente van a permitir contrastar la incidencia de procesos de mezcla de las surgencias termales con aguas más superficiales: mientras que los datos isotópicos (IGME, 1982) y geoquímicos (Auqué *et al.*, 1989) de Arnedillo parecen descartar esta posibilidad, en Fitero sí que existen fenómenos de mezcla locales (Albert Beltrán, 1979; IGME, 1982), aunque su cuantía e incidencia en la variación del quimismo y temperatura de la surgencia termal es mínima (Auqué *et al.*, 1989).

El resto de parámetros condicionantes de la validez de las técnicas geotermométricas se analizarán a continuación para cada una de ellas.

Geotermometría de la sílice

De los distintos geotermómetros de este tipo utilizados únicamente el sílice-cuarzo proporciona estimaciones superiores a las temperaturas de surgencia (tabla 1). Por otro lado, los índices de saturación calculados para las aguas de las distintas surgencias respecto a las variedades alotrópicas de la sílice indican subsaturación en las condiciones de surgencia respecto a todas ellas excepto para el cuarzo (Auqué *et al.*, 1989). Ello explica los resultados aberrantes obtenidos mediante los geotermómetros sílice-calcedonia, sílice-cristobalita y sílice-sílice amorfa. Los contenidos de sílice anormalmente elevados y constantes en el tiempo de estas surgencias, así como el elevado período de residencia de las aguas (determinados a partir de isótopos de tritio; véase, por ejemplo, IGME, 1982), parecen sugerir un posible equilibrio en profundidad de la sílice controlado por el cuarzo, mineral que, por otra parte, está presente en los materiales de Keuper.

Los rangos de pH de campo determinados para los manantiales de Fitero y Arnedillo soslayan el problema de la posible disociación del H_4SiO_4 a pH elevados y su influencia a la hora de aplicar los resultados analíticos a las ecuaciones geotermométricas (Fritz, 1981; Arnorsson *et al.*, 1983).

Dentro de los calibrados considerados para el geotermómetro sílice-cuarzo podemos apreciar dos grupos en función de los resultados: por un lado los de Fournier y Truesdell (1970) y Fournier (1977), que dan para Fitero temperaturas de 62-66°C y de 63-67°C para Arnedillo; y, por otro, los de Siever (1962) y Arnorsson *et al.* (1983), con temperaturas de 45-53°C para Fitero y 47-53°C para Arnedillo (temperaturas inferiores o ligeramente superiores a las de surgencia). El calibrado experimental de Siever (1962) suele dar temperaturas inferiores a las del resto de calibrados (Cruz Sanjulián y Granda, 1979; Cruz Sanjulián y Morales, 1985) y el de Arnorsson *et al.* (1983) fue establecido de una manera empírica considerando únicamente aguas termales islandesas, por lo que su extrapolación a otras zonas o ambientes puede dar resultados equívocos. Por ello aceptaremos inicialmente como válidos los resultados obtenidos mediante los geotermómetros de Fournier y Truesdell (1970) y Fournier (1977), que además son los más ampliamente contrastados para diferentes ambientes.

La existencia de procesos de reequilibrio durante el ascenso del fluido termal ha sido siempre un tema controvertido a la hora de aplicar la geotermometría de la sílice a muestras procedentes de surgencias naturales (Ellis, 1979; Rimstidt y Barnes, 1980; Fouillac y Michard, 1981, etc.). En nuestro caso, y pese a la sobresaturación en cuarzo de todas las aguas termales analizadas, no se ha detectado la existencia de precipitaciones de algún tipo de variedad alotrópica de la sílice en los depósitos asociados. Por otro lado, los manantiales termales considerados están subsaturados tanto en calcedonia como en cristobalita y sílice amorfa (Auqué *et al.*, 1989, tabla 3).

En todo caso, si durante algún momento del ascenso del fluido termal se hubiera producido precipitación de sílice disuelta, los resultados obtenidos como temperatura de base se encontrarían subestimados.

Geotermómetro Na-K

Los hechos que merecen destacarse son la gran variabilidad de temperaturas obtenidas en función del calibrado aplicado (tabla 1), y los distintos resultados que se obtienen entre las surgencias de Arnedillo y de Fitero para cualquiera de aquéllas, cuestiones íntimamente ligadas con la aplicabilidad de este geotermómetro.

Las temperaturas obtenidas mediante los calibrados

de White (1964), Ellis (1970) y Fournier (1977) para las muestras correspondientes a las surgencias de Arnedillo son ligeramente superiores a las proporcionadas por el geotermómetro sílice-cuarzo (66-87°C). Este hecho, tomado aisladamente, podría aceptarse como un resultado factible y bastante normal dentro de la aplicación de las técnicas geotermométricas en sistemas relacionados con otros ambientes geológicos, pero, como señalaremos a continuación y fueren cuales fueren los resultados obtenidos en otros sistemas, en nuestro caso deben ser tomados con toda clase de reservas.

El problema fundamental de este geotermómetro radica en su inaplicabilidad al contexto geológico que nos ocupa, dado que el reservorio es de naturaleza carbonatado-evaporítica. En efecto, su base teórica requiere la presencia de feldespatos en equilibrio con la solución, situación que no es esperable en este tipo de reservorios y más en nuestro caso, donde el control del Na viene determinado aparentemente por la presencia de sales cloruradas (Auqué *et al.*, 1989). Normalmente la desviación de este supuesto de interacción conlleva, bien la obtención de temperaturas negativas o, en cualquier caso, por debajo de la temperatura de surgencia (Hutsinpillar y Parry, 1985), como ocurre con las muestras de Arnedillo para los calibrados de Fournier y Truesdell (1973) y Arnorsson *et al.* (1983), o bien la obtención de sobreestimaciones en los cálculos (Henley *et al.*, 1984), como ocurre en las muestras de Fitero en las que el contenido de Na^+ es menor y el de K^+ mayor que en Arnedillo.

El logro de unos resultados más o menos coherentes con determinados calibrados tiene su explicación examinando la metodología de su obtención en relación con el supuesto teórico de interacción mineral-fluido. De esta manera, si bien el equilibrio entre el feldespato sódico-feldespato potásico-solución es la base teórica establecida para este geotermómetro, la mayoría de los calibrados han sido realizados de una manera empírica a partir de aguas de gran variedad de ambientes geológicos y en cuya composición química no se representa únicamente un intercambio de Na^+ y K^+ entre feldespatos (Pope *et al.*, 1987). Por ello, la mayoría de las ecuaciones geotermométricas difieren de las curvas de equilibrio establecidas teóricamente para la reacción considerada en función de las constantes de equilibrio, tal y como puede verse, por ejemplo, en Arnorsson *et al.* (1983).

Este problema lleva asociado, en ocasiones, la obtención de resultados que pueden ser aparentemente coherentes en sistemas donde no se cumple el supuesto fundamental de este geotermómetro (véase, por ejemplo, Saxena y Gupta, 1985; Duchi *et al.*, 1987).

Geotermómetro Na-K-Ca

Los resultados obtenidos mediante esta técnica (Fournier y Truesdell, 1979) proporcionan temperaturas de base entre 88 y 92°C. Se ha utilizado, asimismo, la corrección propuesta para este geotermómetro en función del contenido en Mg del sistema (Fournier y Potter, 1979), obteniéndose temperaturas de 73-76,5°C para Arnedillo y de 57-78°C para Fitero (tabla 1), ligeramente superiores a las deducidas a partir del geotermómetro sílice-cuarzo.

En términos generales, este geotermómetro tiene carácter empírico y pretende reflejar de algún modo una situación de equilibrio entre feldespatos alcalinos, calcita o silicatos cálcicos y solución, por lo que a la hora de valorar los resultados obtenidos hemos de tener en cuenta que:

- La existencia de procesos de mezcla con aguas más frías van a provocar una dispersión de los resultados (tal y como puede verse en el caso de Fitero).
- En ambientes carbonatado-evaporíticos los supuestos establecidos para el uso de estos geotermómetros son muy improbables (Marini *et al.*, 1986; Duchi *et al.*, 1987). en el caso de Fitero y Arnedillo parece evidente que el control de los elementos involucrados en estos geotermómetros corresponde a materiales evaporíticos más o menos salinos, y no a equilibrios relacionados con feldespatos.
- Como en el caso del geotermómetro Na-K, en los calibrados de los de Na-K-Ca y Na-K-Ca-Mg han sido utilizadas aguas cuyo equilibrio con los minerales involucrados teóricamente es dudoso y, por lo tanto, también la adecuación entre este equilibrio y el calibrado (Fouillac y Michard, 1981). Este hecho podría explicar la aparente coherencia de los resultados obtenidos mediante el geotermómetro Ca-K-Na-Mg para las aguas termales aquí analizadas.

Por todo lo anterior, la temperatura de base determinada por este geotermómetro debe ser tomada estrictamente como orientadora, sin que pueda aceptarse como válida de forma absoluta.

Geotermómetros Li, Na-Li, Mg-Li y K-Mg

Se trata de geotermómetros totalmente empíricos. Para los tres primeros la concentración de Li⁺ no va a estar condicionada por el equilibrio con ninguna forma mineralógica, sino probablemente por reacciones de intercambio catiónico con arcillas (D'Amore *et al.*, 1987).

El geotermómetro de Li⁺ (Fouillac y Michard, 1981) proporciona temperaturas de base indudablemente demasiado elevadas para el sistema que nos

ocupa (tabla 1). Con el geotermómetro Mg-Li (Kharaka *et al.*, 1985) se obtienen temperaturas ligeramente superiores a las de surgencia, mientras que el geotermómetro Na-Li da temperaturas muy similares a las proporcionadas por el geotermómetro sílice-cuarzo para el caso de Fitero, siendo inferiores a las de surgencia en el caso de Arnedillo.

Por último, el geotermómetro K-Mg (Giggenbach *et al.*, 1983), utilizable cuando el Na y Ca disueltos no están en relación directa con un equilibrio mineral, proporciona temperaturas entre 60 y 66°C, acordes también con las establecidas mediante el geotermómetro sílice-cuarzo.

Tal y como se ha señalado anteriormente, el valor de estos geotermómetros es únicamente comparativo u orientativo, aunque destaca significativamente la similitud de resultados del geotermómetro sílice-cuarzo, K-Mg y Na-Li (este último, en el caso de Fitero).

Geotermómetros calcita-dolomita y anhidrita-fluorita

A priori son los que por su fundamento teórico deberían poder suministrar datos más exactos en el

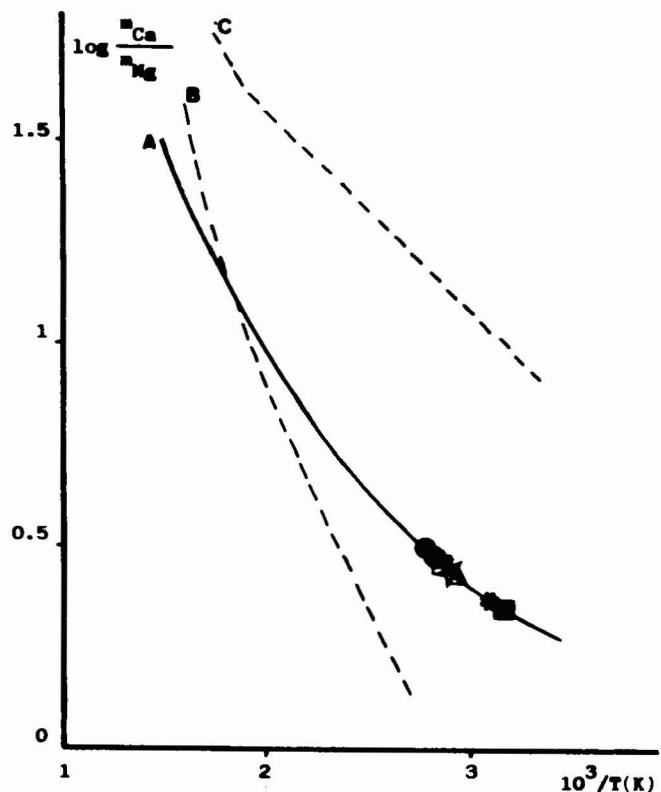


Fig. 1.—Geotermómetro calcita-dolomita. Curva A: Curva establecida según los productos de solubilidad de Helgeson (1969) y Helgeson *et al.* (1978) y definida por Marini *et al.* (1986) como calibrado de este geotermómetro. Curva B: Curva establecida según las constantes de dolomita desordenada y calcita pura (valores de Helgeson *et al.*, 1978). Curva C: Establecida para dolomita ordenada y calcita pura (Helgeson *et al.*, 1978). Símbolos: ☆: Ca-1; ○: Ca-2; △: Ca-3; □: Ca-4; *: Ca-5; ●: Ca-6; ■: Ca-7 (ver texto).

ambiente geológico asociado a los manantiales de Fitero y Arnedillo. En la figura 1 se representan gráficamente (curva A) los resultados obtenidos mediante la aplicación del geotermómetro calcita-dolomita según el calibrado propuesto por Marini *et al.* (1986); en la figura 2 se indican los resultados correspondientes al geotermómetro anhidrita-fluorita, calibrado por los mismos autores en función de la fuerza iónica.

En el caso de Fitero, el geotermómetro anhidrita-fluorita da temperaturas inferiores a las de surgencia, mientras que el calcita-dolomita proporciona valores bastante dispares según las pequeñas variaciones de quimismo detectadas en ese manantial.

En el caso de Arnedillo, el geotermómetro anhidrita-fluorita indica temperaturas de base ligeramente superiores a las de surgencia (tabla 1), mientras que mediante el geotermómetro calcita-dolomita se obtienen temperaturas de 72 a 79°C.

Las otras posibles curvas (B y C, fig. 1), consideradas por Marini *et al.* (1986) para el geotermómetro calcita-dolomita, no proporcionan buenos resultados, confirmando la curva A como calibrado aceptable.

Tal y como puede comprobarse en el caso de Fitero, el geotermómetro calcita-dolomita parece ser

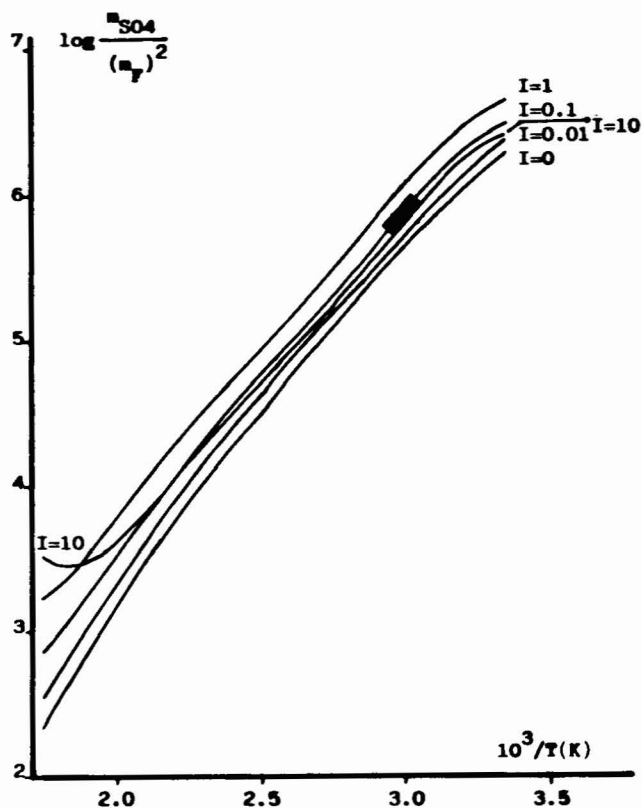


Fig. 2.—Resultados para las cuatro muestras de Arnedillo de la aplicación del geotermómetro anhidrita-fluorita calibrado en función de la fuerza iónica (I). Los valores de $\log m_{SO_4}/(m_{F^-})^2$ para las muestras de Fitero exceden el rango de las curvas de calibrado.

extremadamente sensible a los fenómenos de dilución con aguas más superficiales. En el caso de Arnedillo, los resultados obtenidos pueden ser coherentes respecto a las temperaturas indicadas por otros geotermómetros. En principio, tanto en Fitero como en Arnedillo los estados de saturación de las surgencias analizadas por Auqué *et al.* (1989) indican que las aguas se encuentran subsaturadas respecto a calcita y dolomita y, por lo tanto, en desequilibrio respecto a estos minerales.

Aparentemente, y si extrapolamos estas condiciones a las del reservorio profundo, estos estados de desequilibrio respecto a calcita y dolomita invalidarían el geotermómetro. Sin embargo, esta extrapolación resulta, cuando menos, inadecuada, pues los estados de desequilibrio definidos lo están en condiciones de surgencia, es decir, a una temperatura inferior de la que se supone existe en profundidad. Este hecho supone que en la redefinición de las condiciones termodinámicas en profundidad sería necesario (Arnorsson *et al.*, 1982; D'Amore *et al.*, 1987) considerar la influencia de la variación de la temperatura en relación con la variación de:

- Las constantes termodinámicas de los equilibrios involucrados, calcita y dolomita en este caso.
- La modificación que supone este cambio en el pH del sistema.

No es descartable, por tanto, que los estados de subsaturación en las condiciones de surgencia correspondan a situaciones de equilibrio en el reservorio, tal y como parecen sugerir los aparentemente buenos resultados proporcionados por este geotermómetro.

Sin embargo, y admitiendo la existencia de estos equilibrios en profundidad, el estado de subsaturación de los mismos en surgencia implica que durante el ascenso del fluido termal ha existido la posibilidad de disolución de estos minerales (presentes por otro lado en las litologías asociadas a los manantiales) y, por tanto, una modificación del quimismo existente en profundidad. Los resultados obtenidos mediante este geotermómetro son sólo ligeramente más altos que los suministrados por los sílice-cuarzo, K-Mg y Na-Li, lo cual parece indicar que este proceso de disolución no ha sido importante.

Las condiciones de equilibrio en surgencia respecto a anhidrita y fluorita tampoco se cumplen (Auqué *et al.*, 1989; tabla 3) en ninguna de las surgencias estudiadas. Para las aguas de Fitero, las relaciones aniónicas existentes superan la curva de calibrado del propio geotermómetro anhidrita-fluorita (fig. 2). Las temperaturas obtenidas mediante este geotermómetro para Arnedillo, cercanas a las de surgencia, son explicables si tenemos en cuenta que estas aguas están en equilibrio respecto a la fluorita en las condiciones del manantial, lo que puede falsear el resultado pese a la subsaturación existente en anhidrita. En todo caso, los

resultados obtenidos mediante este geotermómetro parecen indicar la ausencia real de este equilibrio en profundidad.

Conclusiones

El análisis comparativo de distintas técnicas geotermométricas ha puesto de manifiesto los problemas existentes en su aplicación a sistemas de baja entalpía y caracterizados por reservorios de naturaleza carbonatado-evaporítica.

Los geotermómetros Na-K, Na-K-Ca y Na-K-Ca-Mg suelen dar resultados aberrantes debido a la ausencia de los equilibrios químicos apropiados en profundidad, y, aunque, en ocasiones, los calibrados parecen dar resultados coherentes, esto puede ser debido a una inadecuación entre el principio del geotermómetro y las aguas utilizadas para su calibrado (Fouillac y Michard, 1981; Pope *et al.*, 1987).

Los geotermómetros postulados específicamente para ambientes carbonatados-evaporíticos (calcita-dolomita y anhidrita-fluorita de Marini *et al.*, 1986) han proporcionado resultados dispares. Mientras que el geotermómetro anhidrita-fluorita suministra resultados inaceptables y, por lo tanto, parece descartable la existencia de este equilibrio en profundidad, el geotermómetro calcita-dolomita sí que parece proporcionar buenos resultados en el caso de aguas no mezcladas como es el de Arnedillo, infiriéndose por lo tanto la posibilidad real de existencia de este equilibrio en el reservorio. Por otro lado, la existencia de fenómenos de disolución durante el ascenso del fluido termal, deducibles a partir de los estados de subsaturación respecto a calcita y dolomita en las surgencias de Arnedillo, no parece ser importante.

Puede resultar significativa la coincidencia en resultados de los geotermómetros sílice-cuarzo, K-Mg y Na-Li (este último en el caso de Fitero) que probablemente estén controlados por reacciones de cambio catiónico con minerales de la arcilla.

En este sentido, el análisis comparativo realizado puede suministrar pautas para futuros estudios sobre los posibles equilibrios en profundidad en estos sistemas. De esta manera el primer hecho a resaltar es que los valores más probables de temperatura en profundidad oscilan entre 65-75°C con un máximo, en todo caso, de 100°C, dato de importancia a la hora de plantearse técnicas geotermométricas más complejas como las indicadas por Arnorsson *et al.* (1982) o D'Amore *et al.* (1987), basadas en el estudio evolutivo de equilibrios con la temperatura. Por otro lado resultará especialmente interesante estudiar los posibles equilibrios entre solución y minerales arcillosos, especialmente aquellos en los que intervengan K^+ , Mg^{++} y Ca^{++} , y su relación con la sílice disuelta.

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestra gratitud al Dr. M. Tena por sus sugerencias, comentarios y revisión crítica del manuscrito.

Este trabajo ha sido financiado por una Ayuda a la Investigación del Convenio Universidad de Zaragoza-CAZAR de 1988.

L. F. Auque ha realizado este trabajo becado por el CONAI (Diputación General de Aragón).

Referencias

- Albert Beltrán, J. F. (1979). Métodos geoquímicos aplicados a prospección geotérmica. *II Simposio Nacional de Hidrogeología. Hidrogeología y recursos hidráulicos. IV. Sección quinta: Técnicas especiales*. Pamplona, 22-26 de octubre de 1979, 495-510.
- Albert Beltrán, J. F. (1979). Estudio geotérmico preliminar de Navarra. *II Simposio Nacional de Hidrogeología. Hidrogeología y recursos hidráulicos IV. Sección quinta: Técnicas especiales*. Pamplona, 22-26 de octubre de 1979, 511-531.
- Arnorsson, S.; Gunnlaussón, 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.
- Auqué, L. F.; Fernández, J. y Sánchez Cela, V. (1989). Las aguas termales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja). I. Relación con la litología y análisis geoquímico de los estados de equilibrio-desequilibrio en las surgencias. *Estudios Geol.*
- Cruz San Julián, J. y Granda, J. M. (1979). Temperatura de base de las aguas termales de la provincia de Granada. *II Simposio Nacional de Hidrogeología. Técnicas especiales*, 547-567.
- Cruz San Julián, J. y Morales, T. (1985). Termometría geoquímica de aguas termales del País Vasco. *Bol. Geol. Min.*, 96, 50-57.
- Duchi, V.; Minissale, A. A. y Prati, F. (1987). Chemical composition of thermal springs, cold springs, streams and gas vents in the Mt. Amiata geothermal region (Tuscany, Italy). *J. Volcanol. Geother. Res.*, 31, 321-332.
- Ellis, A. J. (1970). Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems. *Geothermics*, 2, 516-528.
- Ellis, A. J. (1979). Chemical geothermometry in geothermal system. *Chem. Geol.*, 25, 219-226.
- Fernández, J. (1986). *Ambiente geológico y caracterización geoquímica de las aguas termales en la provincia de Teruel*. Tesis de Licenciatura. Fac. Ciencias. Univ. Zaragoza (inédito).
- Fouillac, C. y Michard, G. (1981). Sodium/Lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, 10, 55-70.
- Fournier, R. O. (1977). Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5, 41-50.
- 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*, 2, 529-535.
- Fournier, R. O. y Truesdell, A. H. (1973). An empirical Na-

- K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1.255-1.275.
- Giggembach, W. F.; Gonfiantini, R.; Jangi, B. L. y Truesdell, A. H. (1983). Isotopic and chemical composition of Partoati Valley geothermal discharges, N. W. Himalaya, India. *Geothermics*, 12, 199-222.
- 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.
- Henley, R. W.; Truesdell, A. H.; Barton, P. B. y Whitney (1984). *Fluid mineral equilibria in hydrothermal systems*. Reviews in Economic Geology. I. Published by the Soc. of Economic Geologist.
- Hutsinpiller, A. y Parry, W. T. (1985). Geochemistry and geothermometry of spring-water from the Blackfoot reservoir region, Southeaster, Idaho. *J. Volc. Geother. Res.*, 26, 275-296.
- Kharaka, Y. K.; Specht, B. J. y Carothers, W. W. (1985). *Low to intermediate subsurface temperatures calculated by chemical geothermometers*. The American Association of Petroleum Geologists, Annual Convention, Book of Abstracts, New Orleans, 24-27 March, 1985.
- Marini, L.; Chiodini, G. y Cioni, R. (1986). New geothermometers for carbonate-evaporite geothermal reservoirs. *Geothermics*, 15 (1), 77-86.
- Michard, G. (1979). Géothermomètres chimiques. *B.R.G.M. (2.^a Série), section III, 2, 183-189*.
- Pope, L. A.; Hajash, A. y Popp, R. K. (1987). *An empirical investigation of the quartz, Na-K, Na-K-Ca geothermometers and the effects of fluid composition*. *J. Volc. Geother. Res.*, 31, 151-161.
- Rimstidt, J. D. y Barnes, H. L. (1980). The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1.683-1.699.
- Saxena, V. K. y Gupta, M. L. (1985). Aquifer chemistry of thermal waters of the Godavari Valley, India. *J. Volc. Geother. Res.*, 25, 181-191.
- Siever, R. (1962). Silica solubility, 0-200°C, and the diagenesis of siliceous sediments. *J. of Geol.*, 70, 2, 127-150.
- White, D. E. (1964). Preliminary evaluation of geothermal areas by geochemistry, geology, shallow drilling. *United Nations Conf. New Sources of Energy*, Rome, 1961, Proc. 2, 402-408.

Recibido el 6 de septiembre de 1988
Aceptado el 14 de noviembre de 1988