

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

## I. ANALISIS GEOQUIMICO DE LOS ESTADOS DE EQUILIBRIO-DESEQUILIBRIO EN LAS SURGENCIAS

L. F. Auque\*, J. Fernández\* y J. M. Tena Calvo\*

### RESUMEN

El estudio de los caracteres geoquímicos diferenciales de las aguas termales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja), tanto entre ambos grupos como con respecto a otras surgencias no termales de la zona, ha permitido constatar la existencia de fenómenos de mezcla de aguas en Fitero, y las escasas variaciones composicionales entre las distintas surgencias termales de Arnedillo.

Los caracteres composicionales distintivos han sido relacionados con la circulación de las aguas a través de distintas litologías, lo que ha permitido deducir que mientras que las aguas no termales se encuentran relacionadas con materiales calcáreos, las termales lo están con materiales calcáreo-evaporíticos (facies Keuper), de carácter sulfatado en el caso de Fitero y clorurado, más salino, en Arnedillo.

Por último, el análisis del quimismo de las aguas termales mediante un modelo de especiación-solubilidad, el WATEQ4F (Ball *et al.*, 1987), en las condiciones de surgencia, así como el estudio de los depósitos asociados a las mismas, ha permitido estimar el estado fisicoquímico de los manantiales termales de Fitero y Arnedillo, como paso previo al estudio de la interacción roca-fluido en el reservorio.

**Palabras clave:** *Aguas termales, reservorios evaporíticos, especiación-solubilidad, depósitos.*

### ABSTRACT

The analysis of the different chemical features between the thermal springs of Fitero (Navarra) and Arnedillo (Rioja), and between those thermal waters and other non-thermal ones in this area, has completed the geochemical characterization of both thermal manifestations. This characterization appear to confirm the existence of mixture phenomena in Fitero (in low proportions) and the narrow compositional range between the thermal springs considered in Arnedillo.

Taken into account the different geochemical variations of the studied waters, we have related their compositional characters with circulation through different litologies. So, thermal waters are associated to evaporitic materials (Keuper facies) with more saline characters for the Arnedillo thermal waters.

On the other hand, the speciation-solubility analysis with WATEQ4F (Ball *et al.*, 1987) of the spring chemical compositions and the study of associated deposits have allowed to establish the physicochemical state at spring condition, a previous stage to determinate the thermodynamic water-rock interactions in the reservoir, at depth.

**Key words:** *thermal waters, evaporitic reservoirs, speciation-solubility model, thermal spring deposits.*

### Introducción

La identificación del punto de equilibrio en profundidad para sistemas hidroquímicos de baja entalpía, y

con reservorios ubicados en materiales carbonatado-evaporíticos, es uno de los aspectos más conflictivos en los estudios de modelización geoquímica (Arnorsson, 1983; D'Amore *et al.*, 1987), lo que a su vez con-

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

diciona la fiabilidad de la utilización de técnicas geotermométricas químicas para la determinación de la temperatura de base (Marini *et al.*, 1986).

En las aguas termales de Fitero y Arnedillo se presentan las dos características anteriormente citadas, por lo que para poder interpretar estas manifestaciones con un grado de fiabilidad elevado, es preciso obtener inicialmente un conocimiento lo más ajustado y exhaustivo posible del estado fisicoquímico de las surgencias en superficie.

Estas premisas se han desarrollado mediante el análisis de los caracteres comunes y/o diferenciales tanto entre las surgencias termales como entre éstas y las surgencias no termales de la zona, constituyendo éste el objeto del presente trabajo. Con estos datos se podrá, posteriormente, llegar a establecer hipótesis de partida sobre las reacciones y condiciones de equilibrio roca-fluido en el reservorio, así como de la interrelación entre el quimismo de las surgencias y los precipitados superficiales asociados.

Desde un punto de vista geoquímico, los trabajos previos existentes son escasos, aunque bastante recientes (Albert Beltrán, 1979; IGME, 1982). En ellos se ha efectuado la caracterización composicional general, se han determinado las proporciones de tritio de las aguas termales y se ha realizado una primera aproximación al cálculo de las temperaturas de base. Estos datos previos han sido utilizados en este trabajo para plantear la caracterización geoquímica comparativa entre ambas zonas termales.

### Situación geológica

Los manantiales de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja) se localizan ambos en el borde NE de la Sierra de Cameros, muy cerca del contacto con la Depresión del Ebro (fig. 1). Concretamente, se alinean a lo largo de la gran falla NW-SE que separa ambas unidades, aprovechando las surgencias para su salida las distintas fracturas asociadas (Albert Beltrán, 1979).

Los manantiales de Fitero están asociados en su salida a materiales triásicos de facies Keuper y jurásicos del Lías, cercanos ambos al contacto con los materiales del Purbeck y Weald de la zona. Los de Arnedillo se encuentran también asociados al contacto entre los materiales evaporíticos del Keuper y carbonatados del Lías.

Por otro lado, tal y como señala Albert Beltrán (1979), parece existir una estrecha relación entre la presencia de estas surgencias termales y la existencia de importantes fracturas de zócalo al pie de la Cordillera Ibérica, relación que además viene confirmada por la anomalía geotérmica detectada en el límite Sierra de Cameros-Depresión del Ebro.

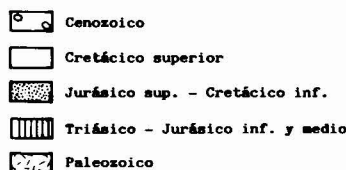
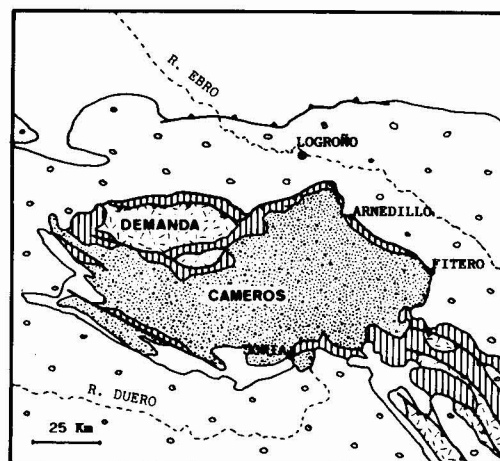


Fig. 1.—Situación geológica de las surgencias de Fitero y Arnedillo.

### Metodología

Para la realización de este estudio se han tomado dos muestras en el balneario de Arnedillo (Ca-1 y Ca-2), que corresponden respectivamente al manantial principal y a una piscina de acumulación de otros manantiales, y otras dos, las denominadas «Pozas», en la zona que rodea al balneario y que manan justo en el curso del río Cidacos a su paso por Arnedillo (muestras Ca-3 y Ca-4).

Las muestras Ca-5, Ca-6 y Ca-7 corresponden al manantial del Balneario Bécquer (Fitero) tomadas en junio de 1987, septiembre de 1987 y febrero de 1988, respectivamente, en orden a determinar la cuantía de la variación temporal de quimismo debida a fenómenos de mezcla con aguas más superficiales, que fue detectada mediante isótopos de tritio (IGME, 1982; Albert Beltrán, 1979).

El resto de muestras consideradas corresponden a manantiales no termales de la zona: Ca-8 (toma de aguas para el abastecimiento de Arnedillo); Ca-9 (surgencia en el río Munilla), y Ca-10 (Fuente del Muro de Aguas), tomadas a efectos de comparación.

En las muestras tomadas se han determinado 20 parámetros: temperatura, conductividad, pH de campo y 16 especies disueltas, incluyendo:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$ , determinados en tritmetro Mettler con electrodo de punto final, antes de 24 horas desde el momento del muestreo;  $\text{SO}_4^{2-}$  por el método colorimétrico de Nemeth; F- con electrodo selectivo en tritmetro Mettler;  $\text{K}^+$ , por fotometría de llama en fotómetro SP9 Pye Unicam;  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SiO}_2$ , B,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ , y  $\text{Mg}^{++}$  se han analizado mediante ICP con un espectrómetro de emisión atómica de plasma Jovin-Yvon 38 en el laboratorio experimental de Aula Dei (C.S.I.C.) en Zaragoza.

Tabla 1.—Análisis químicos de las aguas estudiadas (ver texto)\*.

	Ca-1	Ca-2	Ca-3	Ca-4	Ca-5	Ca-6	Ca-7	Ca-8	Ca-9	Ca-10
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	181,22	182,44	184,27	175,73	178,78	180,00	176,90	191,59	190,98	210,51
Cl <sup>+</sup> .....	2.931,61	2.711,80	2.682,37	2.830,21	1.516,32	1.502,14	1.595,03	3,55	0,71	8,19
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .....	1.488,89	1.368,82	1.354,41	1.480,21	1.296,78	1.431,26	1.325,59	57,15	52,35	18,25
F <sup>-</sup> .....	2,30	2,20	2,00	2,30	0,95	0,90	0,92	0,06	0,06	0,05
Ca <sup>++</sup> .....	422,84	416,03	381,56	408,10	428,45	482,96	410,27	63,33	62,32	65,73
Mg <sup>++</sup> .....	92,48	85,07	83,85	86,40	111,20	95,76	120,43	12,15	12,03	5,83
Na <sup>+</sup> .....	1.954,13	1.724,23	1.908,15	2.023,10	877,29	850,60	942,58	5,06	3,45	3,45
K <sup>+</sup> .....	21,89	21,89	21,50	21,89	29,32	29,32	35,18	0,59	0,59	0,58
Li <sup>+</sup> .....	0,69	0,66	0,69	0,69	0,69	0,69	0,83	0,028	0,028	0,027
Sr <sup>++</sup> .....	9,42	8,46	8,59	9,86	10,91	10,91	7,79	0,26	0,31	0,00
B .....	0,13	0,12	0,12	0,11	0,17	0,096	0,13	0,00	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub> .....	21,78	21,57	19,74	21,29	19,83	18,84	21,23	7,00	7,20	3,81
Temp. (°C) .....	47,60	43,00	43,50	48,00	48,00	48,00	48,20	15,40	15,00	14,10
pH (campo) .....	6,60	6,70	6,60	6,60	6,50	6,40	6,40	6,15	6,20	6,00
Cond. (micromhos/cm) .....	10.823,00	10.222,00	10.222,00	10.651,00	6.698,00	6.712,90	6.709,20	413,80	407,20	383,30

\* Las concentraciones están expresadas en mg./l.

Los depósitos asociados a las surgencias han sido analizados mediante difracción de rayos X para la determinación de su composición mineralógica.

### Caracteres geoquímicos generales

Los resultados analíticos correspondientes a las surgencias descritas en el apartado anterior pueden verse en la tabla 1. La observación de los datos muestra que las aguas de los manantiales termales presentan marcadas diferencias composicionales respecto de las surgencias no termales tomadas como referencia, que se reflejan en las proporciones tanto de elementos mayoritarios como minoritarios. Respecto a los primeros, las surgencias termales de Fitero y Arnedillo pertenecen al grupo de las aguas cloruradas sódicas, mientras que las no termales están incluidas en la facies bicarbonatada cálcica (fig. 2A); en relación con los elementos minoritarios, es destacable el mayor contenido en SiO<sub>2</sub>, F<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup>, Sr<sup>++</sup> y B de los manantiales termales respecto de los fríos.

Las distintas surgencias termales analizadas en la zona de Arnedillo presentan caracteres geoquímicos muy similares, con relaciones Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> cercanas a la unidad, Ca<sup>++</sup>/Mg<sup>++</sup> de 2,5 a 3 y Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup> de 1,5. Por otro lado, los contenidos en SiO<sub>2</sub>, F<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup>, B y Sr<sup>++</sup> son bastante constantes en los manantiales termales considerados. Esta homogeneidad del quimismo en todas las muestras es indicativo, para el caso de las Pozas y pese a aflorar en el mismo cauce del río Cidacos, de una mezcla mínima respecto de aguas superficiales, confirmando así los datos obtenidos por IGME (1982) en base a isótopos de tritio.

Por lo que respecta al análisis temporal efectuado en el caso de Fitero, existen variaciones en determi-

nados parámetros tales como Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y SiO<sub>2</sub>, lo que parece apuntar la existencia de fenómenos de mezcla con aguas más superficiales. En concreto, las variaciones obtenidas para el contenido en SiO<sub>2</sub> son indicativas de un cierto grado de dilución de las aguas termales por otras frías de contenidos inferiores en este elemento (Fournier & Truesdell, 1974; Truesdell & Fournier, 1976), aunque la proporción de mezcla ha de ser pequeña y variable en consonancia con las variaciones en el contenido de SiO<sub>2</sub> de las aguas (tabla 1). Esta variabilidad en el contenido de SiO<sub>2</sub> y en la mezcla de aguas es también constable por los análisis de tritio realizados por IGME (1982) y Albert Beltrán (1979), para esta surgencia.

Pese a la ligera variabilidad detectada entre las distintas muestras tomadas en Fitero, existen algunos parámetros con claros rasgos diferenciales respecto a las surgencias termales estudiadas en Arnedillo. De esta manera, los contenidos en Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> y F<sup>-</sup> son marcadamente inferiores en Fitero, con mayor proporción de Sr<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> y K<sup>+</sup> y similares contenidos de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>++</sup>, Li<sup>+</sup> y SiO<sub>2</sub>. Las diferencias en las proporciones de elementos mayores quedan reflejadas en el diagrama de Piper (fig. 1A), donde, pese a agruparse todas las muestras dentro de las aguas de tipo clorurado sódico, las de Fitero presentan una tendencia hacia facies de tipo sulfatada sódico-cálcica debido a la disminución de Na<sup>+</sup> respecto a las aguas de los manantiales de Arnedillo.

Mejor expresión gráfica van a alcanzar estas diferencias composicionales con la utilización de los parámetros de D'Amore *et al.* (1983) (tabla 2), capaces de establecer, aunque sea de manera cualitativa, las litologías en contacto con las aguas. Los resultados pueden verse en la figura 2B y C. Según estos

Tabla 2.—Parámetros de D'Amore *et al.* (1983) y su significado.

A: $((100/(-)) \times (\text{HCO}_3^- - \text{SO}_4^{2-}))$	Relación con materiales calcáreos o evaporíticos.
B: $100 \times ((\text{SO}_4^{2-}/(-)) - (\text{Na}^+/(+)))$	Relación con materiales evaporíticos o sedimentarios arcillomargosos.
C: $100 \times ((\text{Na}^+/(+)) - (\text{Cl}^-/(-)))$	Relación con materiales carbonatado-evaporíticos o bien con materiales volcánicos, cuarcíticos o tipo «flysch».
D: $100 \times ((\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+})/(+))$	Relación con materiales carbonatados dolomíticos.
E: $100 \times (((\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})/(+)) - (\text{HCO}_3^-/(-)))$	Relación con materiales carbonatados o sulfatados.
F: $100 \times ((\text{Ca}^{++} - \text{Na}^+ - \text{K}^+)/(+))$	Indicador del aumento de K <sup>+</sup> en las aguas.

(-)= $\Sigma$  aniones, (+)= $\Sigma$  cationes.

parámetros las aguas no termales circularían por materiales predominantemente calcáreos (calizos y/o dolomíticos) mientras que las aguas termales estarían asociadas a materiales evaporíticos que según la estructura de la zona corresponderían a las facies Keuper triásica.

Sin embargo, tal y como se ve en la figura 2B, pese a presentar globalmente caracteres similares respecto a los materiales asociados, las aguas termales de Fitero y Arnedillo tienen rasgos diferenciales definidos por los parámetros B, D, E y F, fundamentalmente. Ello se traduce en un ambiente más sulfatado para los materiales asociados a las aguas de Fitero frente a un carácter predominantemente clorurado sódico en las de Arnedillo.

El planteamiento inicial de los parámetros de D'Amore *et al.* (1983) no contempla la diferenciación en detalle de materiales relacionados dentro de un ambiente evaporítico (tabla 2). Ello supone, en nuestro caso y en general en la comparación de aguas relacionadas con este tipo de materiales, la inadecuación de algunos parámetros tal y como están definidos (Fernández, 1987). Sin embargo, un análisis detallado de las relaciones catiónicas y aniónicas involucradas en los mismos puede suministrar información sobre las diferencias composicionales. De esta manera, el parámetro F refleja, en nuestro caso, la diferencia entre contenidos de Na<sup>+</sup> más que de K<sup>+</sup>; y por otro lado, el parámetro C señala una relación Cl-Na bastante constante, tanto en Fitero como en Arnedillo. Todo ello parece ser indicativo de una mayor riqueza de halita en los materiales por los que circulan las aguas de Arnedillo respecto a la de Fitero.

### Condiciones de equilibrio-desequilibrio en las surgencias: índices de saturación

Una manera de establecer las condiciones de equilibrio termodinámico del agua en la surgencia es la aplicación de un modelo de especiación solubilidad y determinar el índice de saturación del fluido respecto a distintos materiales. El índice de saturación viene definido como:

$$\text{I.S.} = \log (\text{PAI}/\text{K(T)})$$

donde PAI es el producto de actividad iónica de los iones y K (T) la constante de equilibrio del mineral correspondiente a la temperatura T. Según esta ecuación si I.S.>0 la solución está sobresaturada, si I.S.<0 esta subsaturada y si I.S.=0 está en equilibrio respecto a un mineral dado. Para la realización de este cálculo hemos utilizado el programa WATEQ4F (Ball *et al.*, 1987) y en la tabla 3 se expresan los resultados obtenidos en función de los minerales escogidos, con el pH medido en campo y a la temperatura de cada surgencia.

Como puede apreciarse, todas las muestras están subsaturadas para todos los minerales considerados, salvo para el cuarzo, respecto al cual están sobresaturadas. Sin embargo, y aún dentro de la subsaturación, los órdenes entre las aguas termales y no termales son bastante diferentes: la subsaturación respecto a anhidrita, aragonito, calcita, yeso, dolomita, celestina y halita es mucho menor en las aguas termales, interpretándose como reflejo de su circulación por materiales más salinos con mayor capacidad de solubilización.

Las diferencias composicionales entre las aguas de Fitero y Arnedillo también tienen su expresión en los índices de saturación. Las aguas de Arnedillo se encuentran casi en equilibrio respecto a la fluorita, mientras que las de Fitero están muy subsaturadas respecto a este mineral. Por otro lado, las primeras se encuentran menos subsaturadas respecto a la calcita, halita y aragonito y más subsaturadas respecto a anhidrita, yeso y celestina que las de Fitero. Un dato a tener en cuenta es que esto no representa un menor contenido neto de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en las aguas de Arnedillo (tabla 1), sino que es consecuencia de la influencia del resto de especies en la solubilidad de los sulfatos.

Estos datos parecen estar de acuerdo con las deducciones realizadas en el apartado anterior sobre los materiales en contacto con cada una de las aguas: las de Arnedillo deben circular por materiales evaporíticos de carácter más salino que las de Fitero, donde parece dominar un ambiente sulfatado.

Analizando globalmente los estados de saturación de las aguas termales, es destacable el estado de desequilibrio en que se encuentran respecto a los minerales considerados en la tabla 3, y factibles en litologías salinas como las que estamos considerando.

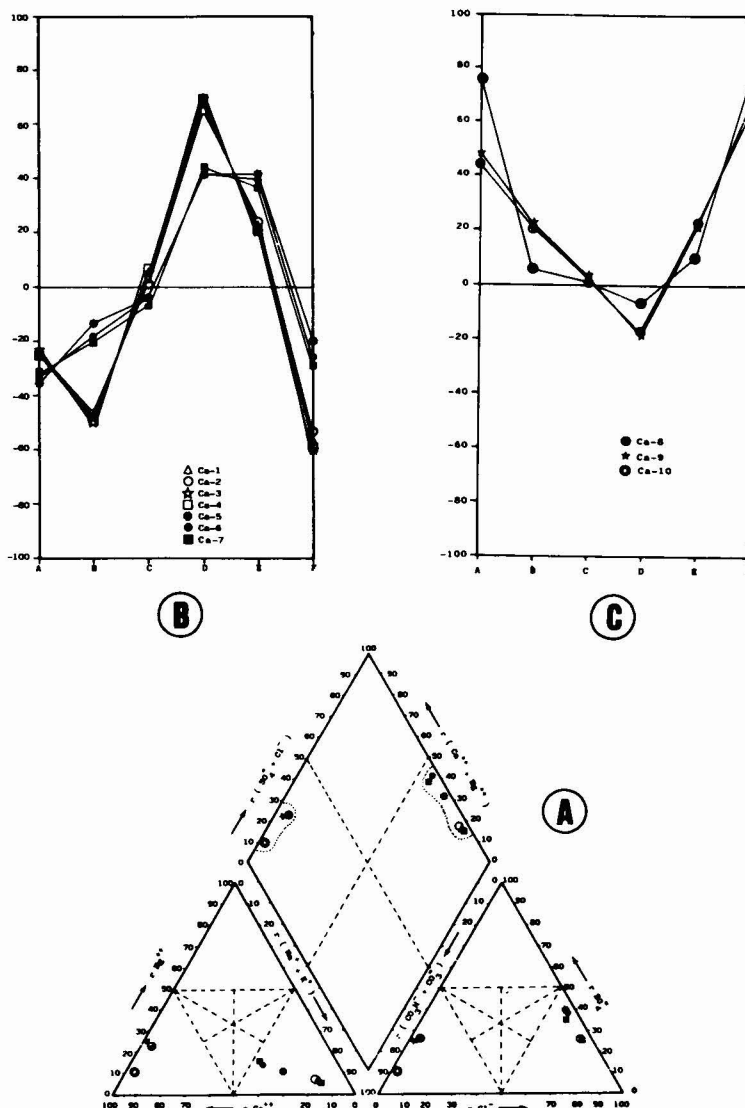


Fig. 2.—Representación del quimismo de las aguas termales de Fitero y Arnedillo, y de algunos manantiales no termales de la zona. A) Diagrama de Piper. B) Representación de los parámetros de D'Amore *et al.* (1983) para las surgencias termales de Fitero y Arnedillo. C) Representación de los parámetros de D'Amore *et al.* (1983) para las surgencias no termales consideradas (ver texto).

Todas las reacciones, salvo para la fluorita en el caso de las aguas de Arnedillo y el cuarzo en las dos, se encuentran desplazadas hacia la disolución del mineral. El estado de sobresaturación respecto al cuarzo es algo ya repetidamente constatado en la bibliografía sobre aguas termales, hecho que, por otra parte, es aprovechado en el planteamiento de distintas técnicas geotermométricas.

Respecto a las aguas no termales, con índices de saturación similares a las termales (salvo la Ca-10 que se encuentra ligeramente subsaturada) entran dentro de la normal general de las aguas superficiales, casi siempre sobresaturadas respecto al cuarzo, debido a

que en el equilibrio de disolución-precipitación de este mineral la velocidad de precipitación del cuarzo es demasiado pequeña como para mantener el equilibrio. Por lo tanto, mientras que en las aguas no termales el estado de sobresaturación respecto al cuarzo es consecuencia de la cinética de la propia reacción, en las aguas termales se encuentra en función de la temperatura (Fritz, 1981).

**Relación entre las aguas y los depósitos de precipitación**

Para completar la caracterización del estado físico-

Tabla 3.—Índices de saturación de las aguas termales y no termales analizadas (ver texto).

	Ca-1	Ca-2	Ca-3	Ca-4	Ca-5	Ca-6	Ca-7	Ca-8	Ca-9	Ca-10
Anhidrita .....	-0,169	-0,212	-0,251	-0,181	-0,125	-0,045	-0,117	-1,872	-1,915	-2,334
Aragonito .....	-0,299	-0,243	-0,369	-0,321	-0,337	-0,394	-0,435	-1,513	-1,474	-1,609
Calcita .....	-0,170	-0,111	-0,238	-0,193	-0,208	-0,265	-0,307	-1,362	-1,322	-1,452
Celestina .....	-0,397	-0,449	-0,449	-0,377	-0,287	-0,250	-0,439	-2,670	-2,627	—
Calcedonia .....	-0,138	-0,098	-0,141	-0,152	-0,189	-0,211	-0,159	-0,297	-0,280	-0,545
Dolomita .....	-0,609	-0,527	-0,740	-0,668	-0,613	-0,844	-0,788	-3,286	-3,210	-3,821
Fluorita .....	-0,017	-0,014	-0,110	-0,029	-0,747	-0,738	-0,779	-3,001	-2,997	-3,094
Yeso .....	-0,417	-0,420	-0,463	-0,432	-0,375	-0,295	-0,368	-1,811	-1,850	-2,259
Halita .....	-4,038	-4,109	-4,080	-4,039	-4,642	-4,661	-4,592	-9,291	-10,154	-9,087
Magnesita .....	-0,877	-0,872	-0,964	-0,912	-0,842	-1,015	-0,918	-2,411	-2,374	-2,854
Epsomita .....	-3,430	-3,437	-3,452	-3,461	-3,315	-3,352	-3,285	-4,705	-4,739	-5,482
Cristobal. ....	-0,119	-0,071	-0,115	-0,134	-0,172	-0,194	-0,141	-0,212	-0,193	-0,417
Cuarzo .....	0,262	0,318	0,273	0,247	0,209	0,188	0,240	0,225	0,244	-0,017
Estroncian. ....	-1,343	-1,314	-1,399	-1,331	-1,312	-1,413	-1,571	-3,226	-3,012	—
Sil. am. ....	-0,634	-0,595	-0,638	-0,648	-0,685	-0,707	-0,655	-0,806	-0,789	-1,055

químico de las surgencias termales se ha realizado un estudio de los depósitos asociados. Se han tomado muestras en los manantiales principales de ambos balnearios correspondientes a las muestras de agua Ca-1 (de Arnedillo), y Ca-5, Ca-6 y Ca-7 (de Fitero). Los resultados del análisis mediante difracción de rayos X puede verse en la tabla 4.

En Arnedillo, los depósitos existentes en las paredes de la gruta del manantial principal, situadas por encima del nivel de las aguas, están constituidos fundamentalmente por yeso. Dado que las aguas de este manantial, en las condiciones de pH y temperatura de surgencia, están subsaturadas respecto a yeso y anhidrita (tabla 3), la explicación de las precipitaciones hace necesario invocar fenómenos de concentración por evaporación del agua que baña las paredes de la gruta.

En Fitero, se han estudiado varios tipos de depósitos. Por un lado, se han analizado los lodos que se acumulan a la salida del manantial del Balneario Bécquer, y por otro, unos depósitos concrecionales bandeados (intercalación de láminas claras con otras de tonos rojizos) que aparecen en las tuberías de

desagüe del manantial y de piscinas intermedias de acumulación del mismo. Los lodos están constituidos por calcita y goethita, mientras que las concentraciones lo están por aragonito y algo de calcita (láminas claras) y por aragonito, goethita y calcita en menor proporción (láminas rojizas, oscuras). De la misma manera que en el caso de Arnedillo respecto al yeso, las aguas de este manantial están subsaturadas respecto a la calcita y aragonito. La precipitación de estos minerales viene catalizada por un proceso de pérdida de CO<sub>2</sub> de las aguas de las surgencias con aumento del pH, alcanzándose de esta manera la sobresaturación respecto a la calcita y aragonito (Fernández & Auqué, en preparación). El análisis de las condiciones de la cinética de precipitación de calcita y aragonito en estos depósitos requiere un estudio más exhaustivo, actualmente en marcha.

Los depósitos asociados a ambos manantiales no están ligados a los caracteres fisicoquímicos originales de las surgencias, sino que son producidos por una modificación de este quimismo original en condiciones superficiales. Por otro lado, las condiciones termodinámicas determinadas en función del quimismo de las aguas en el momento de surgencia no parecen ser indicativas de la existencia de fenómenos de precipitación durante el trayecto de ascenso en el circuito hidrotermal: todos los equilibrios minerales analizados, salvo para el cuarzo, se encuentran desplazados hacia la disolución de los mismos. Sin embargo, y por este mismo hecho, es posible que se hayan producido fenómenos de disolución durante este ascenso, ya que además los materiales surgen en contacto con materiales evaporíticos; con lo cual, y sin realizar estudios más completos, es arriesgado extrapolar las condiciones químicas de surgencia como representativas del quimismo en el reservorio profundo.

El cuarzo, único mineral que representa índices de

Tabla 4.—Composición mineralógica de los depósitos asociados a las aguas termales de Fitero y Arnedillo (ver texto).

Arnedillo (manantial del balneario) .....	Yeso
Fitero (manantial del baneario Bécquer):	
— Barros en la surgencia .....	Calcita+goethita
— Depósitos en tuberías de conducción (concrecionales y laminados) .....	Aragonito±calcita (láminas claras) Aragonito+goethita±calcita (láminas oscuras)

saturación positivos en las aguas termales, no parece existir como depósito asociado a las surgencias. Por otro lado, las aguas están subsaturadas respecto a calcedonia y sílice amorfa (tabla 3), con lo cual puede inferirse la inexistencia de fenómenos importantes de reequilibrio de la sílice disuelta respecto de estos minerales. En todo caso, el origen y evolución cinética de la sílice en disolución, especialmente en sistemas de baja entalpia, requiere un conocimiento exacto de los equilibrios alcanzados en profundidad y de la posible influencia que tengan los minerales de la arcilla en el control de este elemento en disolución.

### Conclusiones

Los caracteres geoquímicos de las manifestaciones termales de Fitero y Arnedillo diferencian estas surgencias del resto de manantiales no termales de la zona: su carácter clorurado-sódico frente al carbonatado-cálcico de las surgencias frías, así como el mayor contenido en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{++}$  y B de las primeras, son elementos distintivos entre ambos grupos de surgencias.

Tanto la representación gráfica en el diagrama de Piper y la utilización de los parámetros de D'Amore *et al.* (1983) como el cálculo de los índices de saturación de las aguas mediante el WATEQ4F (Ball *et al.*, 1987), permiten asociar las surgencias termales y no termales a una circulación por distintas litologías. De esta forma, los manantiales termales de Fitero y Arnedillo estarían ligados a un circuito relacionado con los materiales salinos del Keuper.

Por otro lado, las aguas de Arnedillo poseen mayores concentraciones en  $\text{Cl}^-$  que las de Fitero, con similares contenidos en sulfatos. Ello determina unos índices de subsaturación menores respecto a la halita y mayores respecto a anhidrita y yeso en el caso de Arnedillo, condicionando una tendencia sulfatado sódico-cálcica para las aguas de Fitero y otra de carácter clorurado sódico, más marcada, para las de Arnedillo. Estos caracteres geoquímicos van a responder a una circulación de las aguas de Fitero por materiales evaporíticos sulfatados, mientras que las de Arnedillo lo hacen también por materiales similares, pero con una mayor proporción de sales cloruradas.

El análisis de especiación-solubilidad realizado para el quimismo de las surgencias termales indica un estado de desequilibrio desplazado hacia la disolución de los minerales considerados en el estudio. Ello es indicativo de que los depósitos asociados a estas surgencias (yeso en Arnedillo, y aragonito y/o calcita en Fitero) proceden de una modificación de la composición química de los manantiales en el momento de la surgencia y no de caracteres intrínsecos a este quimismo.

Según el estado fisicoquímico determinado para las

surgencias termales, pueden realizarse algunas consideraciones sobre las condiciones esperables en el reservorio, y en especial, acerca de la representatividad de las condiciones de surgencia y su extrapolación a la situación en profundidad. Por un lado, los estados de saturación en surgencia hacen poco factible la existencia de fenómenos de precipitación durante el ascenso de las aguas, sino más bien al contrario, son indicadores de la posibilidad de procesos de disolución durante el ascenso; ello viene a significar la posibilidad de que el quimismo en profundidad se encuentre modificado respecto al observado en la surgencia.

El estudio y determinación del estado fisicoquímico de las aguas de Fitero y Arnedillo en profundidad requiere de estudios más detallados, actualmente en fase de realización, que incluyan la aplicación de técnicas geotermométricas químicas, así como un análisis geoquímico cinético que considere, al menos, la variación del pH y de las constantes termodinámicas de los posibles equilibrios químicos involucrados debida a la modificación de la temperatura en el paso del reservorio profundo a la surgencia.

### AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestro agradecimiento al Centro Experimental de Aula Dei (CSIC), y en especial al Dr. F. Alberto, por la realización de los análisis químicos de las muestras de agua. Asimismo, al Dr. Ball del U.S. Geological Survey por su ayuda en la utilización del WATEQ4F.

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): 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.
- Amorsson, S. (1983): Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems. Implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics*, 12, 119-128.
- Ball, J. W. & Nordstrom, D. K. (1987). WATEQ4F. A personal computer fortran translation of the geochemical model WATEQ2 with revised data base. *U. S. Geological Survey, Open-file Report*, 87-50.
- D'Amore, F.; Scandiffio, G. & Panichi, C. (1983): Some observations on the chemical classification of groundwaters. *Geothermics*, 12, 141-148.
- D'Amore, F.; Fancelli, R. & Caboi, R. (1987): Observations of the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia. *Geothermics*, 16, 271-282.
- Fernández, J. (1987): *Ambiente geológico y caracterización geoquímica de las aguas termales en la provincia de Teruel*. Tesis de Licenciatura Fac. Ciencias, Univ. Zaragoza, 163 págs (inédito).
- Fournier, R. O. & Truesdel, A. H. (1974): Chemical indicators of subsurface temperature. Part 2. Estimation of temperature

- and fraction of hot water mixed with cold water. *U. S. Geological Survey J. Research.*, 2, 263-269.
- Fritz, B. (1981): *Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques*. Sciences Géologiques, Mem. 65, Université Louis Pasteur, 179 págs.
- I.G.M.E. (1982): *Estudio de las manifestaciones termales de Extremadura-Salamanca-Aragón-Rioja, orientadas a su posible explotación como recursos geotérmicos*. Memoria. Tomo II (inédito).
- Marini, L.; Chidoni, G. & Cioni, R. (1986): New geothermometers for carbonate-evaporite geothermal reservoirs. *Geothermics*, 15, 77-86.
- Truesdell, A. H. & Fournier, R. O. (1976): Calculation of deep temperatures in geothermal systems from the chemistry of boiling spring waters of mixed origin. *Proc. Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources*, 1, 837-844.

Recibido el 6 de septiembre de 1988

Aceptado el 11 de octubre de 1988