

# Estudio geotermométrico de las aguas termales ricas en CO<sub>2</sub> del acuífero de La Ermita del Saladillo (Murcia)

*Geothermometrical study of the CO<sub>2</sub>-rich thermal waters from the La Ermita del Saladillo aquifer (Murcia)*

Mónica Blasco, Luis F. Auqué y María J. Gimeno

Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna, 12, 50009, Zaragoza, España.  
monicabc@unizar.es; lauque@unizar.es; mjgimeno@unizar.es

## ABSTRACT

The waters of the carbonate aquifer named "La Ermita del Saladillo" correspond to one of the CO<sub>2</sub>-rich thermal water manifestations in the south-east of the Iberian Peninsula. In this kind of systems, the application of the geothermometrical techniques may present problems. In order to check this, the results obtained with different geothermometers have been verified here, for two groundwater samples taken from boreholes in this thermal aquifer.

The cationic geothermometers over-estimate the temperatures in the reservoir since these waters do not seem to have reached the equilibrium in which these techniques are based on. However, the Ca-Mg and the anhydrite – chalcidony geothermometers, initially proposed for non-carbonic carbonate – evaporitic systems, provide coherent results in the studied CO<sub>2</sub>-rich waters. The SiO<sub>2</sub>-chalcidony geothermometer has also provided satisfactory results.

**Key-words:** Geothermometry, thermal waters, CO<sub>2</sub>-rich waters, carbonate – evaporite systems.

## RESUMEN

Las aguas del acuífero carbonatado de La Ermita del Saladillo representan una de las manifestaciones termales de aguas ricas en CO<sub>2</sub> del sureste de la Península Ibérica. En este tipo de sistemas, la aplicación de las técnicas geotermométricas puede presentar problemas y por ello, en este trabajo se han verificado los resultados obtenidos mediante distintos geotermómetros en dos muestras de agua tomadas en este acuífero termal a partir de sondeos.

Los geotermómetros catiónicos sobreestiman las temperaturas del reservorio ya que las aguas no parecen haber alcanzado los equilibrios en los que se basan esas técnicas. Sin embargo, los geotermómetros Ca-Mg y anhidrita – calcedonia, de uso en sistemas carbonatado – evaporíticos no carbónicos proporcionan resultados coherentes en las aguas estudiadas ricas en CO<sub>2</sub>. También el geotermómetro SiO<sub>2</sub>-calcedonia ha proporcionado resultados satisfactorios.

**Palabras clave:** Geotermometría, aguas termales, aguas ricas en CO<sub>2</sub>, sistemas carbonatado – evaporíticos.

Geogaceta, 61 (2017), 115-118  
ISSN (versión impresa): 0213-683X  
ISSN (Internet): 2173-6545

Recepción: 13 de julio de 2016  
Revisión: 3 de noviembre de 2016  
Aceptación: 25 de noviembre 2016

## Introducción

En el sureste de la península Ibérica, en la Cordillera Bética, existen numerosas manifestaciones termales relacionadas con la actividad tectónica de la zona y con contenidos significativos de CO<sub>2</sub>. Ejemplos de estos sistemas termales se encuentran en las provincias de Murcia, Almería y Granada (p.ej. Cerón *et al.*, 2000, Pérez del Villar *et al.*, 2008 o Prado-Pérez y Pérez del Villar, 2011). Estas manifestaciones se interpretan como la extensión hacia el sur del Cinturón Carbogaseoso de Europa Occidental descrito por Maisonneuve y Risler (1979). El CO<sub>2</sub> de las aguas de esta zona es de origen endógeno y se asocia a zonas con sismicidad activa. En concreto se interpreta que se transporta desde la corteza y el manto superior a través de

fallas generadas por tectónica terciaria y cuaternaria (Cerón y Pulido-Bosch, 1996).

En este trabajo se presenta el estudio geotermométrico de una de estas zonas termales ricas en CO<sub>2</sub> localizada en la provincia de Murcia. En concreto corresponde al acuífero de La Ermita del Saladillo, localizado en la Unidad Hidrológica de Mazarrón. Este acuífero fue captado por dos sondeos realizados en 1985 denominados La Ermita del Saladillo y El Alto del Reventón (Arana y Rodríguez, 1999). Son dos muestras de estos sondeos las que se han usado para verificar el funcionamiento de las técnicas geotermométricas en un sistema termal asociado a materiales carbonatado-evaporíticos y con aguas ricas en CO<sub>2</sub>.

Como es sabido, en la actualidad existen un gran número de geotermómetros

disponibles, pero no todos ellos son adecuados para todo tipo de sistemas. Por ejemplo, el geotermómetro Ca-Mg (Chiodini *et al.*, 1995) es uno de los que están especialmente calibrados para sistemas carbonatados – evaporíticos, mientras que la mayoría de los geotermómetros catiónicos (p.ej. Na-K, K-Mg o Na-K-Ca) suelen considerarse inapropiados en este tipo de sistemas ya que, debido a la mineralogía de los materiales del acuífero, no se espera que las aguas hayan alcanzado los equilibrios en los que están basados (p. ej. Chiodini *et al.*, 1995 o D'Amore y Arnórsson, 2000). No obstante, han proporcionado resultados coherentes en algunos sistemas carbonatado-evaporíticos (p. ej. Marini *et al.*, 2000). En el caso de sistemas de este tipo y con aguas ricas en CO<sub>2</sub>, existe la

complicación añadida de que al ser más ácidas y agresivas, se hace más difícil que las aguas alcancen el equilibrio con los materiales del reservorio (p.ej. Foulliac, 1983 o Arnórsson, 2014).

El objetivo de este trabajo ha sido precisamente la comprobación del funcionamiento de diferentes técnicas geotermométricas en un sistema carbonatado – evaporítico con aguas ricas en  $\text{CO}_2$ ; para ello se han comparado los resultados obtenidos mediante dichas técnicas con los datos de temperatura de las aguas en el propio acuífero (puesto que se tomaron en un sondeo).

## Geología e Hidrogeología

La zona de estudio corresponde al acuífero de La Ermita del Saladillo que se localiza en el suroeste de la Península Ibérica, en la región de Murcia, en la localidad de Mazarrón (Fig. 1).

Geológicamente el acuífero se sitúa en la Zona Interna de la Cordillera Bética, en la cuenca terciaria de Gañuelas-Mazarrón (Fig. 1). El basamento de esta zona está constituido por materiales paleozoicos y triásicos de los Complejos Nevado-Filábride, Alpujarride y Maláguide (Cerón *et al.*, 2000). El relleno neógeno de la cuenca está constituido por conglomerados, margas, margocalizas, margas con yesos y areniscas. Durante el Mioceno estos materiales neógenos fueron



Fig.1.- Localización de la zona de estudio.

Fig. 1.- Location of the studied area.

atravesados por andesitas, dacitas y riocacitas (Barragán, 1997). Finalmente, en superficie, la mayor parte de la zona se encuentra cubierta por sedimentos cuaternarios.

El estudio de los sondeos realizados en el acuífero estudiado indican que éste se localiza en los mármoles del Complejo Nevado-Filábride, y que su recarga tiene lugar a través de las fracturas que afectan a estos materiales (Rodrigo-Naharro, 2014).

## Metodología

### Muestro y análisis

Los datos analíticos utilizados en este trabajo pertenecen a un muestreo realizado en 2009. Se tomó una muestra en cada uno de los sondeos para el análisis de aniones y otra para el de cationes en botellas previamente lavadas con HCl y aclaradas con agua destilada. El agua para el análisis de los cationes se filtró por mallas de  $0.1 \mu\text{m}$  y se acidificó con  $\text{HNO}_3$  ultrapuro.

La temperatura, el pH y la alcalinidad fueron determinados *in situ*.

Los cloruros se determinaron mediante valoración, los fluoruros con electrodo selectivo y los sulfatos mediante colorimetría. Los cationes se determinaron mediante ICP-AES. Los resultados analíticos se muestran en la tabla I.

### Geotermometría

Los geotermómetros químicos consisten en ecuaciones empíricas o experimentales, dependientes de la temperatura y basadas en equilibrios químicos heterogéneos que controlan algunos contenidos elementales de las aguas. (p.ej. D'Amore y Arnórsson, 2000). Los geotermómetros aplicados en este trabajo (catiónicos y de la sílice) se indican en la tabla II. De todos ellos, sólo el geotermómetro Ca-Mg, fue desarrollado específicamente para materiales carbonatados – evaporíticos.

También se ha utilizado el geotermómetro anhidrita – calcedonia, puesto que se ha comprobado que proporciona buenos resultados en sistemas carbonatado – evaporíticos (p. ej. Pastorelli *et al.*, 1999 o Levet *et al.*, 2002). Este geotermómetro es una forma simplificada de la modelización geotermométrica en la que se estudia cómo convergen, al variar la temperatura, los índices de saturación de un conjunto de mi-

	S1	R1
Temp. (°C)	46.2	45.7
pH	6.68	6.45
TDS (ppm)	10057	10092
$\text{HCO}_3^-$ (ppm)	1962	1947
Cl (ppm)	1170	1060
$\text{SO}_4$ (ppm)	3341	3155
Ca (ppm)	516	437
Mg (ppm)	246	209
Na (ppm)	2092	2200
K (ppm)	87	76
$\text{SiO}_2$ (ppm)	38	36
Li (ppm)	3	3

Tabla I.- Principales datos composicionales de las muestras de agua (S1: La Ermita del Saladillo; R1: El Alto del Reventón).

Table I.- Main compositional data of the water samples (S1: La Ermita del Saladillo; R1: El Alto del Reventón).

nerales que previsiblemente estarán en equilibrio en el reservorio (p.ej. Pang y Reed, 1998); en este caso, los minerales se restringen a anhidrita y calcedonia. La modelización se va a realizar con el código PHREEQC y la base de datos LLNL que se distribuye con él (Parkhurst y Appelo, 2013).

## Resultados

### Características de las aguas

Las aguas son de características hidrogeoquímicas similares en ambos sondeos: sulfatadas – cálcicas, salinas (TDS  $\approx$  10000 ppm), con temperaturas en torno a los 46 °C y pH ligeramente ácido, aproximadamente 6.5 (Tabla I).

La presión parcial de  $\text{CO}_2$  de estas aguas (calculada con PHREEQC) es elevada (log  $p\text{CO}_2$  en torno a  $-0.15$ ). A la temperatura de muestreo calcita y, en mayor medida, dolomita se encuentran claramente sobresaturadas (IS desde 0.6 a 1.4). Esto podría ser indicativo de un proceso de pérdida de  $\text{CO}_2$  de las aguas favorecido por los elevados valores de  $p\text{CO}_2$ . Cuarzo y calcedonia también están sobresaturados (0.4 y 0.1, respectivamente), mientras que anhidrita y yeso están subsaturados ( $-0.3$  y  $-0.2$ , respectivamente).

### Geotermometría

En la tabla II se recogen los resultados obtenidos con los distintos geotermómetros químicos aplicados. Estos resultados, aun-

que coincidentes en ambas muestras de agua, difieren bastante en función del geotermómetro considerado:

- El geotermómetro Ca-Mg y el SiO<sub>2</sub>-calcedonia, con los calibrados considerados, definen un rango de temperaturas entre 50 y 60 °C.
- Los geotermómetros SiO<sub>2</sub>-cuarzo, Na-Li y K-Mg, indican una temperatura próxima a los 90 °C.
- Los geotermómetros catiónicos Na-K y Na-K-Ca proporcionan temperaturas en torno a los 160 °C.

La figura 2 muestra los resultados obtenidos con el geotermómetro anhidrita – calcedonia. En las dos muestras los índices de saturación de ambas fases minerales convergen hacia el equilibrio a temperaturas próximas a los 60 °C.

## Discusión

La temperatura de las aguas en los sondeos surgentes durante el muestreo de 2009 fue de 46 °C mientras que la temperatura en el momento de la perforación de los sondeos fue algo mayor (51 °C en el sondeo de La Ermita del Saladillo y 55.5 °C en el de El Alto del Reventón; Arana y Rodríguez, 1999). Por ello, la temperatura que se tomará como referencia en la discusión siguiente será esta última, por considerarla más representativa de las condiciones en el reservorio.

Los geotermómetros catiónicos Na-K, K-Mg y Na-K-Ca proporcionan temperaturas mucho mayores a las medidas en los sondeos. Como se puede ver en la figura 3, la situación de ambas muestras en el clásico diagrama de Giggenbach (1988) indica que las aguas no han alcanzado el equilibrio con las fases minerales en las que estos geotermómetros se basan, por lo que las temperaturas proporcionadas por ellos están sobreestimadas. El hecho de que no se haya alcanzado el equilibrio puede ser debido a que esas fases no se encuentren en el reservorio o a que, aunque estén presentes, el desequilibrio está inducido por la incorporación de CO<sub>2</sub>.

Los geotermómetros Na-Li y SiO<sub>2</sub>-cuarzo también proporcionan temperaturas más elevadas que las medidas al realizar los sondeos. En el caso del geotermómetro Na-Li, la razón puede ser que su calibrado se realizó para aguas alojadas en materiales volcánicos y graníticos por lo que su aplicación en sistemas carbonatados – evaporíticos puede ser problemática.

Geotermómetro	Calibrado	S1	R1
SiO <sub>2</sub> -cuarzo	Truesdell (1976)	90	88
	Fournier (1977)	90	88
SiO <sub>2</sub> -calcedonia	Fournier (1977)	59	57
	Arnórsson <i>et al.</i> (1983)	61	59
Na-K	Giggenbach (1988)	171	160
	Fournier (1979)	152	140
K-Mg	Giggenbach (1988)	81	80
Na-K-Ca	Fournier y Truesdell (1973)	151	145
Na-Li	Fouillac y Michard (1981)	96	93
Ca-Mg	Chiodini <i>et al.</i> (1995)	52	52

Tabla II.- Temperatura (en °C) del agua en el reservorio calculada mediante distintos geotermómetros químicos y diferentes calibrados.

Table II.- Temperature (in °C) deduced for the water in the reservoir with different chemical geothermometers and their calibrates.

En cuanto a los resultados del geotermómetro SiO<sub>2</sub>-cuarzo, las elevadas temperaturas obtenidas en comparación con los valores calculados considerando la calcedonia, muy parecidos a los valores medidos en los sondeos, se puede interpretar como que es la calcedonia la fase que controla los contenidos de sílice disuelta en este sistema, como ocurre frecuentemente en sistemas geotermales de aguas ricas en CO<sub>2</sub> (p. ej. Arnórsson, 2014).

El geotermómetro Ca-Mg, a priori adecuado para sistemas carbonatados - evaporíticos, también sugiere una temperatura similar a la obtenida con el geotermómetro SiO<sub>2</sub>-calcedonia y a las medidas al realizar los sondeos.

Finalmente, la temperatura obtenida a partir del equilibrio anhidrita – calcedonia es, de nuevo, coincidente con la medida en los sondeos. Por tanto, esta técnica, que se había propuesto para sistemas termales en materiales carbonatados – evaporíticos sin CO<sub>2</sub>, también puede proporcionar buenos resultados cuando éstos son ricos en CO<sub>2</sub>, al igual que sucede con el geotermómetro Ca-Mg. El geotermómetro anhidrita – calcedonia presenta la ventaja de que los equilibrios de estas fases minerales no se ven afectados por la pérdida de CO<sub>2</sub> de las aguas (y sus efectos en el pH).

La mayoría de las fases involucradas en los geotermómetros que han proporcionado resultados coherentes tienen una rápida

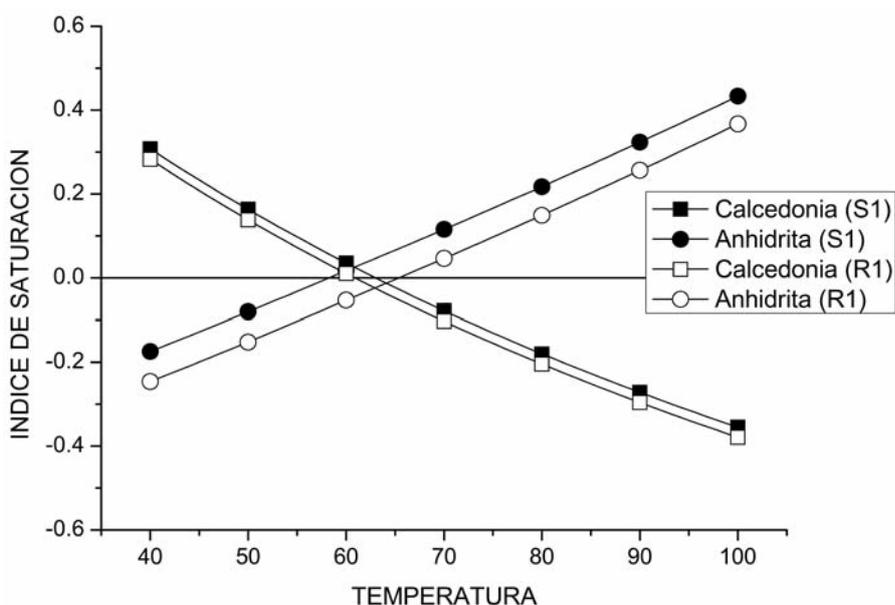


Fig. 2.- Evolución con la temperatura de los índices de saturación de calcedonia y anhidrita para las dos muestras de agua.

Fig. 2.- Evolution with temperature of the saturation indices of chalcedony and anhydrite in both water samples.

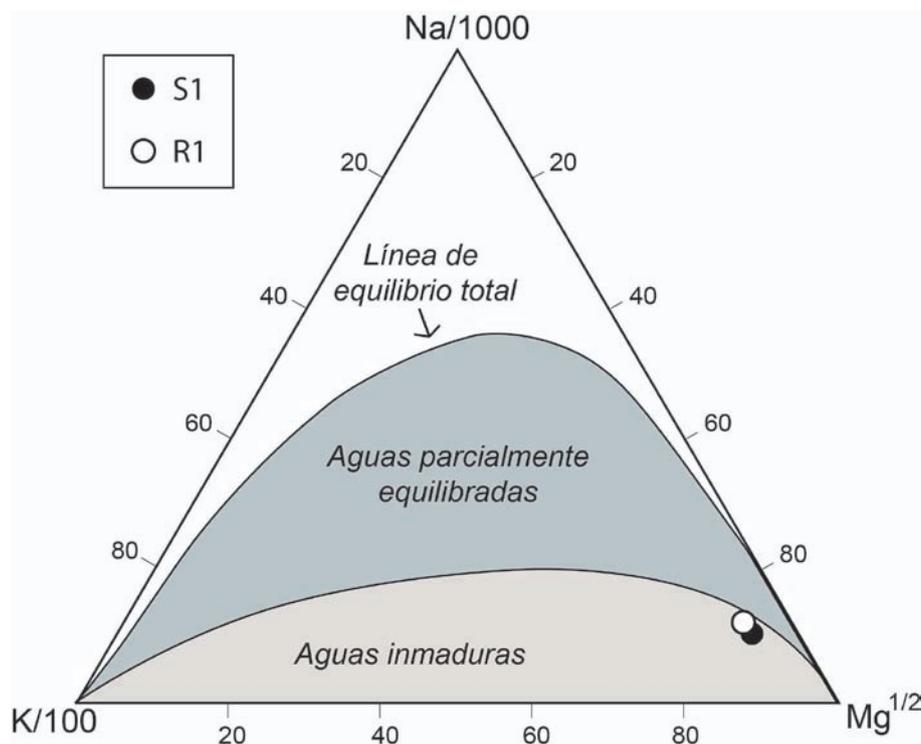


Fig. 3.- Diagrama de Giggenschbach (1988) en el que se observa que ambas muestras de agua se sitúan en el campo de las aguas inmaduras.

Fig. 3.- Giggenschbach diagram (1988) displaying the position of both samples in the immature waters field.

cinética de reacción, lo que permite que puedan compensar más fácilmente los desequilibrios inducidos por la incorporación de  $\text{CO}_2$  de origen profundo a las aguas.

## Conclusiones

En este trabajo se ha verificado el funcionamiento de diferentes técnicas geotermométricas en un sistema termal carbonatado – evaporítico, de baja temperatura y con aguas ricas en  $\text{CO}_2$ .

Los geotermómetros catiónicos clásicos han proporcionado temperaturas sobrestimadas ya que las aguas no han alcanzado el equilibrio con los minerales en los que éstos se basan.

Los geotermómetros  $\text{SiO}_2$ -calcedonia, Ca-Mg y anhidrita – calcedonia sugieren temperaturas similares a las medidas al realizar los sondeos. El geotermómetro  $\text{SiO}_2$ -calcedonia ya había proporcionado previamente resultados coherentes en sistemas carbonatados – evaporíticos con aguas ricas en  $\text{CO}_2$ . Los geotermómetros Ca-Mg y anhidrita – calcedonia, sin embargo, no habían sido usados previamente en sistemas ricos en  $\text{CO}_2$ . Estos resultados muestran que pueden ser unas técnicas geotermométricas adecuadas para este tipo de sistemas.

## Agradecimientos

Mónica Blasco disfruta de una ayuda de Formación del Profesorado Universitario (ref. FPU14/01523) del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte de España.

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por los proyectos PSE-120000-2007-6 y PSE-120000-2008-6 y forma parte de las actividades realizadas por el Grupo de Modelización Geoquímica, financiado por el Gobierno de Aragón (DGA).

Agradecemos las sugerencias realizadas por dos revisores anónimos.

## Referencias

- Arana, R. y Rodríguez, T. (1999). *Geología y Termalismo* 12, 121-126.
- Arnórsson, S. (2014). En: *Proceedings 5th African Rift geothermal Conference*, 1-9.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E. y Svavarsson, H. (1983). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 567-577.
- Barragán, G. (1997). En: *Recursos Naturales y Medio Ambiente en el Sudeste Peninsular* (L. García-Rosell y A. Navarro, Eds). Instituto de Estudios Almerienses, 205-223.
- Cerón, J.C. y Pulido-Bosch, A. (1996). *Geogaceta* 19, 127-129.

Cerón, J.C., Martín-Vallejo, M. y García-Rosell, L. (2000). *Hydrogeology Journal* 8, 209-217.

Chiodini, G., Frondini, F. y Marini, L. (1995). *Applied Geochemistry* 10, 337-346.

D'Amore F. y Arnórsson S. (2000). En: *Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use* (S. Arnórsson, Ed.), International Atomic Agency, Vienna, 152-199.

Fouillac, C. (1983). *Geothermics* 12, 149-160.

Fouillac, C. y Michard, G. (1981). *Geothermics* 10, 55-70.

Fournier, R.O. (1977). *Geothermics* 5, 41-50.

Fournier, R.O. (1979). *Geothermal Resources Council Transactions* 3, 221-224.

Fournier, R.O. y Truesdell, A.H. (1973). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 1255-1275.

Giggenschbach, W.F. (1988). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2749-2765.

Levet, S., Toutain, J.P., Munoz, M., Berger, G., Negrel, P., Jendrzewski, N., Agrinier, P. y Sortino, F. (2002). *Geofluids* 2, 25-40.

Maisonneuve, J. y Risler, J. (1979). *Bureau de recherches géologiques et minières, section III*, 2, 109-120.

Marini, L., Bonaria, V., Guidi, M., Hunziker, J.C., Ottonello, G. y Vetuschi, M. (2000). *Applied Geochemistry* 1, 917-935.

Pang, Z.H. y Reed, M. (1998). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1083-1091.

Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. (2013). En: *Techniques and Methods, book 6, chap. A43* (U.S. Geological Survey, Ed.). Denver, Colorado: U.S.G.S.

Pastorelli, S., Marini, L. y Hunziker, J.C. (1999). *Geothermics* 28, 75-93.

Pérez del Villar, L., Martínez, R., Vilanova, E., Grandia, F., Delgado, A. y Auqué, L. F. (2008). *Análogos Naturales e Industriales de Almacenamiento y Escape de  $\text{CO}_2$ : Implicaciones para su Almacenamiento Geológico Definitivo*. CIEMAT, Madrid, 97 p.

Prado-Pérez, A.J. y Pérez del Villar, L. (2011). *Chemical Geology* 289, 98-113.

Rodrigo-Naharro, J.A. (2014). *El análogo natural de almacenamiento y escape de  $\text{CO}_2$  de la Cuenca de Gañuelas-Mazarrón: implicaciones para el comportamiento y la seguridad de un almacenamiento de  $\text{CO}_2$  en estado supercrítico*. Tesis Doctoral, Univ. Politécnica de Madrid, 427 p.

Truesdell, A.H. (1976). En: *Proceedings of the Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources*, iii-xxix.