



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Caracterización geoquímica del sistema
hidrotermal de Luchon (Pirineo Central, Francia)

Autor

Jon Jiménez Beltrán

Directora

María José Gimeno Serrano

Facultad de Ciencias

2019

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de este trabajo ha sido posible gracias a la inestimable ayuda e implicación de María José y Luis, quienes antes incluso de haberse planteado los primeros esbozos de este trabajo, y durante su docencia (Javier y Juan Miguel A. también deben incluirse en este tramo), me transmitieron ya un especial interés por la Geoquímica, la Petrología y por la investigación científica en general, siempre desde una posición de empatía y cordialidad que sin duda fomentan el interés por todo lo anterior. Gracias también a Enrique, por su amabilidad y atención en el laboratorio.

Gracias a mis padres, a Raquel, Ana y Agustín por un apoyo constante.

Sin lugar a dudas merece un agradecimiento especial Agustín, por su contribución en tantos aspectos esenciales, entre otros por una contribución económica desinteresada en todo el trayecto, aún cuando ésta no era su responsabilidad.

Gracias a Diego, Óscar, Montse, Marta, Ana, Tamara y todos los que siempre han estado en los mejores momentos.

Gracias a Carmen Arranz, que ya desde su primera clase como mi profesora en el instituto me transmitió el interés por las ciencias naturales.

ÍNDICE

ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. METODOLOGÍA	2
2.1. MÉTODOS DE MUESTREO Y DE ANÁLISIS QUÍMICO	3
2.2. TÉCNICAS GEOTERMOMÉTRICAS	3
2.3. TRATAMIENTO DE DATOS Y MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA	4
3. CONTEXTO GEOLÓGICO	4
4. RESULTADOS	6
4.1. CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS GENERALES DEL SISTEMA.....	6
4.1.1. <i>Identificación y caracterización de procesos de mezcla</i>	6
4.1.2. <i>Valores de pH y temperatura</i>	8
4.2. CÁLCULOS DE ESPECIACIÓN – SOLUBILIDAD.....	12
4.2.1. <i>Resultados de los cálculos de especiación</i>	12
4.2.2. <i>Índice de saturación en calcita y presión parcial de CO₂</i>	13
4.3. MODELIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LOS PROCESOS SECUNDARIOS	15
4.3.1. <i>Simulación de la evolución del pH en procesos de mezcla</i>	15
4.3.2. <i>Simulación de la evolución del pH en procesos de enfriamiento conductivo</i>	15
4.3.3. <i>Simulación de la contaminación con CO₂ y mezcla</i>	16
4.4. COMPARACIÓN DE LAS SIMULACIONES CON EL SISTEMA NATURAL	17
4.5. CÁLCULOS GEOTERMOMÉTRICOS	19
5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	21
5.1. CONDICIONES Y PROCESOS SUPERFICIALES	21
5.2. CONDICIONES EN PROFUNDIDAD	22
6. CONCLUSIONES	23
7. BIBLIOGRAFÍA	24
ANEXO I: DATOS FISICOQUÍMICOS DE LAS SURGENCIAS DE LUCHON	
ANEXO II: RESULTADOS DE ESPECIACIÓN-SOLUBILIDAD	
ANEXO III: CALIBRADOS GEOTERMOMÉTRICOS	
ANEXO IV: MATRICES DE CORRELACIÓN	

ABSTRACT

Geothermal alkaline systems in granitic rocks have been widely investigated in the last decades as natural analogues of similar geological environments selected for nuclear radioactive waste disposal. Thereby, the understanding of these systems by their characterisation and by quantification of the main processes that control their hydrogeochemical evolution, is essential to be able to make long-term temporal predictions. The geochemical characterisation of one of these systems has been done here, in the Luchon geothermal system of alkaline thermal waters located in granitic materials on the central Pyrenees (France).

Some of the main processes that control the evolution of the hydrogeochemical characteristics of these thermal waters are very complex and unpredictable, so their study can not be developed only by a classical geochemical approach. In these cases, the use of geochemical modeling is very helpful, allowing to make a precise quantification of the way in which these processes control the hydrogeochemical characteristics of the thermal waters. Geochemical modeling has been applied here to characterise and quantify the main irreversible secondary processes that control the evolution of the Luchon thermal waters. These processes are represented by the mixture between deep thermal and cold superficial waters, conductive cooling and external inputs of biogenic or edaphic CO₂. Geothermometric techniques have also been applied to calculate the temperature in the deep reservoir.

The modeling results show that the secondary processes studied in this system can produce drastic changes in the physicochemical parameters of the thermal waters during their ascent. Specifically, these processes control the evolution of pH, temperature and concentration in non-reactive or conservative elements. This control in the near surface conditions justifies the high variability observed in the analytical values of these parameters in the different springs, despite the fact these thermal waters have a common origin in the reservoir in depth. The more alkaline thermal waters of the system are characterised by a high pH-buffering capacity during the mixing processes, so that the high pH values of the thermal end member are maintained even to mixing proportions of 50 % with cold surface waters. Additionally, the conductive cooling produces a linear increase in pH values with the decrease of temperature enhancing the alkaline character of the thermal waters during their ascent. On the other hand, the external input of CO₂ produces a decrease in pH.

Finally, from these modeling results and their comparison with the analytical data of the natural system, it has been determined that these processes do not only vary spatially between different springs, but also through time, among the different sampling years.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Los sistemas geotermales alcalinos emplazados en rocas graníticas, especialmente en la vertiente francesa del Pirineo, han sido ampliamente estudiados en el marco de las investigaciones de prospección geotérmica. Sin embargo, en las últimas décadas, las investigaciones sobre estos sistemas se han orientado hacia su estudio como análogos naturales de emplazamientos utilizados para el almacenamiento de residuos radiactivos (Auqué *et al.*, 1996a; Auqué *et al.*, 1996b). Este interés se ha plasmado en numerosas publicaciones relacionadas con estudios geoquímicos (composición, geotermometría, interacción agua-roca, modelización geoquímica, etc.) de los sistemas hidrotermales del Pirineo (ej. Auqué *et al.*, 1996a; Auqué *et al.*, 1996b, 1998; Asta *et al.*, 2010; Asta *et al.*, 2017).

Algunas de las características geoquímicas de los sistemas geotermales se pueden estudiar empleando cálculos geoquímicos clásicos sin necesidad de asistencia computacional (ej. geotermómetros clásicos, empleo de isótopos para determinar el área de recarga, etc.). Sin embargo, existen ciertos procesos irreversibles que controlan la evolución geoquímica de estos sistemas y que, debido a su variabilidad espacial y temporal, posible afección simultánea a los mismos parámetros fisicoquímicos y sobreimposición de interacciones agua – roca, entre otros aspectos, no resultan fáciles de predecir y tratar con metodologías clásicas (Asta *et al.*, 2010). Los procesos irreversibles más importantes son: la mezcla de aguas, la transferencia de CO₂ y el enfriamiento o calentamiento por conducción. Para el estudio cuantitativo de estos procesos tiene gran utilidad el empleo de la modelización geoquímica.

El sistema geotermal de Luchon, situado en la Zona Axial Pirenaica en la vertiente francesa del Pirineo Central, se incluye en la tipología de sistemas hidrotermales alcalinos emplazados en rocas graníticas, definida por Michard y Roekens (1983). Sobre este sistema se han realizado numerosos estudios hidrológicos, geotérmicos y geoquímicos (ej. Criaud y Vuataz, 1984; Iundt *et al.*, 1991; Alaux-Negrel *et al.*, 1993). Sin embargo, la utilización de la modelización geoquímica se ha restringido a la realización de cálculos termodinámicos para estudios de geotermometría (ej. Auqué *et al.* 1996b; Auqué *et al.*, 1998). Por otra parte, la notable variabilidad de temperaturas de surgencia, concentraciones elementales y valores de pH en las surgencias del sistema geotermal de Luchon, a pesar de provenir el agua del mismo reservorio profundo, ha sido interpretada y descrita cualitativamente por autores previos (ej. Bosch *et al.*, 1981; Criaud y Vuataz, 1984), como resultado de la actuación de procesos secundarios irreversibles como mezcla y enfriamiento conductivo.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, el principal objetivo de este trabajo es la caracterización geoquímica cuantitativa de este sistema mediante la modelización geoquímica de los procesos secundarios que controlan la evolución de las aguas. Como objetivo adicional se incluye la aplicación de técnicas geotermométricas para estimar la temperatura, entre otros parámetros, en el reservorio profundo. El estudio realizado pretende contribuir a la mejora en la comprensión de los sistemas geotermales alcalinos emplazados en rocas graníticas. La importancia de esta comprensión radica en el interés de estos sistemas en cuanto a prospección geotérmica, almacenamiento de residuos radiactivos, y otras implicaciones prácticas como la actuación ante procesos de contaminación (Asta *et al.*, 2010).

2. METODOLOGÍA

La metodología de trabajo seguida es la clásica en el estudio de sistemas hidrogeoquímicos de interacción agua-roca. El primer paso ha sido la revisión bibliográfica sobre la geología de la zona de estudio y la hidrogeología y geoquímica de sus aguas termales. A partir de este estudio bibliográfico se han seleccionado varios muestreos llevados a cabo por otros autores y que han servido de base para el trabajo de modelización realizado en este estudio. Los datos utilizados pertenecen a los trabajos de Alaux-Negrel *et al.*, (1993), Criaud y Vuataz (1984) con datos de 1983 y 1984, e Iundt *et al.* (1991). De aquí en adelante en el texto se hará referencia a estos datos por la fecha de la publicación de sus estudios. La siguiente etapa ha sido la realización de un nuevo muestreo de aguas termales y de aguas superficiales. La selección de datos de otros autores y la realización de un nuevo muestreo son esenciales para los objetivos del trabajo ya que son las base de los cálculos y simulaciones llevados a cabo.

A continuación se ha desarrollado la fase de tratamiento y modelización de los datos. La modelización se ha realizado con el software de modelización geoquímica PHREEQC (Parkhurst y

Appelo, 2013), desarrollado para cálculos de especiación, pautas de reacción, balance de masas y transporte reactivo unidimensional. Con toda la información recopilada y tratada, se han planteado la discusión y las conclusiones finales. A continuación se describen brevemente los procedimientos seguidos en las etapas de campo, laboratorio y gabinete.

2.1. Métodos de muestreo y de análisis químico

Los procedimientos de muestreo y análisis de los datos tomados de los autores previos se pueden encontrar en los artículos originales indicados previamente. Los datos químicos de las surgencias seleccionadas se han compilado en la Tabla A.I del Anexo I. A continuación se describe la metodología de muestreo y análisis que se ha seguido durante el muestreo realizado en 2019.

Se han tomado 2 muestras en surgencias termales del balneario de Luchon y 3 muestras de aguas superficiales frías en el entorno del establecimiento termal. Se han medido *in situ* la temperatura, el pH y la conductividad de las aguas en el momento del muestreo. De cada surgencia muestreada se han tomado 2 botellas de polietileno, una de 0.5 l para el análisis de aniones y otra de 50 ml para el análisis de cationes. El agua para análisis de cationes ha sido ultrafiltrada con filtros MILLIPORE de 0.45 μm y acidificada con HNO_3 ultrapuro hasta pH inferior a 2, para evitar precipitados. Se ha medido el pH del agua empleando un pH-metro con corrección automática de la temperatura, modelo ORION 250A, calibrado entre pH 7 y 10. La conductividad se ha medido con un conductímetro con corrección automática de la temperatura, modelo Jenwey 470. La temperatura se ha medido con una sonda conectada al pH-metro, que tiene función de termómetro. Los errores aproximados en la medida del pH, conductividad y temperatura son de ± 0.05 unidades de pH, $\pm 0.3\%$, y $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

La alcalinidad se ha determinado mediante valoración volumétrica a pH = 4.5, mediante H_2SO_4 0.02 N. El análisis de F^- y Cl^- se ha realizado mediante electrodos selectivos, modelos ORION 9409BN y ORION 9417BN, respectivamente. El SO_4^{2-} se ha determinado mediante turbidimetría en un espectrofotómetro de absorción molecular, modelo Thermo UV-10. Los elementos Ca, Mg, Na, K, Si y Li se han determinado mediante Espectrometría de Emisión Atómica en Plasma ICP. El Al se ha determinado mediante Ionización en Plasma de Acoplamiento Inductivo – Espectrometría de Masas. Mediante el código PHREEQC, se han calculado los porcentajes de error de las muestras utilizadas en este estudio y en todos los casos es inferior al 10 %, e inferior al 5 % en la mayoría de las muestras (ver Tabla A.II del Anexo II).

2.2. Técnicas geotermométricas

Para determinar la temperatura en el reservorio profundo del que proceden las aguas termales del sistema de Luchon se han empleado tanto geotermómetros clásicos como cálculos termodinámicos. Los geotermómetros y calibrados utilizados aparecen indicados en la Tabla A.III del Anexo III. Se han seleccionado estos geotermómetros debido a que han dado buenos resultados y se consideran los más fiables en estudios sobre sistemas geotermales similares (ej. Auque *et al.*, 1996b; Fournier y Truesdell, 1973).

Los cálculos termodinámicos se han realizado con el código PHREEQC, empleando la base de datos termodinámicos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001). El método empleado para los cálculos termodinámicos ha consistido en la simulación del incremento de temperatura de las soluciones termales para evaluar la evolución del índice de saturación de aquellas fases minerales que se asume estarán en equilibrio en el reservorio (calcita, cuarzo, calcedonia, albita, feldespato potásico, prehnita, caolinita, zoisita y laumontita), como indican Auqué *et al.* (1998). Con esta

simulación se determina la temperatura para la cual la mayoría de estas fases alcanza el equilibrio, que es representativa de la temperatura en el reservorio profundo asumiendo el equilibrio en el mismo de las fases consideradas. Para realizar estos cálculos se han incorporado a PHREEQC los datos termodinámicos propuestos por Michard (1983) para estas fases ya que se utilizan frecuentemente en el estudio de sistemas geotermales similares (Auqué *et al.*, 1996b).

2.3. Tratamiento de datos y modelización geoquímica

El tratamiento de datos se ha realizado mediante la representación gráfica de la relación entre diferentes parámetros fisicoquímicos de las muestras, con el objetivo de identificar y caracterizar los procesos que controlan dichos parámetros en el sistema. Mediante el uso de diagramas ión-ión se ha estudiado la correlación entre la concentración de elementos conservativos en solución para identificar y caracterizar procesos de mezcla. Los elementos conservativos son aquellos que presentan muy baja o despreciable reactividad en solución y que, por lo tanto, solo varían por mezcla de aguas con distintas concentraciones en estos elementos. El elemento conservativo seleccionado como trazador ha sido el sodio por presentar un elevado índice de correlación (ver Tabla A.IV del Anexo IV) con el resto de elementos conservativos (Si, F y Li) indicados por autores previos (ej. Asta *et al.*, 2017) y por haber sido empleado como trazador en estudios previos sobre sistemas similares (ej. Criaud y Vuataz, 1984; Asta *et al.*, 2010; Asta *et al.*, 2017).

Otros diagramas binarios utilizados han sido los que relacionan los parámetros pH, Na y temperatura. Estas relaciones se han empleado para identificar y caracterizar otros procesos secundarios como el enfriamiento del agua por conducción y la transferencia de CO₂.

Se han realizado cálculos de especiación – solubilidad mediante el código PHREEQC utilizando la base de datos WATEQ4F. Estos cálculos permiten determinar las características termodinámicas de las aguas estudiadas a partir de los datos analíticos de las mismas, así como la especiación y los índices de saturación de determinadas especies y fases de interés. También se ha usado este programa para realizar la modelización geoquímica de pautas de reacción. Estas simulaciones incluyen procesos de mezcla, enfriamiento conductivo y transferencia de CO₂. Por último, se han comparado los resultados de las simulaciones con los datos existentes del sistema natural (datos analíticos de las muestras), para evaluar el grado de coherencia entre las observaciones e interpretaciones realizadas en ambos casos.

3. CONTEXTO GEOLÓGICO

Las surgencias de aguas termales de Bagnères de Luchon se localizan en la parte central de la Zona Axial Pirenaica. El área de estudio corresponde a la Hoja 148 (Vielha) de la Serie MAGNA 1:50.000 (Cartografía geológica del IGME; García-Sansegundo *et al.*, 2013) y se sitúa entre los macizos de Lys (al SW de Luchon) y la Maladeta (al SE), el Domo del Garona (al NNE) y el Sinclinal del Valle de Aran (al E). Bagnères de Luchon se localiza en el cierre periclinal occidental del Domo de Bossots (Bosch *et al.*, 1981), el cual se encuentra al SSW del Domo del Garona.

En el entorno de Bagnères de Luchon afloran fundamentalmente materiales del Cámbrico, Ordovícico, y, en menor proporción, Silúrico. Estos materiales fueron afectados por metamorfismo regional orogénico durante la Orogenia Varisca, con desarrollo de grados metamórficos variables, alcanzando la zona de la cordierita-sillimanita (García-Sansegundo *et al.*, 2013). De este modo, las rocas metamórficas del Cámbrico, Ordovícico y Silúrico en la zona de estudio están representadas

por esquistos con biotita y esquistos con estauroilita, andalucita y cordierita. En menor proporción, aparecen cuarcitas, pizarras, micaesquistos bandeados y mármoles. Además de las rocas metamórficas, son frecuentes los afloramientos de rocas ígneas plutónicas tardivariscas, asociadas al Domo de Bossost, que está constituido por leucogranitos (granitos, monzogranitos y sienogranitos) y pegmatitas (Vera, 2004). Las pegmatitas presentan morfología de “sills”, que se disponen subverticales y subparalelos a la foliación tectónica principal (García-Sansegundo *et al.*, 2013). Durante su emplazamiento, estas rocas plutónicas atraviesan los pliegues asociados a la cuarta fase de la deformación varisca, que afecta a los materiales del Cámbrico, Ordovícico y Silúrico en el área del Domo de Bossost (Zwart y De Sitter, 1979).

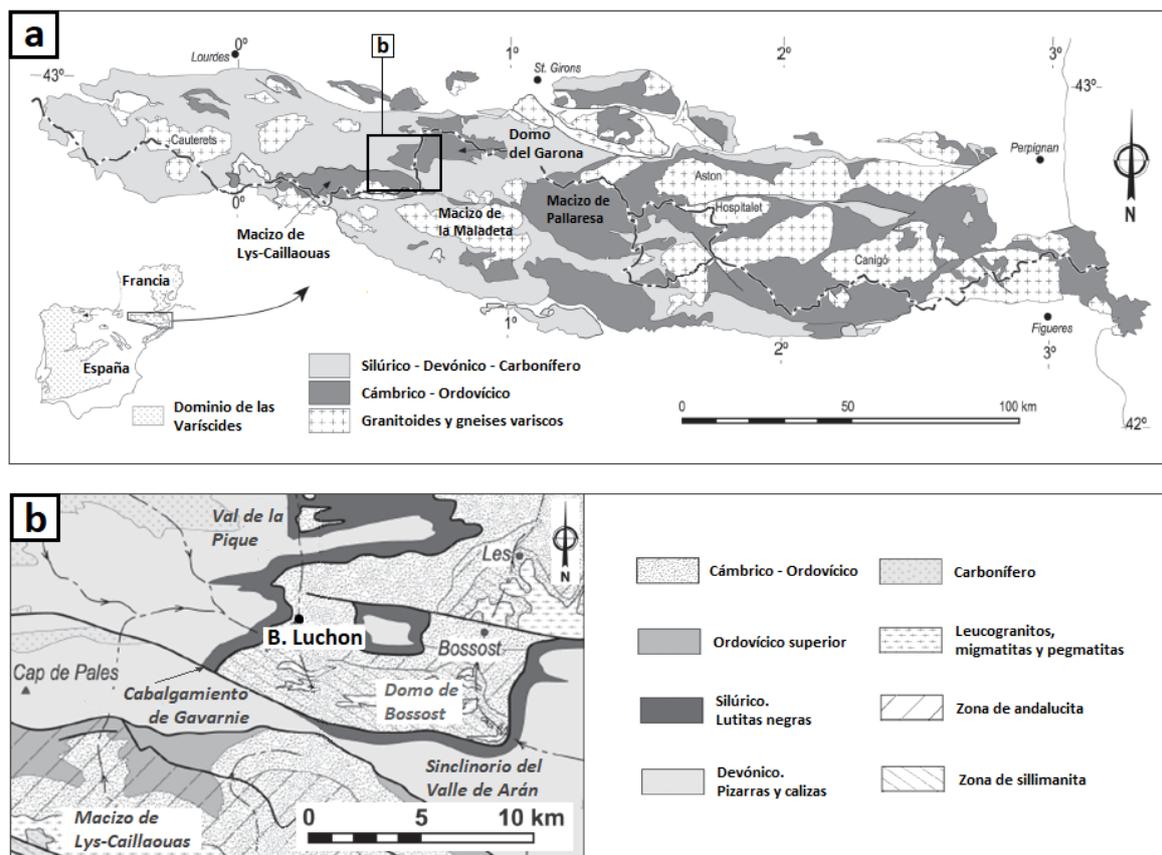


Figura 1. Contexto geológico del sistema hidrotermal de Bagneres de Luchon. a: Esquema geológico de la Zona Axial Pirenaica, con indicación de la situación del área de estudio. b: Esquema geológico de mayor detalle de la zona de estudio indicada en la Figura 1a, con indicación de la localización de Bagneres de Luchon. Abreviaturas: B. Luchon: Bagneres de Luchon. Modificado de Clariana *et al.*, (2009).

La zona de estudio se caracteriza estructuralmente por un dominio de fracturas de origen varisco, de orientación O-E y ONO-ESE. Destaca la presencia de cabalgamientos variscos y alpinos, también con orientación O-E y ONO-ESE, así como un nivel de despegue de gran escala, que da lugar a la elevación del Domo de Bossots durante la compresión alpina (García-Sansegundo *et al.*, 2013). La deformación también está representada por una familia de pliegues variscos de orientación O-E a NO-SE y vergencia general Norte. Esta familia de pliegues se halla en interferencia con otras dos familias de pliegues más laxos posteriores, una con orientación O-E y otra con orientación NNO-SSE, ambas también de origen varisco (Clariana *et al.*, 2009).

El sistema hidrotermal de Luchon se desarrolla en las rocas graníticas tardivariscas asociadas al Domo de Bossots (Auqué *et al.* 1998). Las surgencias termales de este sistema se desarrollan por ascenso de las aguas termales a través de los diques pegmatíticos verticales a subverticales y su

fracturación asociada (fallas y diaclasado). Estos diques están encajados en la serie sedimentaria y metamórfica del Cámbrico – Ordovícico (Bosch *et al.*, 1981), a favor de la fracturación. Los diques pegmatíticos muestran orientaciones dominantes O-E y ONO-ESE, coincidente con las principales fracturas de origen varisco.

4. RESULTADOS

4.1. Características geoquímicas generales del sistema

Observando los análisis químicos (ver Tabla A.I del Anexo I) de los muestreos de los autores anteriormente citados y del muestreo de 2019, se observa que las aguas del sistema hidrotermal de Luchon se caracterizan por unas temperaturas de surgencia comprendidas entre 10 y 74 °C, una baja mineralización, unos valores de pH comprendidos entre 6.97 y 9.48, la presencia de sodio como catión dominante (0.065 – 4.37 mmol/L), la ausencia de un anión dominante, un carácter sulfuroso y muy bajas concentraciones de Mg ($5.5 \cdot 10^{-4}$ - 0.305 mmol/L). Estas características geoquímicas generales permiten incluir las aguas del sistema hidrotermal de Luchon en la tipología denominada “aguas termales alcalinas emplazadas en materiales graníticos” (Michard y Roekens, 1983).

La composición química de las aguas estudiadas se caracteriza por un dominio de Na, K, Ca, Cl y F, además de la sílice. Se observa que, en general, las surgencias con mayores temperaturas muestran mayores concentraciones de todos estos elementos, que además presentan un comportamiento conservativo en el sistema (ver explicación en el apartado siguiente).

4.1.1. Identificación y caracterización de procesos de mezcla

Las Figuras 2a y 2b muestran las concentraciones de los elementos seleccionados representadas en diagramas ión-ión con respecto al Na que, como se ha indicado en el apartado 2.3, es el elemento seleccionado como trazador de la evolución del sistema. Esta selección se ha basado en cuatro criterios: 1) el sodio presenta índices de correlación próximos a 1 (el valor 1 representa la máxima correlación) con el resto de elementos conservativos (ver Anexo IV); 2) sus valores extremos de concentración coinciden con los máximos y mínimos de temperatura en casi todos los muestreos (el muestreo de 1991 supone una excepción); 3) junto con el cloro, el sodio es el único elemento conservativo que se ha analizado en todos los muestreos, lo cual permite considerar todos los análisis disponibles para el tratamiento de los datos; 4) el sodio ya se ha empleado frecuentemente por diversos autores (ej. Asta *et al.*, 2012; Asta *et al.*, 2017) como elemento conservativo trazador de los procesos de mezcla, lo cual puede facilitar la comparación del sistema geotermal estudiado con otros sistemas en futuras investigaciones.

Lo primero que se observa es la notable correlación lineal (R^2 próximo a 1) entre los valores de concentración de estos elementos. Además, es destacable el hecho de que las mayores concentraciones corresponden a las surgencias con mayores temperaturas, mientras que las menores concentraciones corresponden a las aguas más frías. Esta relación, junto con la elevada correlación lineal observada, sugieren la existencia de un proceso de mezcla entre aguas termales y aguas frías superficiales en el sistema geotermal de Luchon.

En los diagramas ión-ión realizados para los muestreos de 1984 (Figuras 2c y 2d) y 1991 (Figuras 2e y 2f), se muestra la línea teórica de mezcla entre dos surgencias en cada muestreo cuyo agua es más representativa de un polo termal y un polo frío. En estos diagramas se observa también que el resto de las surgencias se sitúan aproximadamente sobre la línea teórica de mezcla entre ambos polos. Los diagramas ión-ión de los datos de 1984 y 1991 son los únicos que se han realizado

individualmente para diferentes años, ya que son los que tienen suficientes muestras como para hacer un análisis representativo de la correlación entre la concentración de los elementos conservativos.

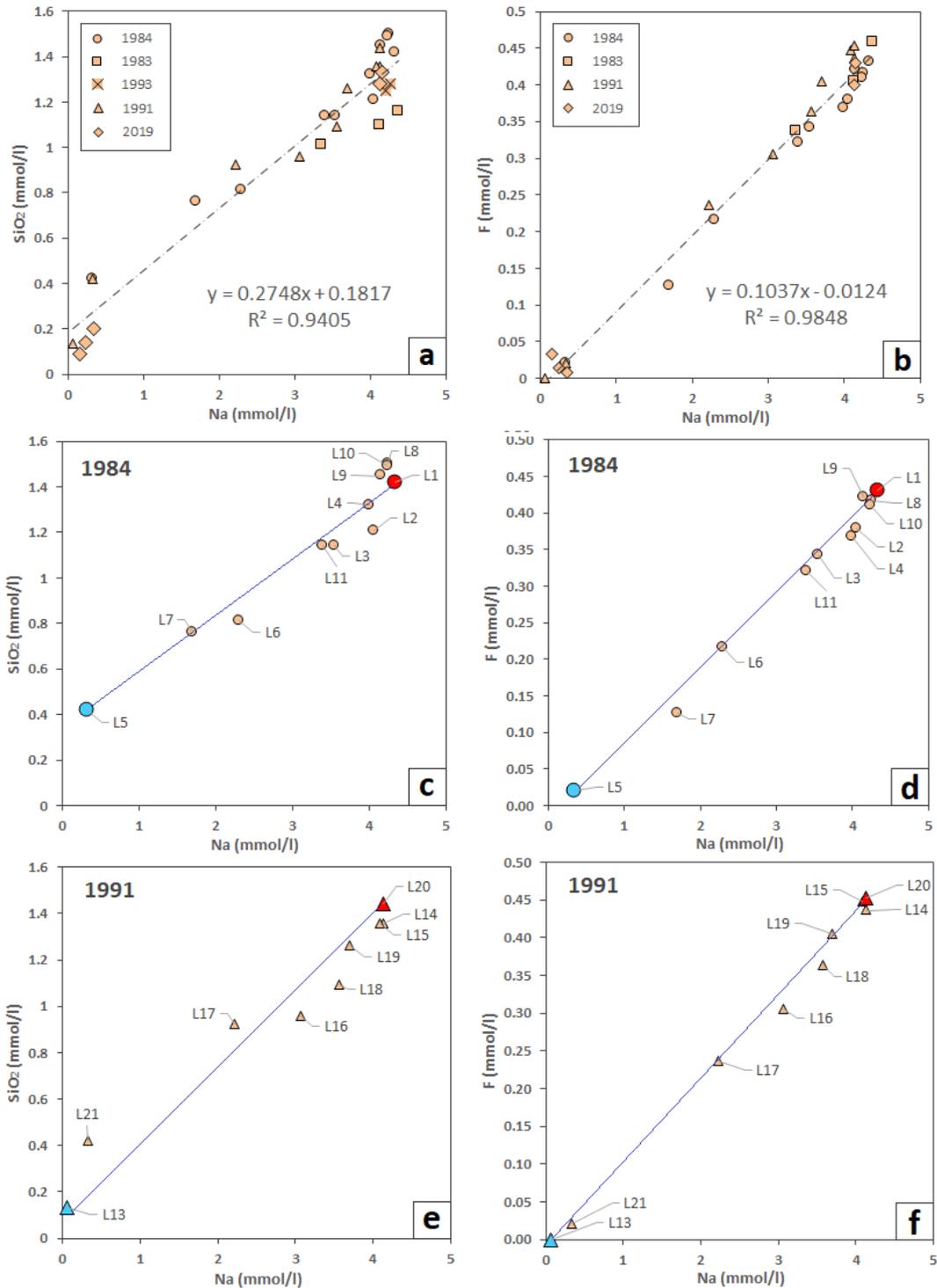


Figura 2. Correlación entre la concentración del principal elemento conservativo, Na, y otros dos elementos conservativos, SiO₂ (Figuras a, c y e) y F (Figuras b, d y f). En las Figuras a y b se representan todas las muestras y se indica con línea discontinua la recta obtenida mediante ajuste por mínimos cuadrados (se indica también la ecuación de esta recta y el valor de R²). En las Figuras c, d, e y f se representa la correlación entre los elementos conservativos únicamente para los años de muestreo 1984 (Figuras c y d) y 1991 (Figuras e y f), en los que se indica con línea continua la pauta teórica de mezcla entre las surgencias representativas del polo termal (en rojo) y el polo frío (en azul) de cada muestreo.

Resulta preciso indicar que a pesar de que en las Figuras 2c y 2d se representa la muestra L5 (Ferrugineuse) como polo frío del muestreo de 1984 por su concentración mínima de Na, esta muestra no será considerada como polo frío en las siguientes etapas de análisis de los datos y modelización. Esta desestimación se debe a que la muestra L5 ha sufrido un calentamiento conductivo debido a un equilibrio térmico, favorecido por su bajo caudal al atravesar rocas calentadas por otras aguas termales a mayor temperatura en condiciones superficiales, según indican Criaud y Vuataz (1984).

Otro aspecto relevante es que, considerando el conjunto de las aguas de todos los muestreos, se observa que la mayor parte de las muestras se sitúan próximas al polo termal. De este modo, se puede afirmar que la mayoría de las surgencias corresponden a aguas termales o con elevada proporción del polo termal en la mezcla, y que presentan las mayores concentraciones de los elementos conservativos. Por el contrario, tan solo una pequeña proporción de las muestras consideradas corresponden a aguas frías superficiales o con elevada proporción del polo frío en la mezcla.

Teniendo en cuenta todo lo comentado previamente, se ha seleccionado la muestra L22 (F1) como óptima representante del polo termal en el sistema, y L13 (Lapade) como representante del polo frío.

4.1.2. Valores de pH y temperatura

Una vez se ha identificado y caracterizado el proceso de mezcla mediante los diagramas ión-ión, la caracterización de las aguas del sistema geotermal proseguirá con la evaluación del comportamiento de la temperatura y el pH de las aguas. Ambos parámetros presentan una elevada variabilidad en el sistema estudiado y son fundamentales para la caracterización de las aguas y para la comprensión de los procesos geoquímicos responsables de dichas características.

Relación temperatura - Na

En la Figura 3 se muestra la representación de las concentraciones de Na frente a la variación de temperatura. Para analizar esta relación, se define el parámetro de enfriamiento de cada muestra, dado por la diferencia entre la temperatura del polo termal (T_0) y la temperatura de la propia muestra (T). En esta representación, debido a que el sodio y la temperatura varían linealmente con la mezcla, las aguas que solo se han visto afectadas por mezcla deberían ajustarse a una pauta lineal correspondiente a la pauta teórica de mezcla (ver Figura 3). Si apareciesen muestras con valor de enfriamiento mayor o menor respecto al que les correspondería en la pauta de mezcla por su concentración de sodio, supondría que han actuado procesos de enfriamiento o calentamiento adicionales al proceso de enfriamiento por mezcla pura.

A pesar de que se ha seleccionado la muestra L22 (Forage 1) como óptima representante del polo termal por su máxima concentración en Na, en ésta y otras representaciones gráficas posteriores en las que se considera el parámetro de enfriamiento se ha empleado como temperatura inicial la correspondiente a la muestra L20. Esta selección se debe a que la muestra L20, aunque no tiene un valor máximo de concentración de Na, presenta la máxima temperatura de los datos disponibles (74 °C), con lo cual es necesario considerarla como temperatura inicial en el enfriamiento para que puedan representarse gráficamente todas las muestras. La muestra L1 presenta una concentración de sodio y una temperatura muy similares a la muestra L22 (en la Figura 3 se sitúan muy próximas), con lo que también es una muestra representativa del polo termal.

Teniendo en cuenta esto, en la Figura 3 se ha representado también una posible pauta de mezcla con L20 (F8) como polo termal. Posteriormente se contrastará, mediante modelización de los

procesos de mezcla y enfriamiento conductivo, cuál de los posibles polos termales considerados es el que resulta en una mayor coherencia entre las simulaciones y el sistema natural, para cada muestreo, o bien para el conjunto de los muestreos.

En la Figura 3, se pueden identificar varias tendencias. Considerando el polo termal L22, se observa un conjunto de muestras (ej. L1, L26, L14, L2 y otras) cuyas concentraciones de sodio presentan una marcada correlación lineal negativa con los valores de enfriamiento, situándose sobre una recta teórica que une el polo termal y el polo frío. Por lo tanto, el enfriamiento de este grupo de muestras puede atribuirse al proceso puro de mezcla de aguas. Otro conjunto de muestras (ej. L8, L9, L10, L28 y otras) presenta un enfriamiento considerablemente superior al que sería esperable según su concentración de sodio si solo hubiesen sido afectadas por el proceso de mezcla (quedan a la derecha de la pauta teórica de mezcla). Esta tendencia sugiere la existencia de un proceso de enfriamiento conductivo adicional superpuesto al proceso de mezcla y que alcanza valores de hasta 47 °C (muestra L29) respecto al enfriamiento que correspondería por mezcla pura. Cabe destacar que algunas muestras correspondientes a la misma surgencia (ej. L28 y L29; Tabla AI, Anexo I) han sufrido enfriamientos conductivos diferentes en función del año de muestreo.

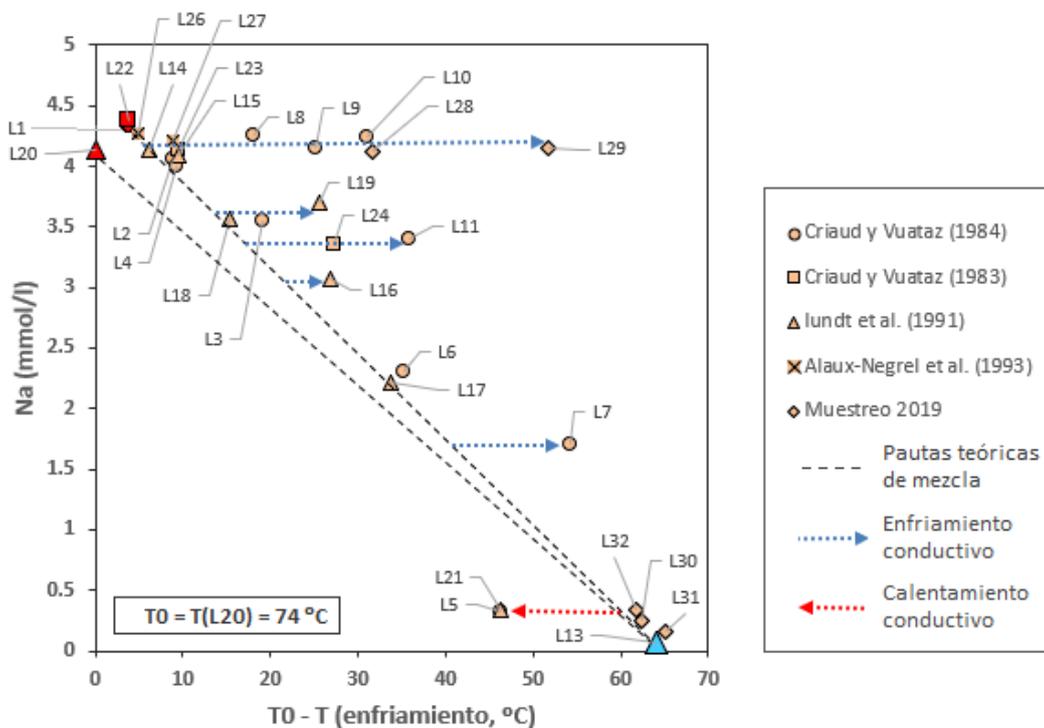


Figura 3. Valores de concentración de Na frente al enfriamiento en todas las muestras estudiadas. Se indican en rojo el polo termal (L22) y en azul el polo frío (L13). Las líneas negras discontinuas representan la pauta teórica de mezcla entre dos posibles casos de polos termales (explicación en el texto). Las muestras cuya temperatura supuestamente solo han evolucionado por mezcla se ajustan a la línea que representa la pauta teórica de mezcla, mientras que las surgencias que quedan a la derecha de esta línea han sufrido un enfriamiento adicional al que les correspondería si solo hubiesen evolucionado por mezcla. Este enfriamiento adicional se indica con flechas discontinuas azules y ha sido interpretado como enfriamiento conductivo. De forma inversa, también se representa el calentamiento conductivo.

Finalmente, se observan dos muestras (L5 y L21) con tendencia opuesta a la descrita para el enfriamiento conductivo, es decir, que presentan valores de enfriamiento inferiores al que sería esperable si estas muestras solo hubiesen sufrido mezcla. Estas muestras, corresponden a la misma surgencia, Ferrugineuse, muestreada en 1984 (L5) y 1991 (L21). Esta observación confirma lo ya

indicado por otros autores (Criaud y Vuataz., 1984) sobre que esta surgencia ha sufrido un proceso de calentamiento conductivo por equilibrio térmico con las rocas calientes. Este calentamiento, descrito anteriormente de un modo cualitativo, en la Figura 6 puede cuantificarse en un valor de 13 °C menos de enfriamiento que el valor esperable por mezcla (60 °C).

Relación pH – Na

En la representación del pH frente a la concentración de sodio (Figura 4) se observa que las muestras se ajustan a una tendencia no lineal de descenso del pH con el descenso de la concentración de sodio. Esta tendencia está caracterizada por un lento decrecimiento del pH para concentraciones elevadas de sodio, que se mantiene aproximadamente hasta que se alcanzan valores inferiores a 1 mmol/l, lo que corresponde a surgencias más próximas al polo frío que al polo termal (ver Figura 3). Este comportamiento indica la presencia de un efecto tampón en las soluciones termales que permite que se mantengan los valores de pH elevados sin verse afectados por los cambios sufridos en el resto de las características de las aguas.

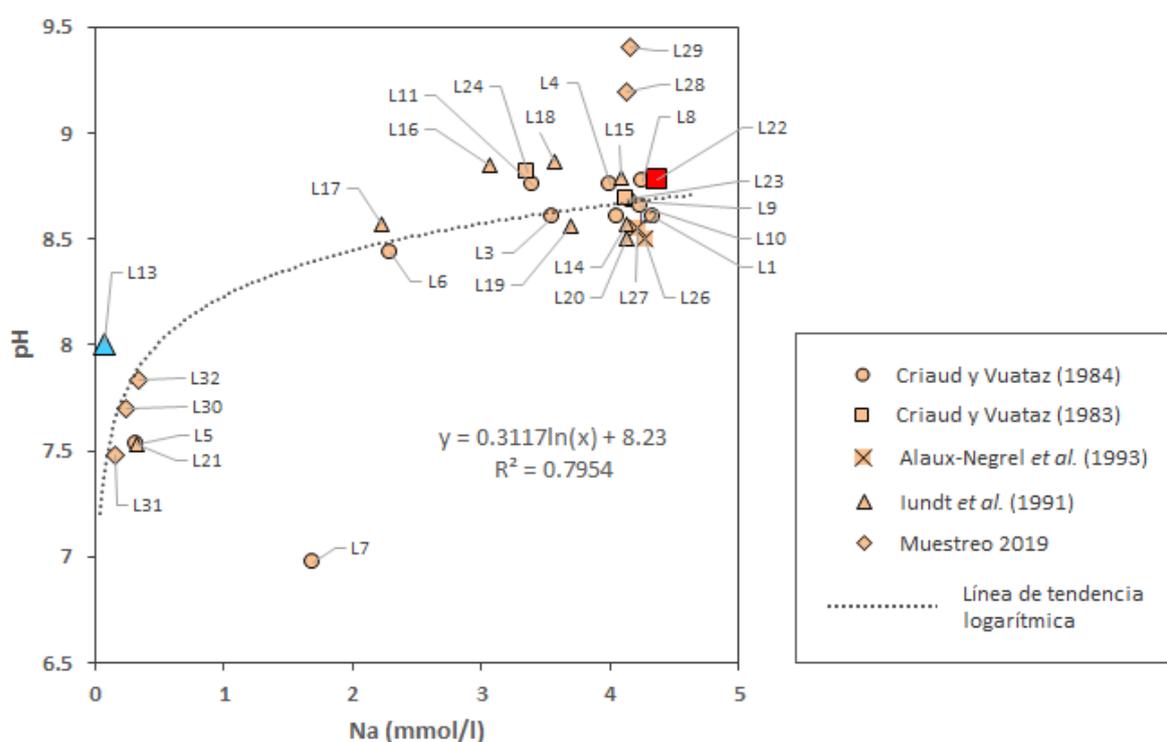


Figura 4. Valores de pH frente a la concentración de Na en todas las muestras estudiadas. Se representa el ajuste de las muestras a una línea de tendencia logarítmica (con indicación de la ecuación y el valor de R^2), sin considerar las muestras L7, L28 y L29 (justificación en el texto). Se indica en rojo el polo termal y en azul el polo frío. Por comparación de la Figura 4 y la Figura 5 se ha interpretado que la línea de tendencia logarítmica probablemente es representativa de la pauta de mezcla (esta interpretación también se explica en el texto), con un efecto de tamponamiento del pH.

Otra observación relevante es que hay tres muestras (L7, L28 y L29) que presentan valores de pH muy anómalos respecto a la distribución del resto de muestras. La muestra L7 presenta un pH anormalmente bajo que podría estar relacionado con procesos de contaminación del agua con CO_2 . Las muestras L28 y L29, del muestreo de 2019, representan aguas que han sido artificialmente canalizadas a través de un extenso sistema de tuberías, por lo que sus características pueden haber sufrido una evolución no representativa de los procesos naturales del sistema. El resto de las muestras se ajustan a una línea de tendencia logarítmica, calculada mediante ajuste por mínimos cuadrados. Se puede deducir que debido a que las muestras que más se ajustan a esta línea de

tendencia son también las que más se aproximan a la pauta teórica de mezcla en la representación de Na frente a enfriamiento (ver Figura 3), es probable que esta línea de tendencia calculada represente la pauta de evolución del pH por mezcla. Sin embargo, dado que el pH no tiene un comportamiento lineal, esto solo puede confirmarse mediante la simulación teórica de un proceso de mezcla y la evaluación de su evolución durante la misma.

Otra observación de interés es que al representar la línea de tendencia calculada se observa que la muestra L13, seleccionada como polo frío, presenta un valor de pH (pH = 8) anormalmente elevado con respecto a los valores del resto de surgencias con bajas temperaturas. Esta anomalía podría deberse a un proceso de pérdida de CO₂ por despresurización en condiciones de surgencia (por ejemplo, de un agua que antes de alcanzar condiciones superficiales tuviese una elevada presión parcial de CO₂), lo cual daría lugar a un incremento del pH. La anomalía descrita implica además que la muestra L13 podría no ser realmente representativa del polo frío como habíamos asumido previamente. Esta hipótesis, junto con la relativa al pH anómalo de la muestra L7, será posteriormente contrastada mediante modelización.

Relación pH – Temperatura

Los valores de pH frente a enfriamiento representados en la Figura 5, describen tres tendencias diferenciadas: 1) un aumento del pH con el enfriamiento; 2) un descenso del pH con el enfriamiento; y 3) una tercera tendencia en la que el pH se mantiene aproximadamente invariante con el enfriamiento. Por comparación con la Figura 3 se puede ver que la tendencia de aumento del pH parece ir asociada al enfriamiento conductivo. Esto se ve claramente en el caso de las muestras L28 y L29, entre otras, que son las más representativas de esta tendencia en la Figura 5 y que son las que han sufrido un mayor enfriamiento conductivo observable en la Figura 3. Esta interpretación caracteriza el enfriamiento conductivo como un proceso capaz de modificar, y concretamente incrementar el pH, lo cual puede no resultar evidente *a priori*.

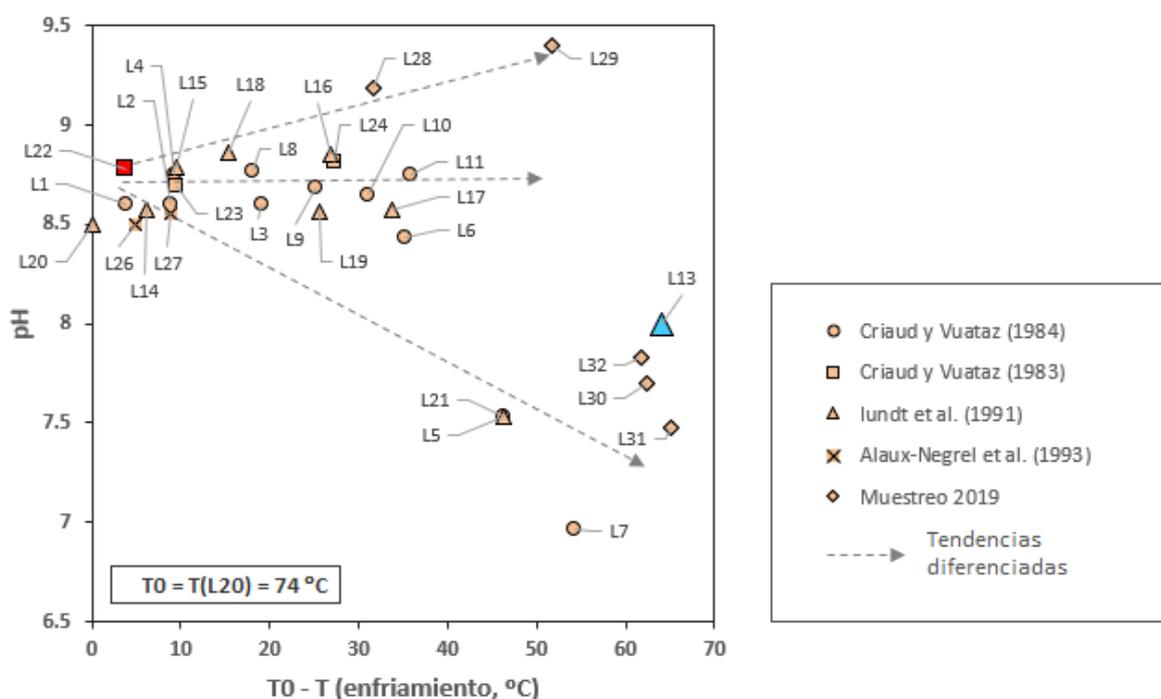


Figura 5. Valores de pH frente al enfriamiento de todas las muestras. Se representa el polo termal en rojo (L22) y el polo frío en azul (L13). También se indican 3 tendencias de evolución del pH con el enfriamiento: (1) incremento del pH, (2) mantenimiento del pH a valores aproximadamente constantes, y (3) descenso del pH. La interpretación de estas tendencias se explica en el texto.

Las tendencias de constancia y de descenso del pH con el enfriamiento, por comparación con la pauta de variación del pH en la Figura 4 (interpretada como posible pauta de mezcla), parecen aproximarse también a una pauta de mantenimiento del pH y posterior descenso al disminuir la temperatura, con lo cual también sería factible que representen la pauta de mezcla en la Figura 5.

Otro aspecto destacable en la Figura 5 es que las muestras L1 (Forage 1, del muestreo de 1984) y L22 (Forage 1, del muestreo 1983), que han sido previamente consideradas como posibles polos termales, presentan valores diferentes de pH, a pesar de que su temperatura y su concentración de sodio son prácticamente idénticas (ver Figura 3). Esta diferencia sugiere de nuevo la actuación de algún proceso secundario que modifique el pH pero que no afecte ni a la concentración de sodio ni a la temperatura. Como ya se ha sugerido para otras surgencias, un posible proceso sería el de transferencia de CO₂. También en este caso se recurrirá a los resultados de modelización para contrastar esta hipótesis.

4.2. Cálculos de especiación – solubilidad

Mediante el código PHREEQC, se han realizado los cálculos de especiación - solubilidad de las aguas termales de Luchon. Se presentan a continuación los resultados referentes a las especies en solución y las fases minerales que aportan información relevante para los objetivos del trabajo, bien por su abundancia en las aguas analizadas, su relación con otros parámetros fundamentales del sistema (especialmente el pH) o su utilidad para la caracterización de posibles procesos secundarios como la transferencia de CO₂.

4.2.1. Resultados de los cálculos de especiación

Los cálculos de los estados de especiación realizados con PHREEQC para todas las muestras indican que los elementos mayoritarios (Na, K, Ca, Cl, y F) se encuentran fundamentalmente como iones libres en solución. Es preciso indicar, respecto al anterior resultado, que los valores numéricos de concentración obtenidos para las diferentes especies en las que puede encontrarse cada elemento no se han mostrado en este estudio debido al gran volumen de información que suponen y a que no constituyen un resultado especialmente relevante para las cuestiones tratadas.

Uno de los resultados más relevantes de estos cálculos es el que se obtiene para las especies relacionadas con los pares ácido base del sistema de la sílice ($H_4SiO_4^0/H_3SiO_4^-$) y las del sistema carbonatado (HCO_3^-/CO_3^{2-}).

Respecto a las especies del sistema de la sílice, en los resultados de especiación (Tabla A.II, Anexo II) se observa que la mayor parte de la sílice se encuentra fundamentalmente como $H_4SiO_4^0$ en solución aunque en las muestras con pH elevado, aproximadamente superior a 8, se observa que las concentraciones de $H_3SiO_4^-$ no son despreciables llegando a constituir aproximadamente el 30 % de la sílice total disuelta en las muestras más alcalinas, como es el caso de L28 y L29. Los resultados de especiación del sistema carbonatado indican que la especie del carbono que domina en solución es HCO_3^- , siendo despreciable la concentración de CO_3^{2-} . En el Anexo II únicamente se muestran, por su abundancia, los resultados de especiación de las especies del carbono HCO_3^- y CO_3^{2-} .

Las elevadas concentraciones de $H_3SiO_4^-$ debidas a los altos valores de pH de las aguas, implican que el par ácido-base $H_4SiO_4^0/H_3SiO_4^-$ presenta una actividad elevada en solución que proporciona a las aguas termales una importante capacidad de tamponamiento del pH, mucho más

importante que la que aporta el par $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. En apartados posteriores se comprobará si este potencial de tamponamiento, indicado en apartados anteriores, se verifica mediante las simulaciones.

4.2.2. Índice de saturación en calcita y presión parcial de CO_2

Las reacciones de disolución y precipitación de calcita pueden controlar notablemente el pH de las soluciones hidrotermales debido a una rápida cinética de reacción que persiste incluso a bajas temperaturas (Asta *et al.*, 2010). Por ello, se ha evaluado la relación entre el índice de saturación de las aguas en calcita (calculado con PHREEQC) y el pH de las diferentes muestras. Esta relación se ha representado en la Figura 6.

Se observa una tendencia de rápido aumento del IS para valores de pH próximos a 7 que se atenúa gradualmente al aumentar el pH. La mayoría de las surgencias están en equilibrio o próximas al equilibrio con respecto a la calcita (dentro del intervalo de incertidumbre de ± 0.3 unidades de IS, ej. Nordstrom y Ball, 1989) a partir de valores de pH superiores a 8; aproximadamente, aunque también hay algunas aguas ligeramente subsaturadas o sobresaturadas para esos mismos valores de pH. Un caso destacable es el correspondiente a la muestra L7 (Francois 1), que presenta una importante subsaturación en calcita asociada al valor más bajo de pH de las muestras consideradas (pH neutro).

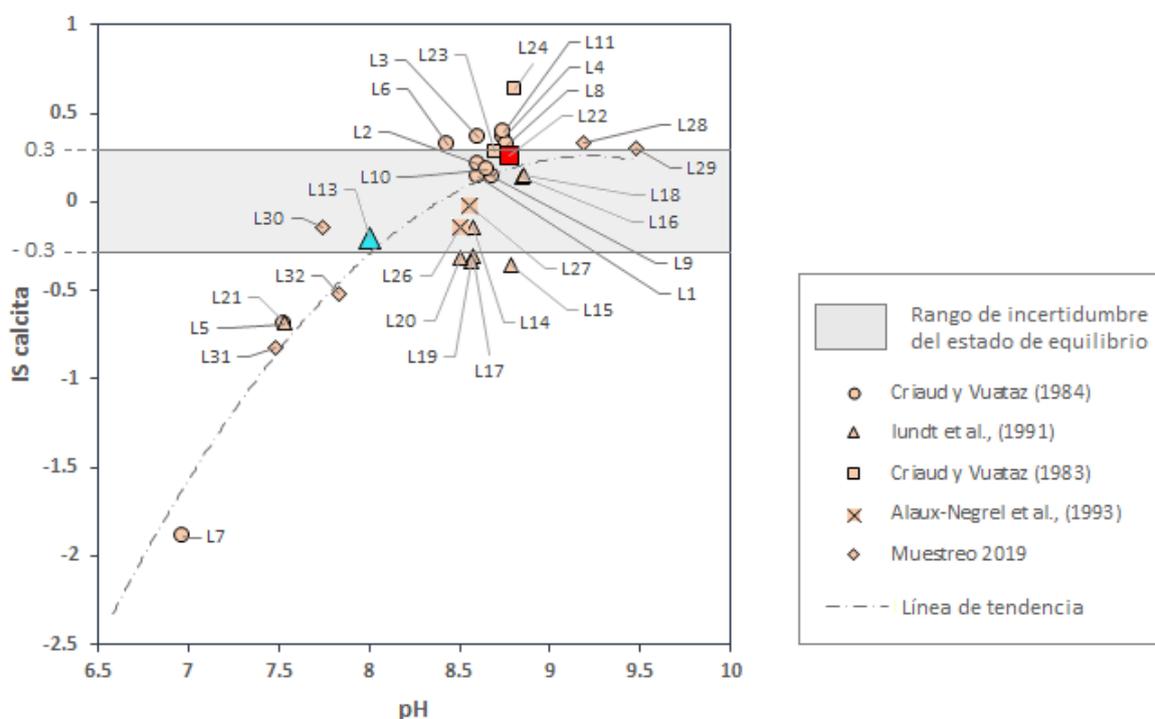


Figura 6. Variación del índice de saturación (IS) en calcita (calculado mediante PHREEQC) con el pH de todas las muestras. Se representa la línea de tendencia determinada mediante ajuste por mínimos cuadrados. La banda sombreada en gris representa el rango de incertidumbre asociado al índice de saturación (Nordstrom y Ball, 1989). Se representa el polo termal (L22) en rojo y el polo frío (L13) en azul.

En el caso de las muestras con los mayores valores de IS (ligeramente sobresaturadas) como L24, L11, L8, L28, L29 y L4, la precipitación de calcita probablemente está inhibida por cuestiones cinéticas, ya que, como algunos autores sugieren (ej. Jacobson y Usdowski, 1975; Malusa *et al.*, 2003), en muchos sistemas naturales de baja temperatura son necesarios estados de sobresaturación superiores a 0.6 o incluso 1, para que la precipitación de calcita resulte efectiva.

El hecho de que la mayor parte de las surgencias estén próximas al equilibrio con calcita sugiere que este equilibrio se mantiene durante el ascenso del agua desde condiciones profundas en el reservorio. Esto es debido al rápido ascenso de las aguas, lo cual probablemente dificulta que se produzcan cambios notables en los estados de equilibrio durante el ascenso (salvo un posible reequilibrio con caolinita; Auqué *et al.*, 1998) De este modo, la subsaturación o sobresaturación observada en algunas aguas con respecto a la calcita podría atribuirse a la actuación de procesos secundarios (mezcla, enfriamiento conductivo o transferencia de CO_2), lo cual se contrastará mediante la modelización.

Con respecto a la presión parcial de CO_2 (el otro parámetro fundamental del sistema carbonatado, calculado también con PHREEQC), la Figura 7 muestra su evolución con respecto al pH y la esperable correlación inversa entre ellos. También se observa que la mayor parte de las muestras están en desequilibrio con la atmósfera ($\log p\text{CO}_2 = -3.5$). Las muestras con valores de presión de CO_2 superiores al valor atmosférico son susceptibles a la pérdida de CO_2 en condiciones superficiales (contacto con la atmósfera), mientras que aquellas con valores inferiores al atmosférico son susceptibles a la ganancia o contaminación con CO_2 .

En relación con estos resultados, si recordamos lo expuesto en el apartado 4.1.2 sobre el pH, la muestra L22 presentaba un valor de pH mayor que la muestra L1 y los valores de presión parcial de CO_2 obtenidos ($\log p\text{CO}_2 = -3.51$ y -3.38 respectivamente) serían coherentes con un proceso de contaminación (o entrada) de CO_2 . Estos procesos de contaminación pueden afectar de forma diferencial a las aguas de diferentes surgencias, y pueden estar relacionados con procesos edáficos o biológicos (ej. Asta *et al.*, 2010; Asta *et al.*, 2017).

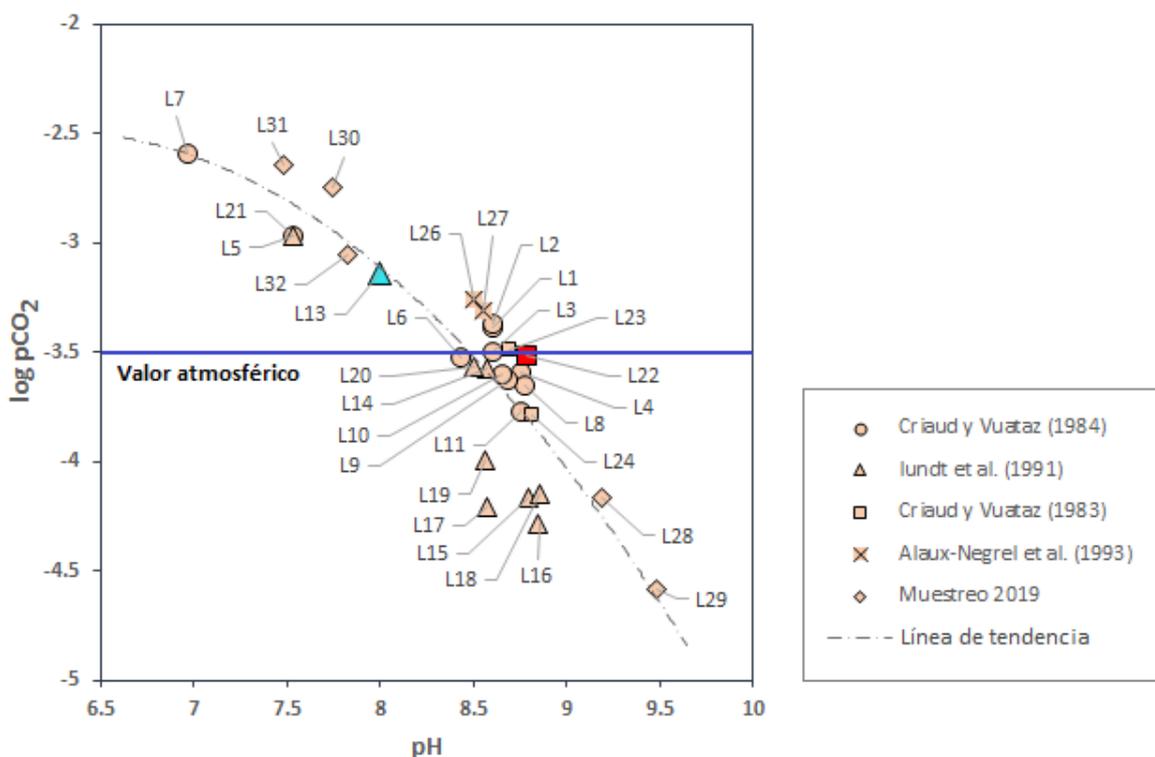


Figura 7. Representación de la presión parcial de CO_2 (calculada mediante PHREEQ-C) frente al pH de todas las muestras. Se indica la línea de tendencia determinada mediante ajuste por mínimos cuadrados. La línea azul horizontal representa el valor atmosférico de presión parcial de CO_2 ($\log p\text{CO}_2 = -3.5$).

El otro caso de interés tiene que ver con la muestra L7, cuyo valor de pH es anormalmente bajo y tiene una presión parcial de CO₂ de $\log p\text{CO}_2 = -2.59$, muy superior al valor atmosférico (línea azul en la Figura 7), y que puede deberse a un proceso de contaminación con CO₂.

También en esta figura puede verse que la muestra L13, seleccionada como polo frío pero con un valor de pH ($\text{pH} = 8$) anormalmente elevado con respecto al resto de las aguas frías del sistema, muestra un valor de $\log p\text{CO}_2 = -3.13$. Este valor es ligeramente superior al valor atmosférico y podría ser coherente con el hecho de que el agua estuviese perdiendo CO₂ por un proceso de despresurización en superficie. Este comportamiento habrá que tenerlo en cuenta a la hora de evaluar si la muestra L13 se considera o no realmente representativa del polo frío. Todas estas interpretaciones serán contrastadas mediante modelización geoquímica y comparación de sus resultados con el sistema natural.

4.3. Modelización geoquímica de los procesos secundarios

A partir de los resultados anteriores se ha deducido y caracterizado la probable existencia de un proceso de mezcla y de procesos de enfriamiento conductivo y contaminación con CO₂ sobreimpuestos al primero. Para contrastar las interpretaciones de los resultados anteriores desde un enfoque cuantitativo, se han simulado estos procesos de forma teórica mediante el código PHREEQC y la base de datos termodinámicos WATEQ4F. Las simulaciones de mezcla y enfriamiento conductivo se realizan en condiciones de sistema cerrado, mientras que la simulación de contaminación con CO₂, por el contrario, implica que el sistema se considera abierto, ya que hay transferencia de masa (se añade CO₂ al sistema). Resulta preciso indicar que para la representación de los resultados de las simulaciones, se han relacionado los parámetros pH y temperatura, ya que se ha determinado previamente que éstos parámetros son sensibles a los procesos secundarios estudiados.

4.3.1. Simulación de la evolución del pH en procesos de mezcla

Para desarrollar la simulación del proceso de mezcla, se considera la muestra L22 como polo termal y la muestra L13 como polo frío. La simulación se realiza en 10 pasos, en cada uno de los cuales, el código PHREEQC calcula el pH (entre otros parámetros no mostrados) resultante de la mezcla de las soluciones en para diferentes proporciones del polo termal respecto al polo frío, desde 1 hasta 0, en intervalos de 0.1.

La representación gráfica de las pautas de evolución del pH obtenidas en las simulaciones de mezcla (líneas negras en la Figura 8) muestran un comportamiento no lineal de este parámetro. Se observa un ligero decrecimiento con tamponamiento del pH para proporciones con dominio del polo termal en proporción de hasta aproximadamente 0.5, mientras que a menor proporción del polo termal el pH muestra un brusco descenso hasta alcanzar el valor del polo frío.

4.3.2. Simulación de la evolución del pH en procesos de enfriamiento conductivo

Se ha simulado el enfriamiento conductivo de la muestra L22 (polo termal). La simulación se ha desarrollado en 12 pasos, enfriándose la solución desde los 70.1 ° C hasta los 10 ° C, que es la temperatura del polo frío representado por L13. En cada paso de enfriamiento, el código calcula los parámetros físico - químicos de la solución enfriada. A partir de estos cálculos, posteriormente se ha representado la variación del pH frente al enfriamiento (línea azul punteada que parte de L22 en la Figura 8) para caracterizar el proceso de enfriamiento conductivo.

Se observa que el pH muestra un incremento lineal con el enfriamiento conductivo, lo cual se debe a la variación lineal (en valores logarítmicos) de las constantes de equilibrio de los pares ácido – base activos en solución al variar la temperatura (Michard y Fouillac, 1980). El valor obtenido de tasa de variación del pH con el enfriamiento es de 0.0135 unidades de pH por grado °C de enfriamiento de L22 (Forage 1). Este enfriamiento se ha simulado también a partir de soluciones iniciales con distintas proporciones de mezcla entre L22 y L13.

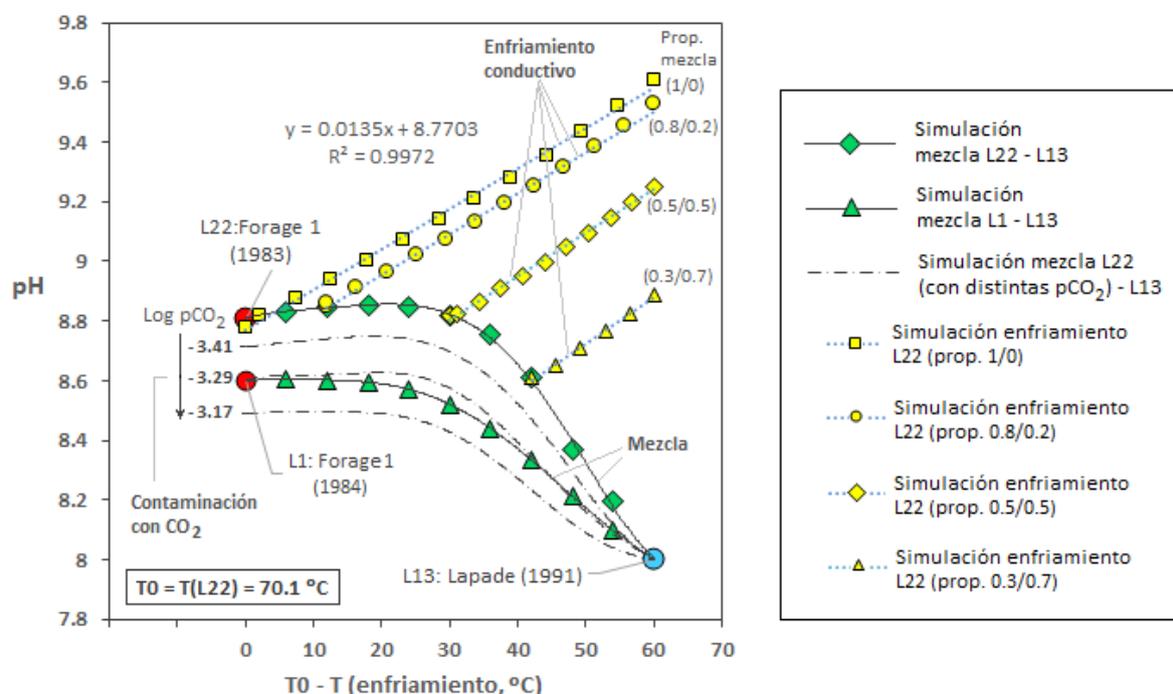


Figura 8. Resultados de las simulaciones realizadas con PHREEQC (mezcla, enfriamiento conductivo y contaminación con CO_2). Se han representado con línea negra continua las pautas de mezcla entre los polos termales L22 y L1 y el polo frío L13. De este modo, se compara la pauta de mezcla con L13 de la muestra real L1 y de la muestra teórica L22 contaminada con CO_2 , (línea discontinua que parte de una presión parcial de CO_2 de $10^{-3.29}$) y se observa que son aproximadamente coincidentes (interpretación en el texto). También se representa la pauta de enfriamiento conductivo de soluciones con distintas proporciones (1, 0.8, 0.5 y 0.3) de polo termal resultantes de la simulación de mezcla entre L22 y L13. Se representan los polos termales en rojo y el polo frío en azul.

4.3.3. Simulación de la contaminación con CO_2 y mezcla

Las últimas simulaciones realizadas corresponden a la contaminación con CO_2 y se llevan a cabo mediante la adición de cantidades variables de este gas al polo termal L22, y simulando el proceso de reacción del sistema ante esta transferencia de masa. Esta simulación se ha realizado en 10 pasos, en cada uno de los cuales se han obtenido por selección los valores de pH resultantes de la reacción. De este modo, se ha obtenido un rango continuo de valores de soluciones que representan al polo L22 contaminado con CO_2 con distinto grado de intensidad, y resultando en soluciones con menor pH cuanto mayor es el valor de presión parcial de este gas (ver Figura 8). Mediante esta simulación se ha conseguido reproducir las características de L1, previamente interpretado como contaminado por CO_2 . Se ha simulado también la mezcla entre la solución resultante (en la misma posición que L1 en la Figura 8) y el polo frío L13. El resultado es una pauta de mezcla muy similar a la obtenida para la realizada entre las muestras reales L22-L13, lo cual justifica que es factible un proceso de evolución por mezcla con el polo frío L13 a partir de un polo termal que primero ha sufrido contaminación con CO_2 .

4.4. Comparación de las simulaciones con el sistema natural

Mediante las simulaciones desarrolladas en los apartados anteriores, se ha caracterizado la evolución teórica de las soluciones termales en los procesos de mezcla, enfriamiento conductivo y contaminación con CO₂.

En primer lugar, es preciso indicar que para las simulaciones de mezcla realizadas a efectos de comparación con el sistema natural se han considerado como polos termales las tres muestras indicadas previamente como posibles mejores representantes del polo termal (L22, L20 y L1). Por otra parte, se han considerado dos posibles soluciones representantes del polo frío, la muestra L13 y una solución teórica resultante del ajuste de L13 a la línea de tendencia logarítmica de variación del pH frente a la concentración en sodio de las muestras (sin considerar 3 muestras muy anómalas, como se ha explicado en el apartado 4.1.2). Este ajuste se ha considerado debido al elevado valor de pH de L13 en comparación con el resto de las aguas frías del sistema estudiado (ver apartado 4.1.2.). De este modo, el ajuste se ha realizado a partir de la concentración de sodio en L13, introduciendo este valor en la expresión (Ecuación 1) de la línea de tendencia logarítmica (ver Figura 4):

$$\text{pH} = 0.3117 \cdot \ln(\text{Na}) + 8.23 \quad (\text{Ec. 1})$$

donde Na representa la concentración de sodio expresada en mmol/l. Mediante la Ecuación 1 se obtiene el siguiente valor de pH ajustado o “neutralizado” para L13:

$$\text{pH}_{\text{L13_ajustado}} = 0.3117 \cdot \ln(0.065) + 8.23 = 7.38$$

Esta solución teórica obtenida mediante el ajuste indicado, no se puede considerar en primera instancia como una solución representativa del polo frío, sino que se considera en las simulaciones que se realizan a continuación con la finalidad de abarcar un rango de pautas de mezcla simuladas que abarque tanto el pH típico de las aguas superficiales como el pH real y anómalo de L13. De este modo, mediante la comparación de las simulaciones con las muestras reales (y con la muestra teórica “neutralizada”) se discutirá si esta solución teórica puede efectivamente actuar como polo frío en el sistema natural, o si es la muestra L13, a pesar de su pH anómalo, la que mejor representa al polo frío.

A continuación, para evaluar el grado de ajuste de las simulaciones a las tendencias de los datos reales, se han representado en varios gráficos (Figura 9) de pH frente al enfriamiento, las pautas de evolución obtenidas en las simulaciones junto con los datos analíticos las diferentes muestras. Se seleccionan estos parámetros como ejes de los gráficos porque ambos en conjunto son sensibles a los procesos de mezcla, enfriamiento conductivo y contaminación con CO₂. En la Figura 9a se muestran todas las simulaciones realizadas y todas las muestras consideradas. Para poder realizar la comparación en todo el rango de variabilidad de las muestras, se han llevado a cabo simulaciones adicionales a las indicadas en el apartado anterior (Figura 8) considerando, por ejemplo, las mezclas entre los tres posibles polos termales (L22, L1 y L20) y los dos posibles polos fríos (L13 y la solución teórica de L13 neutralizada), el enfriamiento conductivo desde varios polos termales y la simulación de contaminación con CO₂.

Para valorar cuál o cuáles de las diferentes combinaciones de pautas de mezcla, enfriamiento conductivo y transferencia de CO₂ de las simulaciones, se ajustan mejor a los valores medidos en las muestras, desde un planteamiento que permita evaluar la variabilidad temporal de estos procesos, se han considerado 2 escenarios posibles de enfriamiento conductivo, como se explica a continuación. Recordando lo que se indicó en el apartado 4.1.2 se habían considerado dos posibles situaciones de enfriamiento conductivo (ver Figura 3): 1) el enfriamiento conductivo que se produciría si las muestras L22 y L20 (que presentan la misma temperatura y concentración en sodio) actuasen como

polo termal en el sistema natural, y 2) el enfriamiento conductivo en el caso de que la muestra L20 actuase como polo termal. Por ello, para valorar cuál de los dos escenarios es más probable por la coherencia entre simulaciones y datos analíticos, se han representado individualmente, en las Figuras 9b y 9c, las surgencias afectadas por enfriamiento conductivo en el primer supuesto y en el segundo. Las surgencias afectadas por enfriamiento conductivo en cada supuesto se han representado con color azul oscuro.

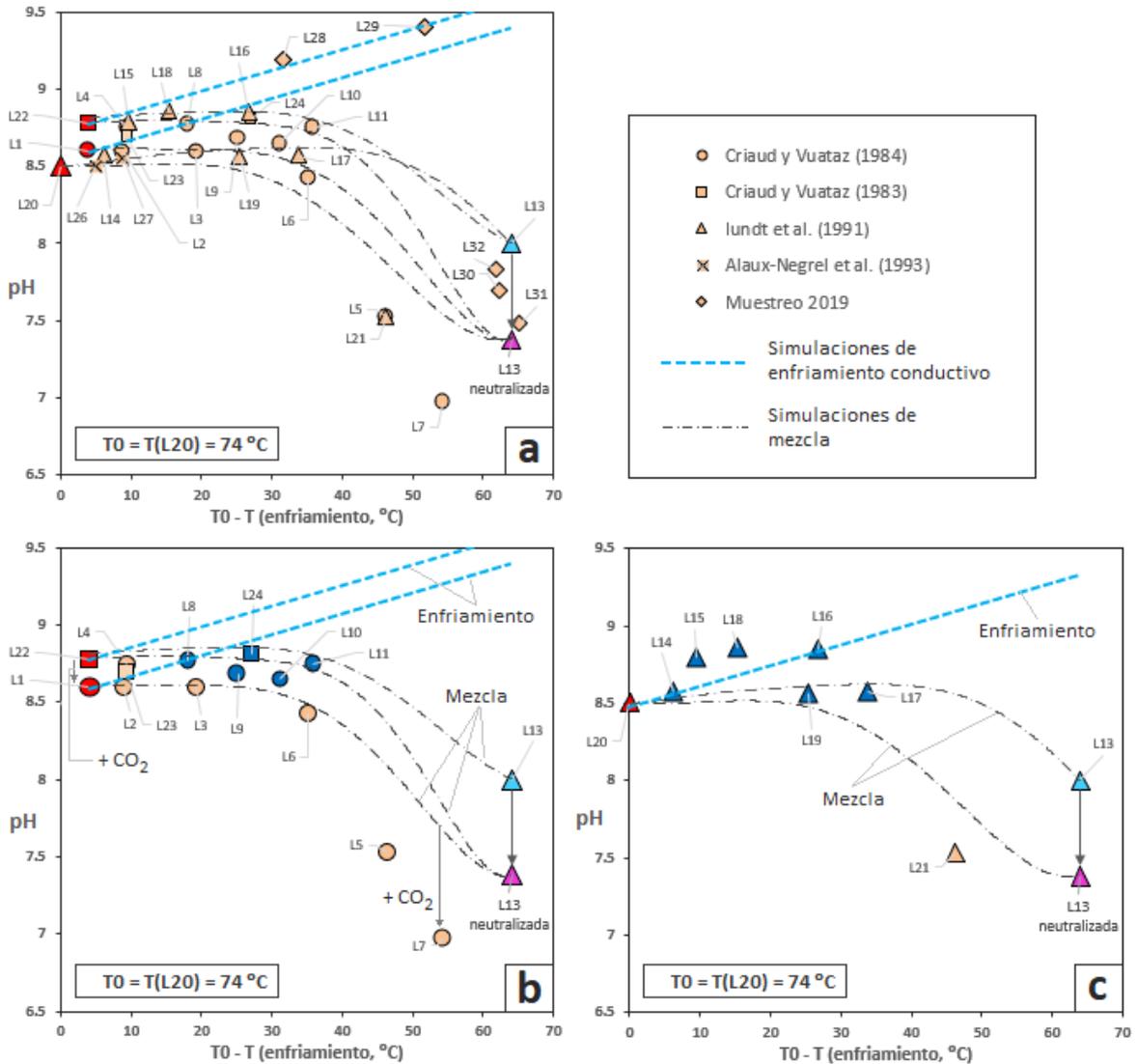


Figura 9. Representación de los valores de pH frente a enfriamiento de los resultados de las simulaciones y de todas las muestras. Se representan los polos termales considerados previamente (L22, L1 y L20) y el polo frío L13. Se representa también la solución teórica correspondiente a L13 neutralizada, junto con varias simulaciones de mezcla con diferentes combinaciones de polos. Las Figuras 9b y 9c representan los dos escenarios posibles (explicación en el texto) en los que se considera el enfriamiento conductivo (ver Figura 3) respecto a los posibles polos termales L22 o L1 (Figura 9b) y L20 (Figura 9c), y por lo tanto solo se representan en cada figura las muestras de los años correspondientes a los polos termales considerados (1983 y 1984 en la Figura 9b y 1991 en la Figura 9c). En las Figuras 9b y 9c se representan en azul oscuro las surgencias que han sufrido enfriamiento conductivo, de forma que las pautas de mezcla compatibles con ese enfriamiento deben quedar por debajo de las surgencias afectadas por este proceso (justificación en el texto).

En la Figura 9b (primer supuesto, con L22 y L1, de los años 1983 y 1984, respectivamente, como posibles polos termales), se observa que la pauta de mezcla simulada entre L1 y L13 neutralizada es la única coherente con los enfriamientos conductivos observados ya que éstos deben

quedar por encima de la pauta de mezcla (como se deduce de las simulaciones). En la Figura 9c (segundo supuesto, con L20, del año 1991, como polo termal) se observa que la pauta de mezcla simulada entre L20 y L13 modificada es la única coherente con el enfriamiento conductivo.

Con base en los anteriores resultados, se puede afirmar que probablemente la mezcla en este sistema ha variado en el tiempo en cuanto a los polos termales. El polo termal parece haber pasado de estar representado por un agua similar a la de la muestra L1 (contaminada con CO₂) en los años 1983 y 1984, a estar representado por un agua más similar a la de la muestra L20, con mayor temperatura y menor pH, hacia el año 1991. Los resultados anteriores también sugieren que probablemente el polo frío está representado de forma aproximadamente constante en el tiempo por una muestra de características similares a la solución teórica de L13 neutralizada, que es similar a las aguas superficiales del entorno del balneario. Esto justifica la hipótesis inicial de que L13 probablemente no era representativa del polo frío por su pH anormalmente elevado, y que era necesario calcular un ajuste teórico del pH de esta muestra a la tendencia general logarítmica aparentemente representante de la evolución por mezcla.

4.5. Cálculos geotermométricos

Como ya se ha comentado en el apartado de metodología se han empleado tanto geotermómetros clásicos como cálculos termodinámicos para determinar la temperatura en el reservorio profundo. Los geotermómetros clásicos seleccionados se muestran en la Tabla A.III (Anexo III) y son los de Si – cuarzo (calibrados de Truesdell, 1976; Fournier, 1977; Fournier and Potter, 1982), Si – Calcedonia (calibrados de Fournier, 1977; Fournier and Potter, 1982; Arnórsson *et al.*, 1983), Na – K (calibrados de Fournier, 1979; Michard, 1990), Ca – K (calibrado de Michard, 1990), Na – K – Ca (calibrado de Fournier and Truesdell, 1973) y Li (calibrado de Fouillac and Michard, 1981) ya que éstos han sido utilizados por otros autores y han dado buenos resultados en sistemas geotermales similares (ej. Auqué *et al.*, 1996b; Asta *et al.*, 2012).

Los cálculos termodinámicos se han realizado con PHREEQC en condiciones de sistema cerrado (sin transferencia de masa) y, siguiendo las indicaciones de otros autores (Auqué *et al.*, 1998) también en condiciones de sistema abierto, asumiendo que durante el ascenso de las aguas termales se produce un reequilibrio con caolinita. Se ha determinado la temperatura a la que alcanzan el equilibrio las fases laumontita, zoisita, albita, calcita, cuarzo, feldespatos potásico, caolinita, calcedonia y prehnita, seleccionadas atendiendo a los criterios explicados en el apartado de Metodología. Tanto para los cálculos termodinámicos como para los cálculos con geotermómetros, se han utilizado los datos analíticos de las muestras de mayor temperatura y, por tanto, más representativas del polo termal (L22, L20 y L1), y de las condiciones en el reservorio profundo.

En la Tabla 1 se muestran las temperaturas obtenidas con los geotermómetros clásicos. Se observa que estas temperaturas varían entre 89 y 147 °C, aunque el promedio de todas las temperaturas calculadas con los geotermómetros es de 117 ± 15 °C (la incertidumbre se da como desviación típica).

Los resultados de la modelización geotermométrica se han compilado en la Tabla 2 y se han representado los correspondientes a la muestra L22 en la Figura 10. Esta figura muestra la evolución de los índices de saturación de los minerales seleccionados a medida que aumenta la temperatura, tanto para el sistema cerrado (Figura 10a) como para el sistema abierto (Figura 10b). Se han considerado como fiables únicamente las temperaturas calculadas en condiciones de sistema abierto (asumiendo el reequilibrio con caolinita durante el ascenso), ya que en sistema cerrado no se observa una convergencia de los índices de saturación. Los cálculos termodinámicos asumiendo el sistema

abierto indican temperaturas de equilibrio comprendidas entre 74 y 126 °C teniendo en cuenta las 3 muestras estudiadas. Sin embargo, los valores promedio para cada muestra varían entre 102 y 114 °C, con incertidumbres de entre ± 9 y ± 16 °C. Las simulaciones indican también que en profundidad los valores de pH varían aproximadamente entre 8 y 8.5. Estos resultados son similares a los obtenidos con los geotermómetros clásicos. Las temperaturas también son similares a las obtenidas por otros autores para este sistema (ej. Auqué *et al.*, 1996b).

Tabla 1. Temperaturas obtenidas mediante los geotermómetros clásicos usados en este trabajo a partir de los datos analíticos de las muestras más representativas del polo termal. Para los geotermómetros Si - cuarzo, Si - calcedonia y Na - K se indica la temperatura promedio obtenida con los calibrados indicados en el Anexo III.

Muestra	T (°C) a partir de geotermómetros					
	Si - Cuarzo	Si - Calcedonia	Na - K	Ca - K	Li	Na - K - Ca
L22: Forage 1 (1983)	129	101	147	118	108	114
L1: Forage 1 (1984)	118	89	142	118	111	115
L20: F8 (1991)	129	101	133	111	-	109

Tabla 2. Temperaturas obtenidas mediante los cálculos termodinámicos realizados con PHREEQC en la simulación de incremento de temperatura de las muestras más representativas del polo termal. Se indican las temperaturas obtenidas en la simulación en condiciones de sistema abierto y en condiciones de sistema cerrado. También se indica la temperatura promedio obtenida para cada muestra, con la incertidumbre dada como desviación típica. Se indica también el valor de pH obtenido en las mismas simulaciones correspondientes a la temperatura promedio, y la incertidumbre se da como el rango de pH correspondiente a los extremos del rango de incertidumbre de la temperatura.

Muestra	Sistema cerrado/abierto	Lau.	Zoi.	Alb.	Cal.	Cuar.	F. K	Caol.	Calced.	Pre.	T Promedio (°C)	pH a T promedio
L22: Forage 1 (1983)	T equilibrio (°C). Sistema abierto	-	100	116	-	109	120	-	79	91	102 ± 16	8.43 ± 0.17
	T equilibrio (°C). Sistema cerrado	-	-	-	-	107	-	-	79	-	93 ± 18	8.54 ± 0.18
L1: Forage 1 (1984)	T equilibrio (°C). Sistema abierto	74	108	124	75	122	126	-	94	113	105 ± 21	8.25 ± 0.19
	T equilibrio (°C). Sistema cerrado	-	-	81	74	121	88	-	93	-	91 ± 18	8.39 ± 0.17
L20: F8 (1991)	T equilibrio (°C). Sistema abierto	111	118	115	-	124	115	-	95	121	114 ± 9	8.09 ± 0.09
	T equilibrio (°C). Sistema cerrado	-	-	-	-	123	-	-	95	-	109 ± 20	8.17 ± 0.18

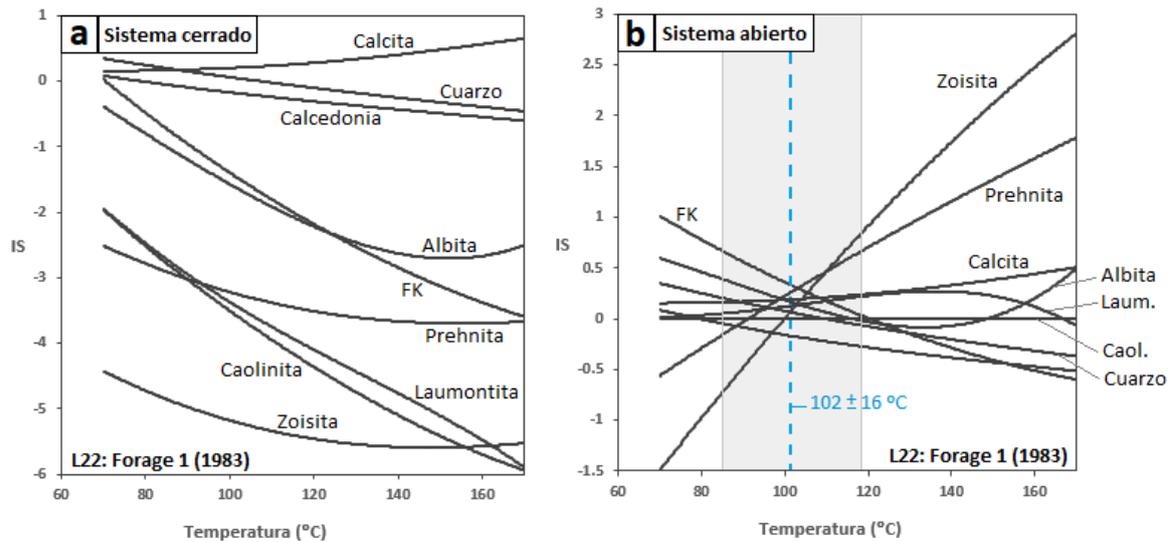


Figura 10. Representación de la evolución del IS de las fases consideradas en la simulación de incremento de temperatura de la muestra L22 realizada con PHREEQC, para sistema cerrado (a) y para sistema abierto, asumiendo un reequilibrio con caolinita (b). En la Figura 2.a se aprecia que no se obtiene una buena convergencia de los índices de saturación que sí se obtiene al considerar el sistema abierto (b), en el que se ha indicado un rango de temperaturas (como zona sombreada) y una temperatura promedio tal como se indica en la Tabla 2, para la muestra L22 en sistema abierto.

5. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

5.1. Condiciones y procesos superficiales

Mediante el tratamiento y observación de los datos analíticos de las muestras, junto con los resultados de modelización realizados con base en estos datos, se ha determinado que el ascenso hacia la superficie de las aguas termales en el sistema geotermal de Luchon se ve afectado por los procesos de mezcla, enfriamiento conductivo y contaminación con CO_2 en condiciones superficiales. Estos procesos controlan la evolución de la composición (modificada por el proceso de mezcla) y de los principales parámetros fisicoquímicos del agua durante su ascenso, fundamentalmente el pH (modificado por los tres procesos indicados) y la temperatura (modificada por los procesos de mezcla y enfriamiento conductivo).

El proceso de mezcla se produce entre un polo termal, representado por diferentes surgencias en diferentes años, y un polo frío que probablemente no está bien representado por ninguna de las muestras de las que se han utilizado datos analíticos en este estudio sino por una solución teórica resultante del ajuste del pH del polo frío a la tendencia del resto de las muestras (Figura 4). Durante el proceso de mezcla, se observa que los polos termales con elevado valor de pH presentan un importante potencial de tamponamiento de este parámetro, debido a la elevada actividad de los pares ácido – base $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ y fundamentalmente $\text{H}_4\text{SiO}_4^0/\text{H}_3\text{SiO}_4^-$. Las simulaciones de mezcla indican que el tamponamiento del pH se mantiene efectivo incluso hasta alcanzar proporciones de mezcla del 50 % con el polo frío. Este potencial de tamponamiento ha sido descrito también por otros autores en el sistema geotermal de Caldas de Boí (ej. Asta *et al.*, 2010, 2017), otro sistema similar de aguas alcalinas en materiales graníticos. La comparación de las simulaciones con el sistema natural sugiere que el polo termal a partir del cual se produce la mezcla es ligeramente variable en el tiempo en cuanto a su pH y temperatura. Sin embargo, teniendo en cuenta la disminución del pH a causa del

proceso de contaminación con CO₂ (interpretado en uno de los polos termales) y la elevada incidencia de los procesos de enfriamiento conductivo, la variabilidad observada en el polo termal probablemente se deba a un control de los procesos superficiales y no a una variación de las condiciones en el reservorio.

El proceso de enfriamiento conductivo, produce un incremento lineal del pH con el enfriamiento, a razón de 0.0135 unidades de pH por grado °C de enfriamiento de L22 (Forage 1). Este valor es muy similar a los indicados por otros autores en simulaciones de enfriamiento de aguas termales alcalinas emplazadas en materiales graníticos (ej. Asta *et al.*, 2010; Auqué *et al.*, 1998). Esta semejanza se debe probablemente a un control similar del pH por parte de la variación de las constantes de equilibrio de pares ácido – base activos presentes en concentraciones similares en los sistemas comparados. Este proceso de enfriamiento conductivo afecta con distinta intensidad a diferentes surgencias, y también varía a lo largo del tiempo para una misma surgencia.

El sistema geotermal estudiado es muy similar a otros sistemas de aguas termales alcalinas en materiales graníticos (ej. Asta *et al.*, 2010; Asta *et al.*, 2012), en cuanto a los procesos secundarios que controlan su hidrogeoquímica. Sin embargo, debido a la notable variabilidad observada en estos sistemas en cuanto al pH, la temperatura y la composición de las aguas superficiales y a la posible variabilidad en cuanto a las litologías en contacto, parece bastante razonable suponer que a pesar de que se den los mismos procesos puede haber importantes diferencias en la intensidad con la que éstos actúan.

Además de haber cumplido el objetivo de la caracterización geoquímica del sistema mediante modelización de los procesos secundarios, de los resultados obtenidos se deducen una serie de implicaciones prácticas. Por una parte, el elevado control por parte de las aguas superficiales sobre la evolución de las aguas termales durante su ascenso pone de manifiesto que este sistema es susceptible a sufrir procesos de contaminación, fundamentalmente a través de la contaminación de aguas superficiales. Este mismo control, junto con la observación de que para proporciones de mezcla críticas (aproximadamente 50 %) se reduce drásticamente la alcalinidad del agua, también evidencia una elevada susceptibilidad a que las aguas termales del sistema pierdan sus calidad para uso en balneoterapia, por ejemplo, si aumenta la mezcla con agua fría inducida por extracción de aguas termales del subsuelo (Asta *et al.*, 2017). Por la susceptibilidad ante estos posibles procesos, resulta conveniente que se mantenga un control analítico periódico tanto de las aguas termales de las surgencias como de las aguas superficiales del entorno, especialmente con fines preventivos.

5.2. Condiciones en profundidad

Se ha determinado la temperatura aproximada (junto con otros parámetros como el pH) en el reservorio profundo, lo cual constituía el otro objetivo del trabajo.

Mediante los cálculos con geotermómetros clásicos se han determinado temperaturas en el reservorio profundo con un promedio de 117 ± 15 °C. Estas temperaturas son similares a las temperaturas obtenidas con los cálculos termodinámicos, con temperaturas de equilibrio de las diferentes fases minerales utilizadas cuyos valores promedio para cada muestra varían entre 102 y 114 °C, con incertidumbres de entre ± 9 y ± 16 °C, en sistema abierto. Únicamente son fiables las temperaturas calculadas en condiciones de sistema abierto, asumiendo un reequilibrio con caolinita, ya que en sistema cerrado no se observa una buena convergencia de los índices de saturación. Esta divergencia en los resultados también verifica la suposición inicial de que efectivamente en el sistema se produce un reequilibrio con caolinita, como indican Auqué *et al.* (1996b).

Otro aspecto destacable de los resultados de los cálculos termodinámicos, es que los valores de pH a las temperaturas calculadas para el reservorio (aproximadamente entre 8 y 8.5) son ligeramente inferiores a los observados en algunas surgencias (hasta 9.48). Esto implica que la elevada alcalinidad del agua en algunas de las surgencias del sistema no es una característica heredada completamente del reservorio, sino que esta alcalinidad se potencia debido al enfriamiento conductivo.

6. CONCLUSIONS

Geochemical modelling and classical geochemical calculations have been used to characterise the Luchon alkaline geothermal system. This system is developed in granitic materials in the central part of the Pyrenean Axial Zone. Chemical and physicochemical data of the waters sampled by previous authors, from 1983 to 1993, have been used, as well as the data from the sampling performed for this study in 2019.

The explorative analyses of the relationship among several physicochemical parameters, together with the results obtained from the geochemical modelling, suggest that the hydrogeochemical variability of the system is mainly controlled by the following processes: 1) mixing between two end-member waters represented by thermal, and cold groundwater; 2) additional conductive cooling superimposed on some of the thermal waters and 3) transfer of CO₂ in particular springs. The variability observed, especially in the cold springs, can be explained by the processes described above that affect the system with different intensity in different springs. The comparison between modeling results and the natural system suggests that those processes are also variable with time.

The results obtained fulfill the objective of characterising the geochemical features of the system, including the quantification of the secondary processes. Furthermore, these results lead to several practical implications:

1. The important influence of the mixing with surface waters on the physicochemical parameters of the original thermal waters, reveals the high susceptibility of this system to contamination processes, and therefore to a loss in the quality of the thermal waters for their use in balneotherapy. Therefore, it is convenient to maintain a periodic analytical control of the physicochemical parameters in the system for preventive purposes.
2. The quantification of the temporal variability associated to the processes observed in this system, as well as in other similar systems, has special relevance as they are natural analogues of similar granitic emplacements used for nuclear radioactive waste disposal. Therefore, quantification of this temporal variability must be oriented also to long term predictions and it would be interesting to develop future investigations in this system sampling all the privatized springs.

Finally, with respect to the deep conditions in the system, the results obtained by the classical geothermometers and by the geothermometrical modeling, indicate temperatures in the deep reservoir between 100 and 120 °C, which are also similar to those calculated by other authors for this system.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Alaux-Negrel, G., Beaucaire, C., Michard, G., Toulhoat, P., & Ouzounian, G. (1993) : Trace-metal behaviour in natural granitic waters. *Journal of Contaminant Hydrology*, 13: 309-325.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H. (1983): The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 567-577.
- Asta, M. P., Galve, J. P., Gómez, J., Gimeno, M. J., Auqué, L. F., Acero, P., & Lapuente, P. (2017): Temporal variability of secondary processes in alkaline geothermal waters associated to granitic rocks: the Caldes de Boí geothermal system (Spain). *Geologica Acta*, 15: 67-87.
- Asta, M. P., Gimeno, M. J., Auqué, L. F., Gómez, J., Acero, P., & Lapuente, P. (2010): Secondary processes determining the pH of alkaline waters in crystalline rock systems. *Chemical Geology*, 276: 41-52.
- Asta, M. P., Gimeno, M. J., Auqué, L. F., Gómez, J., Acero, P., & Lapuente, P. (2012): Hydrochemistry and geothermometrical modeling of low-temperature Panticosa geothermal system (Spain). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 235: 84-95.
- Auqué, L. F., Mandado, J., Gimeno, M. J., López, P. L., & Gómez, J. (1996a): Los sistemas geotermiales del Pirineo Central. I. Caracteres geoquímicos y fisicoquímicos de los manantiales termales. *Estudios Geológicos*, 52: 161-173.
- Auqué, L. F., Mandado, J., López, P. L., & Gimeno, M. J. (1996b): Los sistemas geotermiales del Pirineo Central. II. Resultados de la aplicación de técnicas geotermométricas. *Estudios Geológicos*, 53: 45-54.
- Auqué, L. F., Mandado, J., López, P. L., Lapuente, M. P., & Gimeno, M. J. (1998): Los sistemas geotermiales del Pirineo Central. III. Evaluación de las condiciones en profundidad y evolución de las soluciones hidrotermales durante su ascenso. *Estudios Geológicos*, 54, 25-37.
- Ball, J. W. y Nordstrom, D. K. (2001): User's manual for WATEQ4F with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report, 91-183.
- Bosch, B., Risler, J., Soule, J., Ternet, Y. (1981): Etude hydrogéologique des sources minérales des thermes de Luchon. *Rapport du BRGM*, 81.
- Buil, B., García, S., Lago, M., Arranz, E., Auqué, L. (2002): Estudio geoquímico de los procesos de interacción agua-roca sobre sistemas geotermiales de aguas alcalinas en granitoides. Publicación Técnica, ENRESA.
- Clariana, P., García-Sansegundo, J., & Gavaldá, J. (2009): The structure in the Bagnères de Luchon and Andorra cross sections (Axial Zone of the central Pyrenees). *Trabajos de geología*, 29 : 175-181
- Criaud, A. y Vuataz, D. (1984) : Etude géochimique et géothermique des eaux sulfurées sodiques de Luchon, Pyrénées. *Rapport du BRGM*, 84.
- 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. (1979): A revised equation for the Na-K geothermometer. *Geothermal Resources Council Transactions*, 3: 221–224.
- Fournier, R.O. y Potter I.I, R.W. (1979): Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 1543-1550.
- Fournier, R. O. y Truesdell, A. H. (1973): An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37: 1255-1275.
- García-Sansegundo, J., Ramírez Merino, J.I., Rodríguez Santisteban, R., Leyva, F. (2013): *Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja n° 148 (Vielha) y memoria*. IGME, Madrid. 66 pp.
- Iundt, F., Pigassou, R., & Rigaille, R. (1991): L'évolution des sulfures depuis l'émergence jusqu'à la distribution. Exemple de Bagnères-de-Luchon. *Journal français d'hydrologie*, 22: 17-27.
- Jacobson RL, Usdowski E. (1975): Geochemical controls on a calcite precipitating spring. *Contributions to Mineralogy Petrology*, 51: 65–74.
- Malusa J, Overby ST, Parnell RA. (2003): Potential for travertine formation: Fossil Creek, Arizona. *Applied Geochemistry*, 18: 1081–1093.
- Michard, G. (1990): Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W y F) in deep hot waters from granitic areas. *Chemical Geology*, 89: 117-134.
- Michard, G. y Roekens, E. (1983): Modelling of the chemical composition of alkaline hot waters. *Geothermics*, 12: 161-169.
- Nordstrom, D. y Ball, J.W. (1989): Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytic errors. Etat de saturation des minéraux dans les eaux naturelles et sensibilité des tests aux données thermodynamiques et aux erreurs analytiques. *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires*, 42 : 269-280.
- Parkhurst, D.L. y Appelo, C.A.J. (2013): Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3. A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. En: *Techniques and methods* (U.S. Geological Survey, Ed.), Techniques and Methods, Book 6, Chap. A43. U.S.
- Truesdell, A.H. (1976): Geochemical Techniques in Exploration. Summary of Section III. En: *Proceedings of the Second United Nations Symposium on the Development y Use of Geothermal Resources*. San Francisco (California), pp. 3–29.
- Vera, J. A. Ed. (2004): *Geología de España*. Sociedad Geológica de España, Madrid, 884 p.
- Zwart, H. J. y De Sitter, L. U. (1979): The geology of the Central Pyrenees. *Leidse Geologische Mededelingen*, 50: 1-74.

ANEXOS

Anexo I: datos fisicoquímicos de las surgencias de Luchon

Tabla A.I. Datos fisicoquímicos de las surgencias de Luchón. Los valores de temperatura, conductividad y pH corresponden a las determinaciones realizadas en el campo en el caso del muestreo de 2019. En la primera columna se indica la fecha del muestreo, como aparece en las leyendas de los gráficos que se presentan en el trabajo. Estas fechas se corresponden con los trabajos que se indican al pie de la tabla. Se indica a la izquierda del nombre original de la surgencia o muestra, el código utilizado en este estudio.

Muestreros	Surgencia	Temp	Conduct	pH	Alcal.	Cl	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	F	SiO ₂	Al	Na	K	Ca	Mg	Li
		(°C)	(μS/cm)		mmol/l											
1984	L1: Forage 1	70.1	511	8.60	2.25	1.69	0.08	0.89	0.43	1.42	1.12E-03	4.33	0.12	0.09	1.60E-03	3.31E-02
	L2: Forage 2	65.1	480	8.60	2.29	1.49	0.17	0.83	0.33	1.21	9.30E-04	4.06	0.11	0.11	2.50E-03	3.31E-02
	L3:r.-Azémar	54.8	450	8.60	2.04	1.49	0.29	0.72	0.34	1.14	1.19E-03	3.55	0.11	0.22	4.94E-02	2.88E-02
	L4: Reine-Bayen	64.7	493	8.75	2.22	1.4	0.29	0.73	0.37	1.32	2.43E-03	4.00	0.12	0.13	1.03E-02	3.02E-02
	L5: Ferrugineuse	27.7	321	7.53	0.59	0.06	1.21		0.02	0.42	9.00E-04	0.33	0.07	1.13	3.05E-01	5.80E-03
	L6: Cantaloup 6	38.8	390	8.43	1.46	1.04	0.67	0.35	0.22	0.81	2.09E-03	2.30	0.08	0.54	1.52E-01	2.02E-02
	L7: Francois 1	19.8	275	6.97	0.43	0.62	0.88		0.13	0.76	2.45E-03	1.70	0.08	0.43	1.56E-01	1.44E-02
	L8: Pré I	56.0	524	8.77	2.34	1.58	0.21	0.81	0.42	1.50	2.35E-03	4.25	0.12	0.14	1.23E-02	3.46E-02
	L9: Bordeu 13	48.9	486	8.68	2.09	1.59	0.33	0.71	0.42	1.45	3.36E-03	4.15	0.12	0.13	8.20E-03	3.31E-02
	L10: Pré III-4	42.9	505	8.65	2.15	1.80	0.38	0.69	0.41	1.49	3.19E-03	4.24	0.12	0.17	1.23E-02	3.31E-02
L11: Bordeu 7	38.2	417	8.75	1.98	1.41	0.33	0.64	0.32	1.14	9.30E-04	3.40	0.11	0.26	4.94E-02	2.30E-02	
1983	L22: Forage1	70.1		8.78	2.58	1.52	0.04	0.88	0.46	1.16	3.71E-04	4.37	0.11	0.08	1.60E-03	3.60E-02
	L23:R.-Bayen	64.5		8.69	2.26	1.40	0.21	0.71	0.41	1.10	7.41E-04	4.13	0.11	0.11	6.20E-03	3.21E-02
	L24: Bordeu	46.8		8.81	1.92	1.22	0.42	0.46	0.34	1.01	3.37E-04	3.36	0.10	0.35	6.17E-02	2.60E-02
1993	L26: Forage 1	69.0		8.50	2.13	1.53	0.33	0.83		1.28	8.75E-04	4.27	0.10	0.06	5.50E-04	
	L27: Forage 2	65.1		8.55	2.25	1.47	0.36	0.82		1.25		4.21	0.10	0.07	2.80E-03	

Tabla A.I. Continuación.

Muestreros	Surgencia	Temp	Conduct	pH	Alcal.	Cl	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	F	SiO ₂	Al	Na	K	Ca	Mg	Li
		(°C)	(μS/cm)		mmol/l											
1991	L13: Lapade	10.0	133	8.00	1.44	0.04	0.07			0.13		0.07		0.70	4.11E-02	
	L14: F3	67.8	473	8.57	1.64	1.44	0.41	0.86	0.44	1.36		4.13	0.10	0.08		
	L15: Pres 2	64.4	475	8.79	1.29	1.49	0.66	0.87	0.45	1.36		4.09	0.09	0.08		
	L16: Richard	47.2	374	8.85	1.03	0.93	0.84	0.56	0.31	0.96		3.07	0.07	0.27	6.17E-02	
	L17: Blanche	40.3	316	8.57	0.64	0.68	0.81	0.36	0.24	0.92		2.22	0.06	0.31	6.99E-02	
	L18: Reine	58.7	414	8.86	1.26	1.21	0.54	0.629	0.36	1.09		3.567	0.064	0.175	3.29E-02	
	L19: Bordeu	48.5	425	8.56	1.08	1.33	0.78	0.789	0.41	1.26		3.697	0.084	0.175	2.06E-02	
	L20: F8	74	497	8.5	1.47	1.55	0.36	0.900	0.45	1.44		4.132	0.090	0.070		
L21: Ferrugineus	27.7	321	7.53	0.59	0.06	1.21	0.000	0.02	0.42		0.331	0.064	1.128	3.04E-01		
2019	L28: Reine	42.3	544	9.19	2.18	1.42	0.35		0.400	1.28	9.63E-04	4.12	0.103	0.083	3.00E-03	2.95E-02
	L29: Pré-I	22.3	560	9.48	2.33	1.51	0.40		0.430	1.33	8.25E-04	4.15	0.186	0.070	5.76E-04	3.08E-02
	L30: Arroyo	11.7	297	7.74	1.96	0.11	0.34		0.015	0.14	1.88E-04	0.24	0.021	1.115	7.34E-02	8.65E-04
	L31: Río Piqué	8.8	175	7.48	1.38	0.05	0.17		0.033	0.09	7.66E-04	0.16	0.014	0.606	4.84E-02	
	L32: Lago	12.2	198.4	7.83	1.16	0.27	0.10		0.008	0.20	3.29E-04	0.34	0.037	0.577	4.62E-02	2.16E-03

1984: Criaud y Vuataz (1984)

1983: Criaud and Vuataz (1984)

1993: Alaux Negrel (1993)

1991: Iundt *et al.* (1991)

2019: Este trabajo.

Anexo II: resultados de especiación- solubilidad

Tabla A.II. Algunos resultados de los cálculos de especiación-solubilidad obtenidos con el código PHREEQC y la base de datos termodinámicos WATEQ4F. Se indican los valores de balance de cargas expresados como porcentaje de error, los valores de molalidad de las especies de mayor interés por su papel en el tamponamiento del pH y los resultados de los índices de saturación de la calcita y la presión parcial de CO₂ (en atmósferas).

Año	Muestra	pH	T (°C)	% error	Log (H ₄ SiO ₄)	Log (H ₃ SiO ₄ ⁻)	Log (H ₂ SiO ₄ -2)	Log (HCO ₃ ⁻)	Log (CO ₃ -2)	IS Calcita	Log pCO ₂
1984	L1: Forage 1	8.6	70.1	2.27	-2.93	-3.61	-7.09	-2.91	-4.33	0.14	-3.39
	L2: Forage 2	8.6	65.1	-0.77	-2.99	-3.71	-7.28	-2.85	-4.28	0.21	-3.37
	L3: R.-Azémar	8.6	54.8	-2.04	-3.00	-3.83	-7.59	-2.90	-4.35	0.37	-3.50
	L4: Reine	8.75	64.7	-0.73	-2.98	-3.56	-6.98	-2.92	-4.20	0.36	-3.59
	L5: Ferrugineuse	7.53	27.7	3.40	-3.38	-5.61	-11.07	-3.25	-5.92	-0.69	-2.97
	L6: Cantaloup 6	8.43	38.8	-2.73	-3.12	-4.29	-8.58	-2.97	-4.67	0.32	-3.52
	L7: Francois 1	6.97	19.8	1.15	-3.12	-6.03	-12.29	-3.38	-6.70	-1.89	-2.59
	L8: Pré I	8.77	56	0.45	-2.91	-3.55	-7.12	-2.89	-4.17	0.33	-3.65
	L9: Bordeu 13	8.68	48.9	-0.85	-2.90	-3.71	-7.51	-2.90	-4.30	0.14	-3.63
	L10: Pré III-4	8.65	42.9	-2.63	-2.88	-3.78	-7.74	-2.86	-4.32	0.18	-3.61
	L11: Bordeu 7	8.75	38.2	-1.79	-3.00	-3.86	-7.84	-2.90	-4.28	0.39	-3.77
1991	L13: Lapade	8	10	-2.91	-3.89	-5.95	-11.51	-2.85	-5.27	-0.20	-3.14
	L14: F3	8.57	67.8	1.65	-2.94	-3.67	-7.22	-3.11	-4.56	-0.15	-3.57
	L15: Pres 2	8.79	64.4	-1.58	-2.98	-3.51	-6.90	-3.45	-4.69	-0.35	-4.17
	L16: Richard	8.85	47.2	-1.11	-3.10	-3.76	-7.43	-3.37	-4.61	0.14	-4.28
	L17: Blanche	8.57	40.3	-1.57	-3.08	-4.10	-8.21	-3.53	-5.09	-0.31	-4.21
	L18: Reine	8.86	58.7	2.62	-3.08	-3.60	-7.03	-3.32	-4.51	0.15	-4.15
	L19: Bordeu	8.56	48.5	-1.60	-2.95	-3.88	-7.80	-3.39	-4.91	-0.34	-4.00
	L20: F8	8.5	74	3.08	-2.91	-3.66	-7.18	-3.22	-4.74	-0.32	-3.57
	L21: Ferrugineuse	7.53	27.7	2.96	-3.38	-5.61	-11.07	-3.24	-5.92	-0.68	-2.97
1983	L22: Forage 1	8.78	70.1	1.40	-3.06	-3.55	-6.86	-2.86	-4.10	0.27	-3.51
	L23: Reine-Bayen	8.69	64.5	1.34	-3.05	-3.69	-7.18	-2.87	-4.21	0.28	-3.49
	L24: Bordeu	8.81	46.8	0.68	-3.07	-3.77	-7.49	-2.92	-4.20	0.64	-3.79
1993	L26: Forage 1	8.5	69	1.95	-2.96	-3.74	-7.35	-2.87	-4.40	-0.14	-3.26
	L27: Forage 2	8.55	65.1	0.31	-2.97	-3.74	-7.36	-2.84	-4.32	-0.02	-3.31
2019	L28: Reine	9.19	42.3	-2.97	-3.05	-3.42	-6.86	-2.89	-3.81	0.34	-4.17
	L29: Pré-I	9.48	22.3	-5.86	-3.03	-3.39	-7.06	-2.87	-3.65	0.30	-4.59
	L30: Arroyo	7.74	11.7	-2.41	-3.86	-6.14	-11.89	-2.72	-5.36	-0.14	-2.74
	L31: Río La Pique	7.48	8.8	-9.87	-4.05	-6.65	-12.77	-2.86	-5.82	-0.82	-2.64
	L32: Lago	7.83	12.2	-0.27	-3.70	-5.89	-11.55	-2.94	-5.51	-0.51	-3.05

Anexo III: Calibrados geotermométricos

Tabla A.III. Calibrados seleccionados para los diferentes geotermómetros usados en este trabajo. Las funciones geotermométricas proporcionan la temperatura en grados centígrados. La unidad de concentración usada en las diferentes expresiones es mol/kg.

Geotermómetro	Calibrado	Autores
SiO ₂ -quartz	$T = \frac{1315}{5.205 - \log(SiO_2)} - 273.15$	Truesdell (1976)
	$T = \frac{1309}{5.19 - \log(SiO_2)} - 273.15$	Fournier, (1977) y Fournier and Potter (1982)
SiO ₂ -chalcedony	$T = \frac{1032}{4.69 - \log(SiO_2)} - 273.15$	Fournier, (1977) y Fournier and Potter (1982)
	$T = \frac{1112}{4.91 - \log(SiO_2)} - 273.15$	Arnórsson <i>et al.</i> (1983)
Na-K	$T = \frac{1217}{1.483 + \log(Na/K)} - 273.15$	Fournier (1979)
	$T = \frac{1190}{1.35 + \log(Na/K)} - 273.15$	Michard (1990)
Ca-K	$T = \frac{3030}{3.94 + \log(Ca/K)} - 273.15$	Michard (1990)
Na-K-Ca	$T = \frac{1647}{\log(Na/K) + \beta \left[\log \left(\frac{\sqrt{Ca}}{Na} \right) + 2.06 \right] + 2.47} - 273.15$	Fournier y Truesdell (1973)
Li	$T = \frac{2258}{1.44 + \log(Li)} - 273.15$	Fouillac y Michard (1981)

Anexo IV: Matrices de correlación

Tablas A.IV. Coeficientes de correlación para la selección de elementos conservativos. Sólo se han evaluado los coeficientes de correlación en los muestreos con suficientes muestras como para hacer un tratamiento estadístico significativo y con los que, además, tuviesen, al menos, una muestra representativa del polo termal y otras más frías.

Datos de Criaud y Vuataz (1984)					
	Na	Cl	Li	F	SiO2
Na	1				
Cl	0.98303811	1			
Li	0.9695233	0.9607135	1		
F	0.996029	0.98417462	0.97153763	1	
SiO2	0.97897941	0.95781826	0.94685242	0.98079435	1
PROMEDIO DE COEFICIENTE DE CORRELACIÓN					
	Na	Cl	Li	F	SiO2
	0.98189245	0.97143612	0.96215671	0.9831339	0.96611111
Datos de Criaud y Vuataz (1983)					
	Na	Cl	Li	F	SiO2
Na	1				
Cl	0.99429547	1			
Li	0.99819899	0.99773438	1		
F	0.99724104	0.99692955	0.99980019	1	
SiO2	0.98989689	0.99918026	0.99419672	0.99299236	1
PROMEDIO DE COEFICIENTE DE CORRELACIÓN					
	Na	Cl	Li	F	SiO2
	0.9949081	0.99703491	0.99748257	0.99674078	0.99406656
Datos de lundt et al. (1991)					
	Na	Cl		F	SiO2
Na	1				
Cl	0.99217552	1			
F	0.9978247	0.99630101		1	
SiO2	0.98089595	0.97877697		0.98615579	1
PROMEDIO DE COEFICIENTE DE CORRELACIÓN					
	Na	Cl		F	SiO2
	0.99029872	0.9890845		0.99342716	0.9819429