



Trabajo Fin de Grado

Caracterización geoquímica de un sistema hidrotermal de aguas alcalinas en el Pirineo.

Autor

Juan Ladrero Irún

Director

Luis Francisco Auqué Sanz

Facultad de Ciencias / Geología
2019

INDICE

Abstract	1
1. Planteamiento y objetivos	2
2. Contexto geográfico y geológico	3
2.1. Situación geográfica	3
2.2. Encuadre geológico	3
3. Metodología	4
3.1. Revisión de la bibliografía y recopilación de datos analíticos	4
3.2. Tratamiento de los datos analíticos	6
3.2.1. Cálculos de modelización geoquímica	6
3.2.1.1 Cálculos especiación-solubilidad	6
3.2.1.2 Cálculos de pautas de reacción	6
3.2.2. Geotermometría	7
3.2.2.1 Geotermómetros clásicos	7
3.2.2.2 Simulaciones geotérmicas	9
3.2.3 Verificación de los datos analíticos de San Vicente	10
4. Presentación de los resultados	10
4.1. Características hidroquímicas generales	11
4.2. Especiación y estados de saturación mineral en condiciones de surgencia	12
4.3. Resultados de los geotermómetros clásicos	15
4.3. Resultados de las simulaciones geotermométricas	16
5. Discusión	18
6. Conclusions	20
7. Bibliografía	20
ANEXOS	25
Anexo 1: Ubicación y contexto geológico del manantial de San Vicente en la cartografía del IGME	26
Anexo 2: Ubicación geográfica de los diferentes sistemas geotermales recopilados en el Trabajo Fin de Grado.	27
Anexo 3: Análisis químicos de los sistemas termales alcalinos en el Pirineo recopilados para este trabajo	28
Anexo 4: Diagrama de Piper	29
Anexo 5: Geotermómetros clásicos	30

Abstract

In this Final Degree Project the physicochemical characters of the San Vicente geothermal system, located in the Lleida Pyrenees, have been determined, both at spring conditions and in its reservoir (temperature, mineral equilibrium states and pH). Some of the compositional changes suffered by the waters during their ascent have also been evaluated. For this purpose, geochemical modeling (speciation-solubility calculations) and geothermometric techniques (classical geothermometers and geothermometrical simulations) have been used.

The waters studied here show, at spring conditions, a temperature of 38 °C, high pH values (8'8 to 9'5), low contents in the total dissolved solids, sodium as the dominant cation and no anion in preponderant concentrations above the others. All these characters are common to the rest of the alkaline thermal waters present in other areas of the Pyrenees.

The speciation-solubility calculations indicate that the thermal waters, at spring conditions, present very low values of partial pressure of CO₂ (below the value of atmospheric partial pressure), the dissolved silica is partially ionised, the distribution of the carbonate species is dominated by HCO₃⁻ and the species Al(OH)₄⁻ is the dominant form of aluminum in the solution. On the other hand, the values of saturation indices (S.I.) indicate that the waters are oversaturated with respect to quartz, chalcedony, potassium feldspar and albite.

The performed geothermometrical simulations indicate that, in the reservoir the waters of San Vicente are in equilibrium with respect to a mineral association constituted by albite, quartz, potassium feldspar, calcite, kaolinite and some calcium aluminosilicate such as zoisite, at a temperature of 85 ± 7°C and with a pH value (8'8 ± 0'1) lower than that determined at the spring. These results refine and improve those obtained through the application of the classic geothermometers and, specifically, solve the problems associated to the silica geothermometers, caused by the presence of partially ionised dissolved silica species, as these results indicate which is the siliceous phase with which the equilibrium in the reservoir is established.

During the ascent and cooling of the thermal solutions to the surface an increase of the pH takes place (with rates of variation from 0'009 to 0'015 units of pH per degree centigrade) controlled by the re-distribution of the active acid-base pairs (H₄SiO₄⁰ - H₃SiO₄⁻, HCO₃⁻ - CO₃²⁻, etc) in these waters. Likewise, kaolinite precipitation occurs also during the ascent, although not in sufficient amounts to significantly influence the dissolved silica contents or the pH variation of the waters. Calcite remains in equilibrium without any dissolution processes occurring during the ascent, since the increase in the solubility of calcite is compensated by an increase in the concentrations of CO₃²⁻ associated to the increase of the pH of the waters.

From the geothermal gradient of the area, the depth of the reservoir of the San Vicente waters has been estimated, around 2 km. Finally, it is recommended to carry out new sampling campaigns that improve those already carried out and include Al and Li data in the analysis. Also, it is recommended to perform an isotopic study (δ¹⁸O and δ²D in the waters) to determine the altitude of the recharge area of the system.

1. Planteamiento y objetivos

Los sistemas geotermales de aguas alcalinas instalados en materiales graníticos y, especialmente, los existentes en el Pirineo han sido objeto de un importante número de investigaciones desde mitad de los años setenta del siglo pasado. Las características geoquímicas de este tipo de aguas han sido ampliamente estudiadas no solo desde la perspectiva de la prospección geotérmica sino también por su uso potencial como análogos naturales en el ámbito del almacenamiento geológico profundo (por ejemplo, Michard *et al.*, 1979; Michard y Fouillac, 1980; Boulègue *et al.*, 1981; Michard, 1990; Alaux-Negrel *et al.*, 1993; Auqué *et al.*, 1996, 1997, 1998; Van Middlesworth y Wood, 1998; Druschel y Rosenberg, 2001, Asta *et al.*, 2010, 2012, 2017; entre muchos otros). Por otro lado, el estudio de estos sistemas geotermales alcalinos impulsó los primeros pasos en el desarrollo y aplicación de técnicas geotermométricas basadas en cálculos de modelización geoquímica para delimitar no ya sólo la temperatura, sino también otros caracteres fisicoquímicos (estados de equilibrio mineral, condiciones de pH, etc.) existentes en el reservorio (Michard y Fouillac, 1980; Michard *et al.*, 1986, 1989; Asta *et al.*, 2012; etc.). Actualmente el empleo de este tipo de metodologías se ha generalizado a todo tipo de sistemas geotermales, gracias al desarrollo de los modernos códigos de modelización geoquímica (Kharaka *et al.*, 1988; Parkhurst *et al.*, 1990; Spycher y Reed, 1992; Parkhurst y Appelo, 2013; Spycher *et al.*, 2014; etc.).

Como resultado de todo ello existe mucha información acerca de los caracteres hidrogeológicos, características composicionales (incluidos elementos menores y traza) y procesos de interacción agua-roca-gas efectivos en estos sistemas geotermales de aguas alcalinas. Ello ha permitido comprender mucho mejor, además de las condiciones fisicoquímicas de las aguas en sus acuíferos o reservorios, los efectos de los procesos de enfriamiento durante el ascenso de las aguas termales a los manantiales y los de mezcla con aguas más frías y superficiales. (Boulègue, 1979; Michard *et al.*, 1979, 1981; Michard y Fouillac, 1980; Boulègue *et al.*, 1981; Grimaud *et al.*, 1990; Michard, 1990; Alaux-Negrel *et al.*, 1993; Wood *et al.*, 1997; Van Middlesworth y Wood, 1998; Druschel y Rosenberg, 2001; Mariner *et al.*, 2006; Asta *et al.*, 2010, 2017; etc.).

Los sistemas geotermales alcalinos situados en la vertiente española del Pirineo, especialmente en su parte central, también han sido ampliamente estudiados en los últimos años (Auqué *et al.*, 1996, 1997, 1998; Buil *et al.*, 2002, 2006; Gimeno *et al.*, 2007; Asta *et al.*, 2010, 2012, 2017; etc.). Sin embargo, todavía existe un buen número de manifestaciones termales de este tipo que, aunque frecuentemente usadas con fines balneoterápicos (San Vicente, Esplot, Senillers, La Mercè, etc.; por ejemplo, Albert *et al.*, 1979), se encuentran escasamente caracterizadas desde un punto de vista geoquímico.

Por ello, en este Trabajo Fin de Grado se va a estudiar uno de estos sistemas todavía poco conocidos, el sistema hidrotermal de San Vicente (Lérida), a partir de los datos analíticos disponibles para sus aguas. Lo que se pretende es delimitar las características fisicoquímicas de las soluciones termales en condiciones de surgencia (incluyendo una comparación con otros manantiales de igual naturaleza ubicados en diferentes zonas del Pirineo), evaluar la temperatura y los estados de equilibrio mineral en el acuífero, y valorar las modificaciones composicionales que sufren las aguas durante su ascenso a superficie. Para ello se combinará el empleo de métodos geoquímicos clásicos y programas informáticos de modelización. Los resultados obtenidos servirán, además, para identificar las principales carencias en el conocimiento del sistema y planificar estudios futuros más detallados.

2. Contexto geográfico y geológico

2.1. Situación geográfica

El manantial de San Vicente se sitúa en el Pirineo leridano (fig. 1A), al sur del Principado de Andorra, en la pequeña subcomarca de BÀrida localizada entre el Alt Urgell y la Cerdanya. Se accede por la carretera N-260 que conecta los términos municipales de Arséguel y Aristot, donde se localiza el balneario al que le da nombre (coordenadas GPS N 42°22'6.84'', E 001°35'39.33', a una cota de 836 metros sobre el nivel del mar), perteneciente al término municipal del Pont de Bar, en la ribera del río Segre. En dicho balneario se ofertan tratamientos terapéuticos (afecciones aparato circulatorio, afecciones dermatológicas, afecciones reumáticas, aparato locomotor, sistema nervioso) y actividades de ocio. La utilización del manantial se remonta a tiempos antiguos, en la época romana, según datan unos escritos fechados en el año 936 d.C. (<http://www.hotelsantvicenc.com/hotel-es/qui-som>).

2.2. Encuadre geológico

El sistema geotermal de San Vicente se ubica en la Zona Axial del Pirineo Central, en el Macizo de Andorra-Mont Louis. El macizo de Andorra-Mont Louis es uno de los batolitos graníticos que, junto a los de Panticosa, Maladeta, Querigut-Millas y Saint Laurent, constituye uno de los elementos característicos de la Zona Axial Pirenaica (fig. 1B). Este complejo plutónico, que registra una historia intrusiva multiepisódica, se emplazó de modo simultaneo o con posterioridad al pico del metamorfismo regional Varisco (305 ± 5 Ma; Vielzeuf, 1996).

El macizo de Andorra-Mont Louis es un cuerpo plutónico epizonal de bajo grado metamórfico y composición básica que intruye de modo mayoritario en los niveles medios y superiores de la serie Paleozoica y, en menor medida, en la serie Cambro-Ordovícica. Su intrusión generó un metamorfismo de contacto, de intensidad variable, en el encajante.

Petrológicamente muestra una distribución concéntrica, definida por unas facies periféricas de granodioritas ricas en biotita + anfíbol, litotipos más ácidos hacia el interior (con predominio de rocas granodioríticas y monzograníticas) y un núcleo con monzogranitos y sienogranitos (con enclaves microgranudos de composición diorítica, cuarzo-diorítica y graboica) frecuentemente peraluminicos. Inyectados en forma de diques y cortando a las facies graníticas previas aparecen cuerpos leucograníticos que marcan las etapas finales de la actividad intrusiva.

La edad del macizo de Andorra-Mont Louis ha sido acotada progresivamente en numerosos estudios mediante diferentes técnicas isotópicas, situándose en un intervalo de tiempo comprendido entre los 290 Ma y 310 Ma (Solé *et al.*, 1997). Además, en algunos de los greisenes intragraníticos se ha podido determinar que hubo una actividad hidrotermal post-intrusiva hace 260 Ma (Solé *et al.*, 1997).

El manantial de San Vicente mana a través de los materiales graníticos (fig. 1C), en los que se encuentra instalado el sistema hidrológico que lo alimenta. Este sistema, al igual que otros estudiados en diferentes macizos (Maladeta, Cauterets, Panticosa y Benasque; por ejemplo, Auqué *et al.*, 1998; Asta *et al.*, 2010, 2012) tendría un circuito hidrotermal en forma de U en cuya parte terminal pueden encontrarse una o más surgencias. El área de recarga se situaría próxima a la zona de descarga y a mayor altitud, pero no se ha podido determinar su localización, ya que se necesitarían datos isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{D}$ de las aguas para valorar la cota en la que se encuentra.

El ascenso de las aguas termales hacia la superficie se produce a través de una de las fracturas NW-SE localizadas en la parte más meridional del Macizo de Andorra-Mont Louis (fig. 1C), ascenso que se ve favorecido por la menor densidad de las aguas termales en el reservorio que se encuentran a una mayor temperatura.

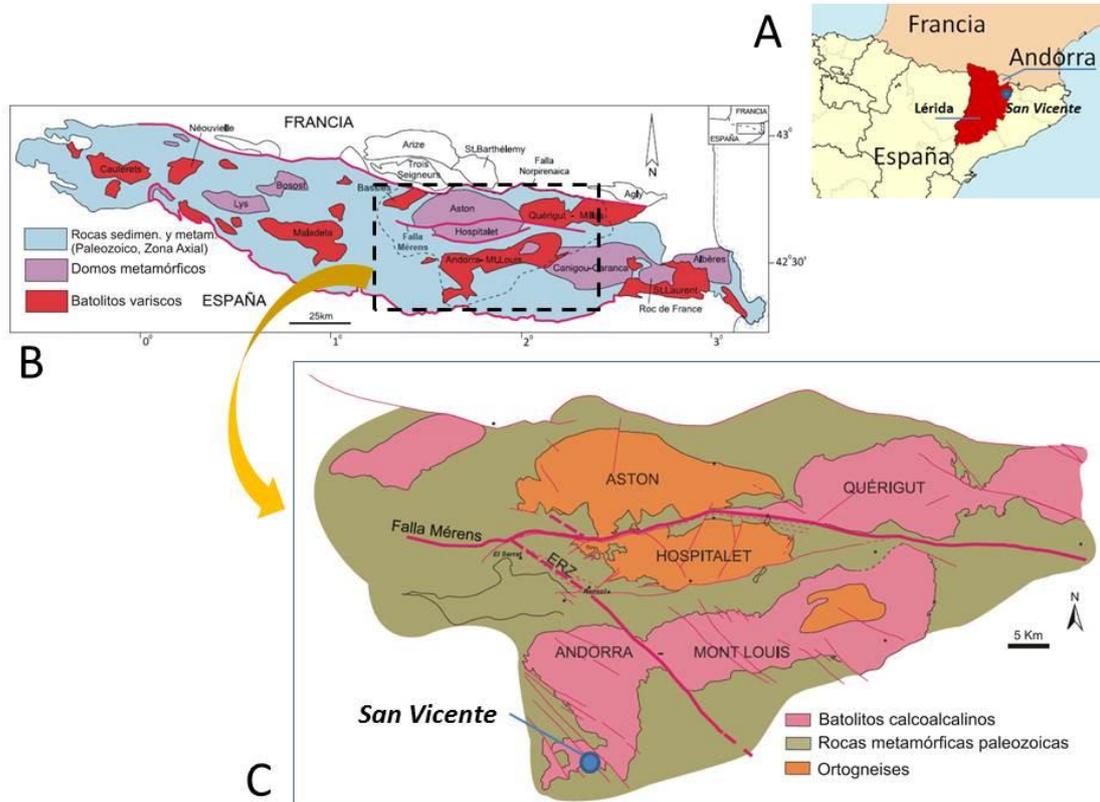


Fig. 1. Localización geográfica (A) y geológica (B y C) del sistema hidrotermal de San Vicente. En el esquema C, ERZ es falla de El Serrat-Ransol generada durante los últimos pulsos del periodo Varisco (modificado de Eeckhout y Bresser, 2014). La localización geológica sobre la cartografía del IGME puede verse en el Anexo 1.

3. Metodología

En este apartado se describe el conjunto de técnicas, métodos y procedimientos que han sido utilizados en este Trabajo Fin de Grado, así como la forma en que se han recopilado, analizado y utilizado los datos hidroquímicos del manantial de San Vicente.

3.1. Revisión de la bibliografía y recopilación de datos analíticos

En la realización de este trabajo se han utilizado cuatro análisis de las aguas termales de San Vicente (tabla 1), tres realizados por la CHE (Confederación Hidrográfica del Ebro) y uno por la empresa ENHER (ENHER, 1985). Los datos analíticos de la CHE, que corresponden a tres muestreos realizados los años 2011, 2013 y 2015, son de libre acceso y están disponibles en la página web de este organismo (<http://www.datossubterranas.chebro.es:81/WCAS/>); los de ENHER son inéditos y fueron obtenidos en una campaña de prospección geotérmica realizada en la zona durante 1984.

Tabla 1. Datos composicionales de la surgencia termal de San Vicente (Lérida). Las concentraciones están expresadas en mg/L.

	CHE (2011)	CHE (2013)	CHE (2015)	ENHER (1985)
Temp (°C)	38	33.1	37.6	37.8
pH	8.8	9.5	9.3	9.5
Conductividad (*)	208	260	219	262
Eh (mv)	217	-251	-140	-275
TSD (**)	184.67	172.65	179.78	193.51
HCO₃⁻	67.72	68.33	<10	63.21
NH₄⁺	<0.050	<0.050	<0.13	0.82
NO₂⁻	<0.0010	n.a	<0.020	n.a
Ca	n.a	3.11	<5	2.4
Mg	<0.15	<0.15	<2	0.1
Na	50.6	46.6	49.7	51.5
K	0.66	0.54	<1	0.8
Cl⁻	8.27	8.03	8.3	15.1
SO₄²⁻	26.4	29.2	26.7	38
NO₃⁻	0.11	<0.1	<1	0.1
PO₄³⁺	<0.05	n.a	<0.05	n.a
SiO₂	40.3	45.5	50.2	55
F	n.a	n.a	n.a	2.1
Li	n.a	n.a	n.a	0.072
B	n.a	n.a	n.a	0.05
Fe	n.a	n.a	n.a	0.1

(*) Conductividad medida en $\mu\text{S}/\text{cm}$, a 20° C en los análisis de la CHE y a 25° C en el de ENHER.

(**) TSD (Total de Sólidos Disueltos): valores calculados con el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013).
n.a. dato no analizado.

Para los datos de la CHE no se dispone de información detallada sobre la metodología de muestreo seguida aunque los valores de temperatura, pH y conductividad fueron medidos en campo. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Calidad de las Aguas de dicho organismo. Na, K, Ca, Mg, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻ se analizaron mediante cromatografía iónica; B, Li y Fe fueron determinados por espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo; SiO₂ y NO₂⁻ mediante espectrofotometría UV-VIS; y NH₄⁺ y alcalinidad (como HCO₃⁻) por volumetría con ácido.

En el análisis realizado por ENHER, la metodología de muestreo y análisis empleada siguió protocolos bastante estrictos. Temperatura, conductividad, pH y Eh fueron medidos in situ. Asimismo, se determinaron en campo los contenidos de NO₃⁻ y NH₄⁺, mediante electrodos selectivos y la alcalinidad total (como HCO₃⁻; tabla 1) por volumetría con ácido y determinación potenciométrica del punto final a pH= 4.5. Para el análisis del resto de componentes en laboratorio se tomaron dos alícuotas, una sin filtrar para el análisis de aniones, y otra filtrada y acidificada para el análisis de cationes, sílice disuelta y elementos menores.

Además de los datos analíticos del manantial de San Vicente, se han recopilado análisis de diferentes manantiales de aguas alcalinas (del mismo tipo que las del manantial de San Vicente), localizados en distintas zonas del Pirineo, tanto en la vertiente española como francesa. Estos análisis corresponden a los sistemas geotermales de Panticosa, Benasque, Caldas de Bohí, Cantallops, Les, Tredos, Arties y Sant Climent de Sescebes en España, a los de Luchon, Dorres, Barèges, Cauterets, Thués les Bains y Amélie en Francia y al de Escaldas en Andorra. La

localización de estos sistemas se muestra en el Anexo 2 y sus correspondientes datos analíticos en el Anexo 3.

3.2. Tratamiento de los datos analíticos

Para el tratamiento de los datos composicionales utilizados en este trabajo se han usado técnicas hidroquímicas clásicas (diagramas binarios y el diagrama de Piper) y metodologías más específicas como los cálculos de modelización geoquímica y los cálculos geotermométricos (que se describen en los subapartados 3.2.1 y 3.2.2).

Para la realización del diagrama de Piper se ha utilizado el software GW-CHART, un programa informático de acceso libre y disponible en la página web del U.S. Geological Survey (<https://www.usgs.gov/software/gwchart-a-program-creating-specialized-graphs-used-nn-groundwater-studies>). Para la elaboración de los diagramas binarios entre distintas variables se ha utilizado la hoja de cálculo Microsoft Excel (que también se ha empleado para el cálculo de estadísticos y la elaboración de tablas) y el programa Origin (OriginLab, 2007).

3.2.1. Cálculos de modelización geoquímica

De los cálculos disponibles actualmente en Modelización Geoquímica, en este trabajo se han empleado los cálculos de especiación-solubilidad y los de pautas de reacción, basados en supuestos de equilibrio (total o parcial) dentro de planteamientos termodinámicos.

3.2.1.1. Cálculos especiación-solubilidad

A partir de la concentración total de elementos disueltos analizados en una muestra de agua (y de otros parámetros relevantes de la misma, como su alcalinidad total, temperatura, pH, Eh, etc.) estos cálculos proporcionan la concentración, actividad y coeficientes de actividad de todas las especies acuosas así como el estado de saturación de la solución respecto a un conjunto de minerales de interés. Estos estados de saturación se expresan mediante el índice de saturación (I.S.), ecuación 1:

$$I.S. = \log \frac{PAI}{K(T)} \quad (1)$$

que expresa de forma logarítmica el cociente entre el producto de actividad iónica (P.A.I.) y la constante de equilibrio de la reacción mineral a la temperatura de interés. Valores de I.S. superiores a 0 indican situaciones de sobresaturación, inferiores a 0 de subsaturación e iguales a 0 de equilibrio.

Todos estos cálculos se han realizado con el software PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013) utilizando la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001) e incluyendo, además, el conjunto de valores termodinámicos propuesto por Michard (1983) para distintas fases aluminosilicatadas de interés (ver apartado 3.2.2.2).

3.2.1.2. Cálculos de pautas de reacción

Los cálculos de pautas de reacción permiten simular la evolución de sistemas de interacción agua-roca-gas en los que se producen reacciones homogéneas de especiación, de óxido-reducción (homogéneas y heterogéneas), de intercambio iónico, de adsorción, de disolución/exolución de gases, de disolución-precipitación de fases minerales puras o de soluciones sólidas (mediante aproximaciones termodinámicas o cinéticas) y de fraccionamiento de isótopos estables. El tratamiento de estos procesos puede incluirse en simulaciones complejas de mezcla de aguas,

cambio de temperatura, evaporación o precipitación-disolución mineral como fenómenos irreversibles desencadenantes de la evolución del sistema geoquímico.

De todo el conjunto de posibilidades que nos proporciona este tipo de cálculos, lo que interesa en este Trabajo de Fin de Grado es simular los efectos que tienen los cambios de temperatura sobre las condiciones del agua termal: cambios en el pH, en la distribución de las especies acuosas y, especialmente, en los estados de saturación en determinados minerales. Este tipo de simulación, en el ámbito del estudio de las aguas termales, ha pasado a constituir un cálculo geotermométrico específico (frecuentemente denominado como simulación geotermométrica o geotermometría multicomponente; Asta *et al.*, 2012; Spycher *et al.*, 2014 y referencias ahí indicadas) y, por tanto, se explicará en el apartado 3.2.2.2.

3.2.2. Geotermometría

En este apartado se describen las técnicas geotermométricas que han permitido realizar estimaciones de la temperatura de las aguas del manantial de San Vicente en su reservorio a partir de su composición química en la surgencia.

3.2.2.1 Geotermómetros clásicos

Los geotermómetros químicos clásicos son ecuaciones (de origen experimental o empírico) basadas en reacciones químicas heterogéneas, dependientes de la temperatura, a partir de las cuales se puede determinar la temperatura en el reservorio del sistema hidrotermal usando los contenidos elementales controlados por esas reacciones heterogéneas. El empleo de estos geotermómetros parte de unas hipótesis sobre las condiciones de las aguas en el reservorio y su evolución durante el ascenso a superficie (Asta *et al.*, 2012 y referencias ahí citadas):

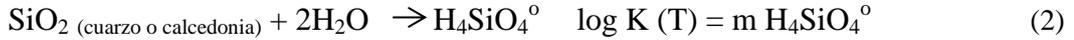
- El tiempo de residencia del agua en el sistema debe ser lo suficientemente largo para permitir que se alcancen situaciones de equilibrio termodinámico con los minerales presentes, a la temperatura del reservorio.
- Los contenidos de los elementos controlados por esas situaciones de equilibrio en profundidad no deben cambiar significativamente durante el ascenso de las aguas hasta la surgencia; es decir, no deben verse afectados por procesos de reequilibrio en el circuito de salida.

En la actualidad existe una gran cantidad de geotermómetros y ninguno de ellos proporciona una fiabilidad absoluta para poder aplicarlo a cualquier sistema de aguas termales independientemente de cual sea su naturaleza. Por ello, deben seleccionarse las técnicas y calibrados geotermométricos más adecuados en función de los caracteres composicionales de las manifestaciones termales estudiadas.

Los geotermómetros (y calibrados geotermométricos) empleados en este Trabajo Fin de Grado son los que han proporcionado mejores resultados para el cálculo de temperatura en profundidad en este tipo de sistemas geotermales de aguas alcalinas (por ejemplo Auqué *et al.*, 1998; Buil *et al.*, 2006; Asta *et al.*, 2010). A continuación se describen brevemente cada uno de los geotermómetros empleados.

Los geotermómetros basados en el contenido de sílice disuelta son los de uso más generalizado. Su calibrado suele ser experimental (solubilidad del cuarzo o calcedonia) y emplea el contenido de sílice disuelta como reflejo de los estados de equilibrio de las aguas respecto al cuarzo o la

calcedonia. Existen por ello, dos tipos, cuarzo-SiO₂ y calcedonia-SiO₂, y la aplicación de uno u otro depende de la fase silíceo con la que se supone que se establece el equilibrio en profundidad. No obstante, la aplicación de estas técnicas geotermométricas en los sistemas de aguas alcalinas tiene alguna peculiaridad que ha de tenerse en cuenta. La geotermometría basada en la sílice disuelta se fundamenta en la existencia de un equilibrio univariante expresado por la reacción:



Como refleja la reacción (2), el equilibrio entre cuarzo o calcedonia y la solución se establece a través de la especie H₄SiO₄⁰, circunstancia implícita en los calibrados geotermométricos de la sílice. Normalmente, el dato analítico disponible (como en nuestro caso) es la sílice total disuelta, SiO₂, (mSiO₂ = mH₄SiO₄⁰ + mH₃SiO₄⁻ + mH₂SiO₄²⁻) y, frecuentemente (si el valor de pH de las aguas está por debajo de 8.2-8.5), la contribución de las especies H₃SiO₄⁻ y el H₂SiO₄²⁻, es despreciable por lo que se puede considerar que el valor de SiO₂ corresponde al de H₄SiO₄⁰. Sin embargo, en las aguas termales alcalinas los valores de pH son superiores a 9 (tal como ocurre en las de San Vicente; tabla 1) y la proporción de sílice ionizada (fundamentalmente como H₃SiO₄⁻) en las surgencias puede llegar a constituir un importante porcentaje del total de sílice analizada (Auqué, 1993; Auqué *et al.*, 1997).

La proporción de la sílice ionizada en los sistemas termales alcalinos varía, además, con la temperatura y con el pH de las aguas durante su ascenso y enfriamiento. Por ello, la evaluación de la concentración de H₄SiO₄⁰ a la que se alcanza el equilibrio con cuarzo o calcedonia en profundidad debe realizarse, con precisión, utilizando códigos de modelización geoquímica que tengan en cuenta la acción del resto de ácidos débiles en la solución y los efectos de la temperatura (Auqué *et al.*, 1997 y referencias ahí citadas). Para ello puede utilizarse cualquiera de los códigos de pautas de reacción actualmente disponibles o aquellos más específicamente desarrollados para la realización de simulaciones geotermométricas (Michard *et al.*, 1986; Spycher *et al.*, 2014; ver apartado 3.2.2.2).

Otro de los geotermómetros utilizados es el que relaciona la temperatura con la relación Na/K de las aguas. Este geotermómetro es, normalmente, de calibrado empírico (ajustado con datos de los contenidos de Na y K de aguas en distintos sistemas geotermales) y, al igual que otros, se basa en un supuesto de equilibrio (dependiente de la temperatura) que, en este caso, se refiere a un equilibrio entre la solución termal, albita y feldespato potásico según la reacción:



Los geotermómetros de la sílice y el geotermómetro Na-K son considerados por muchos autores (por ejemplo, Michard *et al.*, 1986, 1989; Auqué *et al.*, 1997; Asta *et al.*, 2012) como los más adecuados para el cálculo de la temperatura en profundidad de manantiales termales de aguas alcalinas.

Adicionalmente también se han empleado los geotermómetros Ca-K (Michard, 1990), Ca-K-Na (Fournier y Truesdell, 1973) y Li (geotermometría del Li; Fouillac y Michard, 1981). Estos geotermómetros son de origen empírico, no tienen una base teórica concreta y han sido utilizados en numerosos manantiales de aguas alcalinas del Pirineo obteniéndose resultados dispares (tanto consistentes como inconsistentes con el resto de geotermómetros; por ejemplo, Auqué *et al.*, 1997, 1998; Michard *et al.*, 1986, 1989; Asta *et al.*, 2012), por lo que sus resultados deben ser considerados con prudencia.

De todos los calibrados existentes para los mencionados geotermómetros en la bibliografía, los utilizados en este Trabajo Fin de Grado han sido:

- Para el geotermómetro cuarzo-SiO₂ se ha usado los calibrados de Truesdell (1975) y Fournier y Potter (1982).
- Para el geotermómetro calcedonia-SiO₂ se ha usado los calibrados de Arnorsson *et al.* (1983) y Fournier y Potter (1982).
- Para el geotermómetro Na-K se han utilizado los calibrados de Michard (1990) y Fournier (1979).
- Para el geotermómetro Ca-K se ha usado el calibrado de Michard (1990).
- Para el geotermómetro Na-K-Ca se ha utilizado el calibrado original de Fournier y Truesdell (1973).
- Para el geotermómetro de litio se ha utilizado el calibrado de Foulliac y Michard (1981).

Las correspondientes ecuaciones geotermométricas de los calibrados seleccionados se muestran en el Anexo 5.

3.2.2.2 Simulaciones geotermométricas

A la hora de realizar las simulaciones geotermométricas hay que tener en cuenta que las soluciones termales en el reservorio han alcanzado situaciones de equilibrio parcial respecto a un conjunto de minerales y que durante el ascenso de estas aguas hacia la superficie tienen lugar, como mínimo, procesos de enfriamiento que ocasionan variaciones en la temperatura y el pH, además de una alteración en la distribución de las especies disueltas en las aguas y, en definitiva, una variación en el estado de saturación de la solución respecto a los minerales inicialmente en equilibrio en el reservorio.

La modelización geotermométrica se basa en invertir el proceso, es decir, simular el incremento de temperatura de la solución termal hasta que los estados de saturación de los minerales de interés converjan en la primitiva situación de equilibrio a la temperatura en cuestión (Michard y Roekens, 1983; Auqué *et al.*, 1998; Asta *et al.*, 2010; Pang y Reed, 1998; Spycher *et al.*, 2014). Los estados de saturación de las soluciones respecto a distintas fases minerales se expresan como valores del índice de saturación (I.S., ecuación 1) y se calcula su evolución al variar la temperatura, respecto a un conjunto de minerales factibles de establecer relaciones de equilibrio termodinámico en profundidad.

Estas simulaciones geotermométricas se pueden realizar tanto en condiciones de sistema cerrado como abierto (Reed y Spycher, 1984; Bethke, 1996; Auqué, 1993). En las simulaciones en sistema cerrado solo se hace variar la temperatura sin permitir la existencia de reequilibrios minerales (sin procesos de precipitación/disolución mineral que modifiquen las concentraciones elementales existentes en el reservorio de los sistemas). En las simulaciones en sistema abierto, a la vez que varía la temperatura, se permiten procesos de reequilibrio respecto a diferentes fases minerales. En los sistemas termales de aguas alcalinas es común establecer un equilibrio con caolinita, situación de equilibrio ampliamente constatada en este tipo de sistemas termales alcalinos (por ejemplo, Michard *et al.*, 1979; Michard, 1990; Michard y Roekens, 1983; Auqué *et al.*, 1998; Asta *et al.*, 2012).

Las simulaciones geotermométricas en este trabajo han sido realizadas mediante el software PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013) y la base de datos WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 2001) a

la que se han incorporado el conjunto de valores termodinámicos propuestos por Michard (1983) para la albita, feldespato potásico, caolinita, zoisita y laumontita (los criterios de selección de estas fases pueden verse en Auqué *et al.*, 1998).

3.2.3 Verificación de los datos analíticos de San Vicente

Para verificar la fiabilidad de los análisis disponibles se han usado las dos metodologías más frecuentes: el cálculo del desbalance de cargas del análisis y la estimación de su conductividad teórica. El porcentaje de desbalance de cargas se ha calculado usando el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013) con la base de datos termodinámicos WATEQ4F, mediante la ecuación:

$$\% \text{ Desbalance} = \left(\frac{\sum_{i=1}^l (m_i \cdot z_i) \text{cationes} - \sum_{i=1}^l (m_i \cdot z_i) \text{aniones}}{(\sum_{i=1}^l (m_i \cdot z_i) \text{cationes} + \sum_{i=1}^l (m_i \cdot z_i) \text{aniones}) / 2} \right) * 100 \quad (4)$$

en la que m_i representa la concentración molal de las especies disueltas y z_i representa su carga.

También se han calculado los valores de conductividad eléctrica teórica para cada agua, a la misma temperatura a la que se determinó su conductividad real, mediante el programa PHREEQC utilizando la base de datos PHREEQ.DAT preparada a tal fin. Los resultados se presentan en la tabla 2.

Los resultados obtenidos indican un porcentaje de desbalance inferior al 9% en la mayoría de las muestras, valor aceptable para aguas tan diluidas (Nordstrom *et al.*, 1989). La muestra CHE 2015 presenta un mayor desbalance (32'36%), relacionado con la ausencia de datos para la alcalinidad. Ca y K que se encuentran por debajo del límite de detección (tabla 1). Para la realización de cálculos geotermométricos con este análisis se han utilizado valores promedio para dichos componentes que han sido obtenidos a partir del resto de análisis disponibles. La muestra de ENHER (1985) muestra el menor valor de desbalance (tabla 2) y, a la vez, es la que muestra unos valores de conductividad eléctrica medida y calculada más próximos entre sí (tabla 2) por lo que, a priori, se trataría de la muestra más fiable y la que se tomará como muestra de referencia en el estudio de las aguas termales de San Vicente.

Tabla 2. Datos de conductividad eléctrica medida y calculada (CHE a 20° y ENHER a 25°), así como el desbalance de cargas (en %) para los análisis del manantial de San Vicente.

Análisis	Conductividad eléctrica (µS/cm)		% Desbalance calculado
	Medida	Calculada	
CHE 2011	208	189	8'14
CHE 2013	260	190	6'16
CHE 2015	219	148	32'36
ENHER 1985	262	249	0'95

4. Presentación de los resultados

Los resultados obtenidos en este trabajo se presentan en cuatro partes: características hidroquímicas generales (subapartado 4.1), especiación y estados de saturación mineral en condiciones de surgencia (subapartado 4.2), resultados de los geotermómetros clásicos (subapartado 4.3) y resultados de las simulaciones geotermométricas (subapartado 4.4).

4.1. Características hidroquímicas generales

Las aguas termales de San Vicente presentan temperaturas de surgencia entorno a los 38°C, muestran una muy baja mineralización (con valores de TSD entorno a los 190 mg/L), un carácter sulfuroso y valores de pH elevados (8,8 a 9,5; tabla 1). Tienen altos contenidos en SiO₂ y su composición catiónica está dominada por el Na, con contenidos bajos de Ca y, especialmente, de Mg (por debajo del límite de detección analítico en la mayoría de los casos; tabla 1). El anión con mayor concentración es el HCO₃⁻, mostrando SO₄²⁻ y Cl⁻ menores contenidos. Se trataría, por tanto, de aguas con un claro carácter bicarbonatado-sulfatado sódico (véase el diagrama de Piper en el Anexo 4).

En conjunto, los caracteres geoquímicos de las aguas termales de San Vicente resultan coincidentes con los del resto de sistemas termales de aguas alcalinas instaladas en los materiales graníticos del Pirineo. Más en detalle, los valores de pH y contenidos de Na, SiO₂, F⁻, Mg, HCO₃⁻, Ca, Cl⁻ y SO₄²⁻ se encuentran dentro de los rangos definidos por el resto de aguas termales alcalinas del Pirineo a excepción de los contenidos de K que son inferiores en algún caso (fig. 2 y Anexo 3).

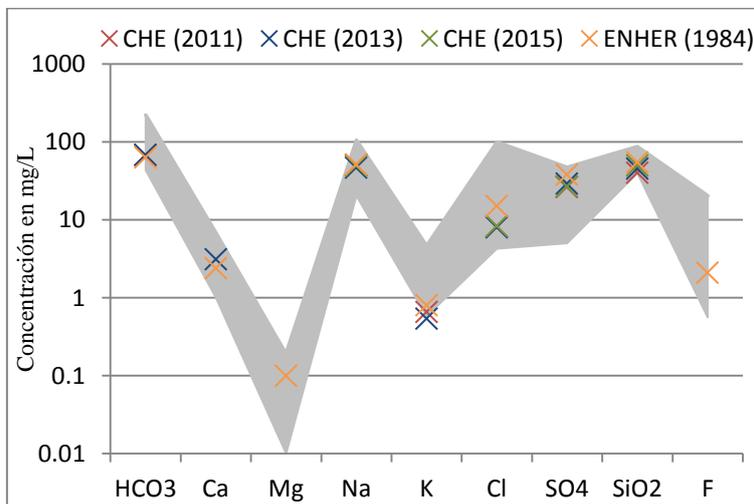


Fig. 2. Comparación de las concentraciones de los diferentes componentes analizados en el manantial de San Vicente con las de otros manantiales termales de aguas alcalinas en el Pirineo (Anexo 3). El sombreado corresponde con el rango definido por los contenidos encontrados en los manantiales de aguas alcalinas recopilados en este Trabajo Fin de Grado.

Por otro lado, los valores de temperatura y pH de las aguas de San Vicente se integran dentro de la pauta inversa que presentan estos parámetros en todas las aguas termales alcalinas del Pirineo (fig. 3). Esta relación inversa entre pH y temperatura está asociada a los reequilibrios de los pares ácidos-base activos (H₄SiO₄⁰ - H₃SiO₄⁻, HCO₃⁻ - CO₃²⁻, etc) al descender la temperatura tal como se discutirá más adelante en el apartado 5.

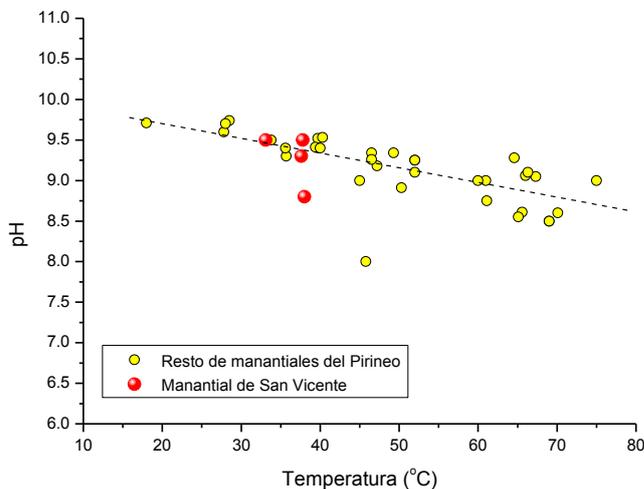


Fig. 3. Situación de las aguas termales de San Vicente en la pauta definida por la temperatura de surgencia y el valor de pH de todas las muestras de aguas termales alcalinas recopiladas

Más en detalle, las aguas del manantial de San Vicente muestran algunas variaciones composicionales en los análisis disponibles. En algunos sistemas termales pirenaicos se han detectado cambios en la temperatura y composición química de los manantiales provocados por procesos de mezcla con aguas más frías y superficiales (por ejemplo, Asta *et al.*, 2010, 2017). Estos procesos de mezcla, además de un descenso de la temperatura, provocan una disminución en las concentraciones de los componentes que muestran elevados contenidos en este tipo de aguas termales (como el Na y SiO₂) y/o un aumento en la concentración de aquéllos que aparecen con contenidos característicamente muy bajos como, por ejemplo, el magnesio (elemento que suele ser usado como trazador de mezcla en estos tipo de sistemas termales; Michard, 1990).

Las muestras del manantial de San Vicente tienen una temperatura realmente constante (entre 37.6 y 38 °C; tabla 1) desde 1984, lo que no parece sugerir la existencia de este tipo de procesos de mezcla. Sólo la muestra tomada por la CHE en 2013 tiene una temperatura apreciablemente inferior (33.1 °C; tabla 1) y los contenidos más bajos de Na y K. Sin embargo, los contenidos del resto de elementos (SiO₂, SO₄²⁻, Cl⁻, o Ca) no son los más bajos y las concentraciones de Mg están por debajo del límite de detección (tabla 1). Por tanto, es difícil achacar las variaciones observables en los análisis de San Vicente a la existencia de procesos de mezcla con aguas más frías que afectarían, de forma esporádica, a las aguas termales pero no es descartable que exista algún problema asociado al tratamiento y estabilización de las muestras durante el muestreo de las aguas (o al tiempo transcurrido desde su toma hasta la realización del análisis) en los datos de la CHE.

4.2. Especiación y estados de saturación mineral en condiciones de surgencia

Los cálculos de especiación-solubilidad para las aguas en condiciones de surgencia pueden complementar la caracterización de algunos aspectos destacados de las aguas termales de San Vicente. Los trabajos previos realizados en sistemas análogos al aquí estudiado permiten dirigir el interés de estos cálculos hacia la verificación de determinadas características. Por ello, los cálculos de especiación se han centrado en el análisis de la distribución de las especies de aluminio y sílice, como elementos básicos en la comprensión de la evolución geoquímica de este tipo de sistemas. Los cálculos de índices de saturación se han realizado respecto a los minerales para los que se ha verificado la existencia de condiciones de equilibrio con la solución termal en los reservorios de este tipo de sistemas. Asimismo se han calculado los valores de la presión parcial de CO₂ de las soluciones termales. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados seleccionados de los cálculos de especiación-solubilidad realizados en condiciones de surgencia para el manantial de San Vicente. La concentración de la especie está expresada en unidades molales y la presión parcial del CO₂ en atmósferas (expresada en forma logarítmica, log pCO₂).

Muestra	CHE (2011)	CHE (2013)	CHE (2015)	ENHER (1985)
pH	8.8	9.5	9.3	9.5
T (C°)	38	33.1	37.6	37.8
IS Cuarzo	0.56	0.53	0.56	0.52
IS Calcedonia	0.29	0.26	0.29	0.25
IS Feld. potásico	0.36	0.85	0.84	1.05
IS Albita	0.06	0.55	0.53	0.67
IS Calcita	---*	0.18	0.16	-0.05
Total Si	6.71E-04	7.57E-04	8.36E-04	9.16E-04
H ₄ SiO ₄ ⁰	5.84E-05	4.60E-04	5.70E-04	5.24E-04
H ₃ SiO ₄ ⁻	8.71E-05	2.97E-04	2.66E-04	3.91E-04
H ₂ SiO ₄ ⁻²	9.61E-09	1.24E-07	9.11E-08	2.17E-07
HCO ₃ ⁻	9.20E-04	5.22E-04	5.64E-04	3.46E-04
CO ₃ ⁻²	3.99E-05	1.06E-04	7.72E-05	7.60E-05
log pCO ₂	-3.95	-4.93	-4.67	-5.08

*Sin valor de IS debido a la ausencia de calcio en el análisis de la muestra CHE 2011 (Tabla 1).

La especiación de la sílice en el manantial de San Vicente se encuentra considerablemente influida por su carácter básico y la sílice disuelta se reparte entre las especies $H_4SiO_4^0$ y $H_3SiO_4^-$ (la concentración de $H_2SiO_4^-$ es mucho menor; Tabla 3), siendo la proporción de la especie ionizada $H_3SiO_4^-$ mayor en las muestras con mayor valor de pH (fig. 4).

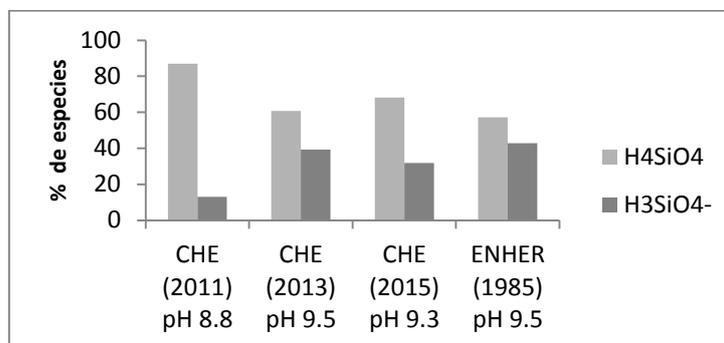


Fig. 4. Distribución de las especies de la sílice $H_4SiO_4^0$ y $H_3SiO_4^-$ expresada en porcentaje respecto al total de sílice disuelta.

La presencia de un porcentaje elevado de la especie ionizada $H_3SiO_4^-$ tiene una gran trascendencia en el sistema hidrotermal de San Vicente ya que, por un lado, delimita la existencia de proporciones apreciables de una especie no carbonatada que contribuye a la alcalinidad total y, por otro, constituye un par ácido-base ($H_4SiO_4^0$ - $H_3SiO_4^-$) activo que juega un papel muy importante en la evolución del pH durante el ascenso de las aguas. Además, dificulta la utilización del clásico geotermómetro cuarzo/calcedonia- SiO_2 (ver apartado 3.2.2.1).

La distribución de las especies carbonatadas se encuentra dominada por el HCO_3^- (tabla 3) observándose pequeñas variaciones en función de la temperatura y el pH. Las mayores concentraciones de CO_3^{2-} están asociadas a la muestra CHE 2013, con uno de los valores de pH más elevados (9.5) y con la menor temperatura.

Los cálculos de especiación también permiten hacer una estimación de los valores de la presión parcial de CO_2 de las aguas. Las aguas de San Vicente presentan valores muy bajos (log pCO_2 entre -3.95 y -5.04; tabla 3), por debajo del valor de la presión parcial atmosférica (log $pCO_2 = -3.5$), con los valores más bajos asociados a las muestras con valores de pH más altos en surgencia (fig. 5A y tabla 3). Esta característica evidencia que las aguas termales tienen una tendencia a captar CO_2 de la atmósfera cuando pasan a condiciones subaéreas. Además, sugiere que la muestra CHE 2011 ha podido sufrir este proceso de ganancia de CO_2 como responsable del valor “anómalamente” bajo de pH que tiene respecto a las demás (tabla 1).

No se dispone de datos sobre el contenido en aluminio en las muestras de San Vicente y, por ello, se ha determinado un valor teórico. Este valor se ha calculado mediante el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013), asumiendo la existencia de un equilibrio respecto a la caolinita, que como se ha indicado (ver apartado 3.2.2.2), es una circunstancia ampliamente constatada en este tipo de sistemas termales alcalinos.

Los resultados de especiación del aluminio en todas las muestras del manantial de San Vicente indican que la forma dominante es el $Al(OH)_4^-$, que representa prácticamente el 100% del aluminio total disuelto (el resto de las formas hidrolizadas representan porcentajes insignificantes, lo mismo que las formas aluminio-fluoruradas). Estos resultados son coherentes con los elevados valores de

pH existente en condiciones de surgencia. Lo mismo ocurre en otros sistemas hidrotermales de igual naturaleza ubicados en diferentes zonas del Pirineo (p. ej., Michard, 1990).

En la tabla 3 también se indican los valores de índice de saturación (IS, ecuación 1) respecto a algunas de las fases minerales de interés para el sistema geotermal de San Vicente. Respecto a las variedades alotrópicas de la sílice tanto el cuarzo como la calcedonia presentan valores de IS que indican estados de sobresaturación de la solución respecto a esas fases minerales, más marcadas en caso del cuarzo. Los valores de IS respecto a los feldspatos indican también, en la mayoría de los casos, estados de sobresaturación excepto en la muestra CHE 2011, donde la albita se encontraría en una situación próxima al equilibrio (tabla 3), posiblemente debido a los bajos valores de SiO_2 y pH de esta muestra respecto a las demás (tabla 1).

En cualquier caso, las aguas termales de San Vicente, en condiciones de surgencia, están sobresaturadas respecto a la mineralogía fundamental de los materiales constitutivos de su reservorio (cuarzo o calcedonia, feldespato potásico y albita) y con los que, previsiblemente, se encuentran en equilibrio a una mayor temperatura en profundidad (estos minerales incrementan su solubilidad al aumentar la temperatura).

Mención especial merece la calcita, mineral que se encuentra en una clara situación de equilibrio (tabla 3), dentro de la incertidumbre normalmente considerada para el cálculo de IS ($\text{IS} = 0.0 \pm 0.3$; Nordsstrom y Ball, 1989). Esta situación de equilibrio es común a la observada en otras muchas manifestaciones de aguas alcalinas en el Pirineo, independientemente de su temperatura o pH (fig. 5B; Auqué *et al.*, 1997). Esta circunstancia sugeriría la existencia efectiva de procesos de reequilibrio en las soluciones termales respecto a la calcita (mineral que se encuentra en equilibrio en el reservorio de este tipo de sistemas; Michard y Roekens, 1983; Michard *et al.*, 1986, 1989; Auqué *et al.*, 1998; Asta *et al.* 2010, 2012) durante su ascenso a la superficie. Este aspecto se discutirá más detalladamente en el apartado 5 de este trabajo.

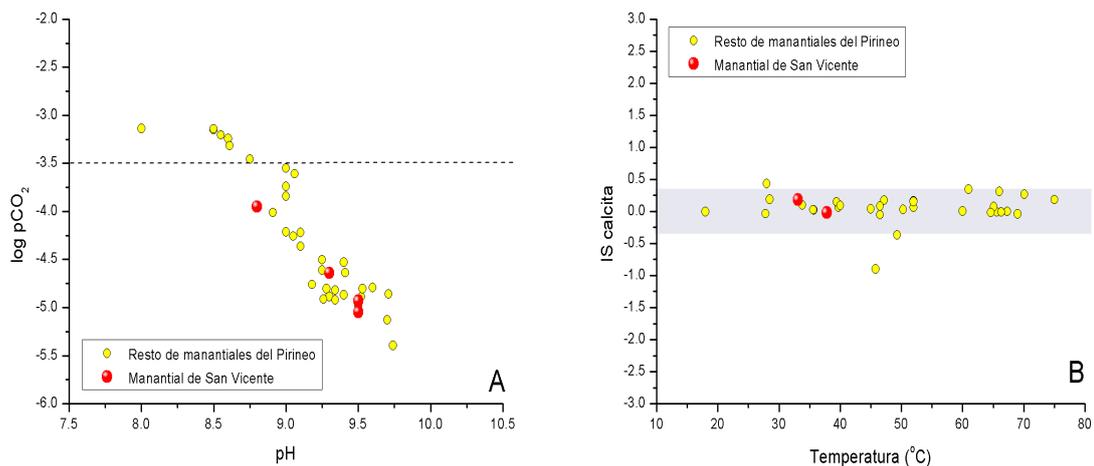


Fig. 5. Valores de presión parcial del CO_2 frente al pH (A) y valores del índice de saturación de la calcita frente a la temperatura (B) de las muestras del manantial de San Vicente comparadas con el resto de manantiales recopilados en el Anexo 3. En la figura A se muestra el valor atmosférico de presión parcial de CO_2 con línea discontinua. En la figura B la zona sombreada corresponde a la incertidumbre de $\pm 0,3$ unidades en el cálculo del índice de saturación de calcita (ver texto).

4.3. Resultados de los geotermómetros clásicos

En la tabla 4 se presentan los valores de temperatura obtenidos para el reservorio del sistema hidrotermal de San Vicente mediante la utilización de los geotermómetros clásicos considerados en este trabajo (apartado 3.2.2.1).

Tabla 4. Resultados de la temperatura en profundidad (en grados centígrados) obtenida mediante la aplicación de distintos geotermómetros químicos para el manantial de San Vicente con sus correspondientes promedios.

Muestra	GEOTERMÓMETROS								
	SiO ₂ - Cuarzo		SiO ₂ - Calcedonia		Na - K		Ca-K	Na - K - Ca	Li
	Truesdell (1975)	Fournier y Potter (1982)	Fournier y Potter (1982)	Arnorsson et al. (1983)	Michard (1990)	Fournier (1979)	Michard (1990)	Fournier y Truesdell (1973)	Foulliac y Michard (1981)
CHE (2011)	92.17	92.03	61.42	63.35	70.26	88.23	-	-	-
CHE (2013)	97.6	97.48	67.23	68.81	65.24	82.80	44.15	40.17	-
CHE (2015)	102.12	102.01	72.10	73.36	70.82	88.84	47.14	42.60	-
ENHER (1985)	106.41	106.32	76.74	77.69	77.95	96.56	59.99	56.49	78.35
PROMEDIO	99.57	99.46	69.37	70.80	71.07	89.11	50.42	46.42	

Al comparar los resultados de los dos geotermómetros de la sílice (tabla 4) se puede observar que existe una diferencia de 30 grados centígrados entre los valores que proporcionan los geotermómetros de cuarzo-SiO₂ y calcedonia-SiO₂, con valores en torno a los 99 ± 7 ° C para el cuarzo y 69 ± 8 ° C para la calcedonia.

Los calibrados del geotermómetro Na-K dan un promedio de temperatura en torno a los 80 °C (de 71 a 89 °C; tabla 4). Este geotermómetro puede considerarse razonablemente fiable para el estudio de aguas termales alcalinas ya que el equilibrio en el que se basa (albita y feldespato potásico; reacción 3) suele verificarse con asiduidad en este tipo de sistemas. Además, sus resultados no se ven alterados si existen procesos de mezcla con aguas más frías.

Los resultados proporcionados por el geotermómetro Na-K-Ca y Ca-K indican temperaturas en profundidad bajas (tabla 4), mucho más próximas a la temperatura de surgencia que el resto de geotermómetros, lo que pone en duda su fiabilidad. Similares resultados se han obtenido con estos geotermómetros en otros sistemas de aguas alcalinas, debiéndose estos valores a procesos secundarios que afectan al calcio disuelto durante el ascenso de las soluciones termales (intercambio iónico o reequilibrio con aluminosilicatos cálcicos; Asta *et al.*, 2012 y referencias ahí citadas). Finalmente, el geotermómetro de Li (solo se ha podido aplicar en la muestra de ENHER, 1985) proporciona una temperatura de 78'35 ° C (tabla 4).

En conjunto, los resultados obtenidos por los geotermómetros clásicos indicarían un rango de temperaturas en profundidad de 61 a 106° C (88 ± 25'5 °C), incluyendo las temperaturas derivadas de los geotermómetros cuarzo-SiO₂, calcedonia-SiO₂, Na-K y Li. Delimitar cuál de las dos fases silíceas es la que controla los contenidos de sílice disuelta en las aguas de San Vicente, a partir de estos resultados, es problemático.

Por otro lado, como se ha advertido en el apartado 3.2.2.1, hay que tener cuidado a la hora de interpretar los resultados de los geotermómetros de la sílice ya que, normalmente, asumen que la sílice total disuelta se encuentra como H₄SiO₄⁰ y, en nuestro caso, la proporción de especie disociada H₃SiO₄⁻ es importante (fig. 4). Los resultados de las simulaciones geotermométricas ayudarán a clarificar esta circunstancia.

4.3. Resultados de las simulaciones geotermométricas

Los resultados de las simulaciones geotermométricas realizadas en condiciones de sistema abierto respecto a la caolinita (manteniendo el equilibrio con este mineral) para cada análisis se muestran en la fig. 5, considerando las fases minerales que frecuentemente definen situaciones de equilibrio en los reservorios de este tipo de aguas (calcedonia, albita, cuarzo, feldespato potásico y calcita, además de algunos aluminosilicatos cálcicos como zoisita y laumontita). En la tabla 5 se indican el pH y la temperatura de equilibrio obtenidos para estos minerales.

Tabla 5. Valores de pH y temperatura (T, en grados centígrados) en condiciones de equilibrio para los minerales que constituyen la asociación característica del sistema hidrotermal de San Vicente.

Fase mineral	CHE (2011)*		CHE (2013)		CHE (2015)		ENHER (1985)	
	pH	T	pH	T	pH	T	pH	T
Calcedonia	8.58	55	9.3	46	9.0	55	9.3	51
Cuarzo	8.22	87	8.78	84	8.5	91	8.7	91
Albita	8.76	41	8.98	69	8.8	73	8.8	86
Feldespato potásico	8.64	52	9.06	63	8.8	68	8.9	78
Laumontita	-	-	8.49	105	8.5	98	8.4	40
Zoisita	-	-	8.72	88	8.5	92	8.8	85

*En el análisis de CHE 2011 no aparecen resultados para laumontita y zoisita, debido a que estos minerales no alcanzan el equilibrio en la simulación (fig. 5D).

La simulación geotermométrica del análisis de ENHER (1985) muestra un considerable grado de convergencia (fig. 5A) entre las curvas del cuarzo, albita, feldespato potásico y zoisita, definiendo una temperatura en torno a los $84.5 \pm 6.5^\circ\text{C}$. La temperatura de equilibrio para la calcedonia es notablemente menor (51°C ; tabla 5) lo mismo que para la laumontita (40° ; ver más abajo). La curva de saturación de la calcita sigue una pauta paralela y muy próxima al valor de I.S.=0 (fig. 5A), lo que sugiere que se encuentra en un estado de equilibrio permanente frente a la variación de temperatura. Los resultados obtenidos con este análisis indicarían que la variedad alotrópica de la sílice con la que se establece el equilibrio en profundidad es el cuarzo; y la temperatura deducida en profundidad sería asimismo consistente con la deducida a partir del geotermómetro Na-K (tabla 4).

Los resultados de las simulaciones geotermométricas realizadas con las muestras de la CHE (figs. 5B, C y D), a diferencia de los resultados proporcionados por la muestra de ENHER (1985), muestran un menor grado de convergencia hacia una única temperatura en equilibrio, especialmente en la muestra CHE 2011 (fig. 5D). Excluyendo los valores de temperatura obtenidos para la laumontita (cuyas curvas de I.S. muestran muy escasa pendiente, y, por tanto, son de escaso valor geotermométrico; Auqué *et al.*, 1988), el rango de temperatura deducido de los equilibrios con albita, feldespato potásico, cuarzo y zoisita para la muestra CHE 2013 sería de $75.5 \pm 12.5^\circ\text{C}$ (frente a una temperatura para la calcedonia de 46°C), para la muestra CHE 2015 sería de $80 \pm 12^\circ\text{C}$ (frente a un valor para la calcedonia de 55°C) y para la muestra CHE 2011 de $69.5 \pm 17.5^\circ\text{C}$ (frente a un valor para la calcedonia de 55°C ; tabla 5).

Los valores promedio de temperatura en profundidad son más bajos y el rango de variación más alto que el obtenido con la muestra de ENHER (1985). Estas diferencias se encontrarían provocadas por: a) la falta de datos analíticos para algunas muestras de la CHE (en la muestras de 2011 no se analizó el calcio y en la de 2105 Ca y K estaban por debajo del límite de detección; tabla 1) y la utilización de valores promedio para los mismos (apartado 3.2.4); y b) por las

diferencias en la concentración de algunos componentes importantes (como en SiO_2 o K) o en los valores de pH (tabla 1).

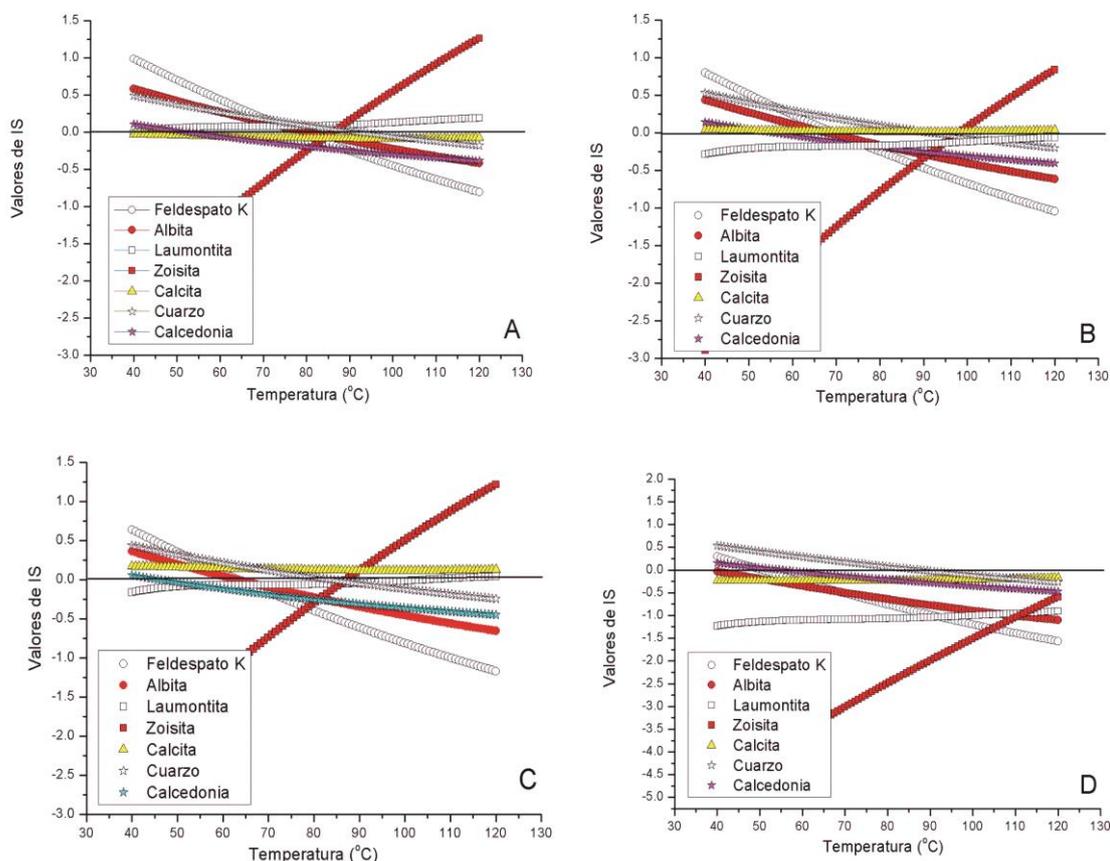


Fig. 5 Resultados de las simulaciones geotermométricas realizadas con las cuatro muestras disponibles del manantial de San Vicente: ENHER 1985 (A), CHE-2015 (B), CHE-2013 (C) y CHE-2011 (D). La muestra CHE 2015 no dispone de datos analíticos de Ca, K y HCO_3^- y la muestra CHE-2011 no dispone de datos analíticos de Ca. Para el cálculo con estas muestras se han considerado los valores promedio de esos elementos obtenidos a partir del resto de muestras.

Estas circunstancias son especialmente significativas en la muestra CHE 2011 en la que se conjugan los valores de pH y de concentración de SiO_2 más bajos de todas las muestras disponibles. Ello provoca que el rango de variación de la temperatura en profundidad sea el más amplio de todos (69.5 ± 17.5 °C) y que, en ese rango, se incluyan tanto las temperaturas de equilibrio deducidas para cuarzo como para calcedonia. Un análisis de sensibilidad de los cálculos geotermométricos frente al valor de pH para esta muestra (cambiando el valor de pH de esta muestra a 9.5, en vez del medido, 8.8) indica que las temperaturas de equilibrio, por ejemplo, para la albita y feldespato potásico serían de 60°C y 68 °C, respectivamente (en vez de los 41 y 52 °C obtenidos inicialmente; tabla 5). Ello da una idea de la importancia del valor de pH medido en surgencia sobre la estimación de las temperaturas de equilibrio en profundidad.

Los resultados del resto de muestras de la CHE se aproximan mucho más a los obtenidos por la muestra de ENHER (1985) e indicarían, asimismo, que la sílice disuelta se encuentra controlada por cuarzo en vez de por calcedonia.

Finalmente, los resultados de las simulaciones geotermométricas respecto a cuarzo y calcedonia también permiten cuantificar el efecto de usar la sílice total analizada en los geotermómetros clásicos de la sílice (apartado 3.2.2.1). En las simulaciones, PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013) calcula la concentración específica de las especies de la sílice (por ejemplo, la de H_4SiO_4^0) que hay a cada temperatura considerada y evalúa, por tanto, correctamente los estados de saturación respecto a cuarzo y calcedonia.

Si se comparan los resultados de los geotermómetros cuarzo- SiO_2 y calcedonia- SiO_2 (tabla 4) con las temperaturas de equilibrio respecto a esos minerales calculados a través de las simulaciones (tabla 5) puede verse que los valores de temperatura proporcionados por los geotermómetros son siempre mayores y que existen diferencias notorias que pueden alcanzar los 20 °C dependiendo de la muestra y mineral considerado. Estas diferencias son consistentes con los valores de pH a los que alcanzan el equilibrio cuarzo y calcedonia, casi siempre por encima de 8.5 (tabla 5), menores que en surgencia pero todavía lo suficientemente altos como para que parte de la sílice disuelta esté disociada en el reservorio. En otros sistemas termales de aguas alcalinas en el Pirineo, como los estudiados por Auqué *et al.* (1998), estas diferencias no son tan importantes.

5. Discusión

La determinación de la temperatura en el reservorio del sistema de San Vicente mediante distintas técnicas geotermométricas ha mostrado algunas complicaciones derivadas, fundamentalmente, de la presencia de un porcentaje elevado de especies ionizadas de la sílice y de la existencia de distinto tipo de incertidumbres en algunos de los análisis disponibles. Sin embargo, la utilización de cálculos de modelización geoquímica ha permitido tratar estas incertidumbres y obtener una aproximación razonable a las condiciones de las aguas termales en el reservorio.

Los resultados de la simulación geotermométrica realizada con el análisis aparentemente más fiable, el de ENHER (1985) indicaría la existencia de una situación de equilibrio entre cuarzo, albita, feldespato potásico, caolinita, calcita y zoisita a una temperatura de $84.5 \pm 6.5^\circ$. Pese a las incertidumbres en los análisis, el resto de muestras (excepto la muestra CHE 2011, ya discutida) proporcionarían resultados bastante similares de temperatura ($75.5 \pm 12.5^\circ\text{C}$ y $80 \pm 12^\circ\text{C}$) definidos por la misma asociación mineral. En conjunto, estos resultados serían perfectamente consistentes con las temperaturas deducidas mediante los geotermómetros clásicos de Li y de Na-K (tabla 4) e indicarían la existencia de una asociación mineral en equilibrio en el reservorio de San Vicente similar a la identificada en otros sistemas termales alcalinos (por ejemplo, Michard *et al.*, 1979, 1986; Michard y Roekens, 1983; Auqué *et al.*, 1988; Asta *et al.*, 2012) como responsable de sus principales características composicionales.

Los resultados de las simulaciones realizadas permiten, además, estimar el valor de pH (y de presión parcial de CO_2) de las aguas de San Vicente en su reservorio. Tomado como referencia la muestra de ENHER (1985), y a las condiciones de temperatura estimadas para la asociación mineral en equilibrio en el reservorio, el valor de pH estaría en torno a 8.8 ± 0.1 , (tabla 5) y el de presión parcial de CO_2 (como $\log p\text{CO}_2$) estaría entre -3.9 y -4.1.

El valor calculado de pH en el reservorio es inferior al medido en condiciones de surgencia (pH en torno a 9.3, excluyendo la muestra anómala CHE 2011; tabla 1) y la presión parcial de CO_2 mayor (entre -4.67 y -5.08 en condiciones de surgencia; tabla 1) lo que implica que, durante el ascenso de las aguas, se produce un aumento del pH y una disminución de la presión parcial de CO_2 . El

aumento de pH durante ese ascenso sería de 0'01- 0'015 unidades por grado centígrado, valores similares a los obtenidos en otros sistemas geotermales alcalinos y en experimentos de enfriamiento realizados en soluciones termales alcalinas (por ejemplo, Auqué *et al.*, 1998). La variación del pH se encuentra fundamentalmente controlada por el proceso de enfriamiento y sus efectos en el reequilibrio de los pares ácidos- base activos en estas soluciones (H^+/OH^- , HCO_3^-/CO_3^{2-} , $H_4SiO_4/H_3SiO_4^-$, etc; Auqué *et al.*, 1998). Ello implicaría que el carácter alcalino de este tipo de aguas termales se ve remarcado por el descenso de temperatura durante su ascenso a superficie.

Durante el ascenso de las aguas termales se produce asimismo un reequilibrio con caolinita (supuesto manejado en las simulaciones geotermométricas) que se traduciría en un proceso de precipitación de este mineral en el circuito de salida. Los resultados obtenidos con PHREEQC indican que la masa de caolinita precipitada sería de $1.1 \cdot 10^{-5}$ a 1.310^{-5} moles/L, una cantidad no lo suficientemente importante como para influir significativamente en los contenidos de SiO_2 de las aguas o en la evolución del pH durante su ascenso (Auqué *et al.*, 1998).

Los resultados obtenidos con los geotermómetros Na-K-Ca y Ca-K sugieren también que las aguas termales han podido sufrir, además, procesos secundarios que afectan al calcio disuelto durante el ascenso (intercambio iónico o reequilibrio con aluminosilicatos cálcicos; apartado 4.3). Sin embargo, de existir, sus efectos no serían lo suficientemente importantes como para alterar el equilibrio con calcita que se discute a continuación.

La situación de equilibrio respecto a la calcita es un hecho característico en los sistemas de aguas alcalinas tanto en surgencia (fig. 5B) como en profundidad (apartado 4.3). Durante el ascenso y disminución de temperatura de las aguas termales, inicialmente en equilibrio con calcita, sería esperable que las aguas subsaturasen respecto a ese mineral (la solubilidad de la calcita aumenta al disminuir la temperatura) y, por tanto, que hubiese una disolución de calcita durante el ascenso de las aguas. Sin embargo, las simulaciones geotermométricas evidencian que se mantiene una situación de equilibrio constante (I.S. próximo a cero) durante la variación de temperatura en todas las muestras consideradas (fig. 5), sin procesos de disolución por medio.

Esta situación implica que el aumento de la solubilidad de la calcita ($K(T)$ en la ecuación 5) durante el ascenso de las soluciones se ve compensada por el incremento de las concentraciones de CO_3^{2-} asociado al aumento de pH que sufren las aguas durante en ese ascenso. De esta forma, el valor de I.S. de la calcita expresado como:

$$I.S. \text{ calcita} = \log \frac{aCO_3^{2-} * aCa^{2+}}{K(T)} \quad (5)$$

se compensaría y permanecería próximo a cero durante el ascenso de las soluciones. Similares conclusiones se han obtenido en otros sistemas de este tipo (por ejemplo, Asta *et al.*, 2010, 2012).

Finalmente, a partir de la temperatura más probable calculada en profundidad para el reservorio del manantial de San Vicente (de $84.5 \pm 6.5^\circ$), de la temperatura media en superficie ($16^\circ C$) y del gradiente geotérmico en la zona de estudio ($3^\circ C$ cada 100 metros; Puig *et al.*, 2010), puede determinarse la profundidad a la que se encuentra el reservorio, en torno a los $2'07 \pm 0.2$ km. Aunque esta profundidad puede parecer elevada, lo cierto es que no es de las mayores deducidas en este tipo de sistemas termales, que pueden alcanzar los 5 km (Auqué, 1993; Asta *et al.*, 2010).

6. Conclusions

The waters of the geothermal system of San Vicente can be included in the group of waters known as alkaline thermal waters located in granitic materials. They present high pH values (8.8 to 9.5), upwelling temperatures around 38 °C and a very low mineralisation (TSD values around 190 mg/L).

The speciation-solubility calculations have shown that the speciation of the silica in the spring is considerably influenced by the basic character of the waters and that it is distributed between the species H_4SiO_4^0 and H_3SiO_4^- . The carbonate species are dominated by HCO_3^- and the $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ species is the dominant form of aluminium in the solution. The CO_2 partial pressure values are very low (lower than the atmospheric partial pressure values) which will enhance the tendency of the waters to capture CO_2 from the atmosphere when they pass to subaerial conditions. The calculated values of mineral saturation index (S.I.) indicate that the waters are supersaturated with respect to quartz, chalcedony, potassium feldspar and albite.

The temperature in the reservoir obtained by the use of classical geothermometers (88 ± 25.5 °C), is considerably improved by the application of geothermometric simulations in open system conditions with respect to kaolinite. These simulations delimit the temperature range to values of 85 ± 7 °C, and indicate that the waters of San Vicente are in equilibrium with respect to a mineral association constituted by albite, quartz, potassium feldspar, calcite, kaolinite and some calcium aluminosilicate such as zoisite. In addition, the pH of the water in the reservoir (around 8.8 ± 0.1) is lower than that measured at spring conditions.

During the ascent and cooling of the thermal solutions to the surface an increase of the pH occurs, controlled by the re-distribution of the active acid-base pairs (H_4SiO_4^0 - H_3SiO_4^- , HCO_3^- - CO_3^{2-} , etc.) in these waters. This implies that the alkaline character of this type of thermal waters is enhanced by the temperature decrease during its ascent to the surface.

Kaolinite precipitation occurs although not in sufficient amounts to significantly influence the dissolved silica contents or the pH variation of the waters. One of the most characteristic situations in this system (and in others of the same nature) is the calcite equilibrium at spring conditions and in the reservoir. This situation of permanent equilibrium has also been evidenced in the geothermometric simulations. All this shows that the increase in the solubility of the calcite caused by the decrease in temperature is compensated by an increase in the concentrations of CO_3^{2-} associated to the increase of pH during the ascent of the waters.

In addition, taking into account the geothermal gradient of the area, the probable depth of the reservoir of the San Vicente system has been calculated to be at around 2.07 ± 0.2 km. Finally, in subsequent studies, it is recommended to perform isotopic analysis of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in the waters to determine the altitude of the recharge area of the system. It would also be advisable to carry out sampling campaigns separated in time to delimit if there is any type of compositional variation in the waters and include the determination of dissolved lithium and aluminium in the analysis to complete the geochemical and geothermometric characterization of the system.

7. Bibliografía

- Alaux-Negrel, G., Beaucaire, C., Michard, G., Toulhoat, P. y Ouzounian, G. (1993): Trace-metal behaviour in natural granitic waters. *Journal of Contaminant Hydrology*, 13: 309-325.
- Albert, J.F., Corominas, J. y París, C. (1979): El estudio hidrogeológico de los manantiales y su aplicación geológica: caso de las aguas termales, carbónicas y sulfhídricas de Cataluña. *Acta Geològica Hispànica*, 14: 391-394.
- Arnorsson S., Gunnlaugsson E. y Svavarsson H. (1983): The chemistry of geothermal waters in Iceland, II: Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions. *Geochim.Cosmochim. Acta* 47: 547–566.
- Asta, M.P., Gimeno, M.J., Auqué, L.F., Gómez, J., Acero, P. y 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. y Lapuente, P. (2012): Hydrochemistry and geothermometrical modeling of low-temperature Panticosa geothermal system (Spain). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 235-236: 84-95.
- Asta, M.P., Gimeno, M.J., Auqué, L.F., Galve, J.P., Gómez, J., Acero, P. y 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.
- Auqué, L.F. (1993): *Estudio de sistemas geotermales en Aragón. Pautas de especiación y reacción aplicada a la modelización de sistemas de baja-media entalpía*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 509 p.
- Auqué, L.F., Mandado, J., Gimeno, M.J., López, P.L. y Gómez, J. (1996): Los sistemas geotermales del Pirineo Central. I. Caracteres geoquímicos y fisicoquímicos de los manantiales termales. *Estudios Geol*, 52: 161-173.
- Auqué, L.F., Mandado, J., López, P.L. y Gimeno, M.J. (1997). Los sistemas geotermales del Pirineo Central. II. Resultados de la aplicación de técnicas geotermométricas. *Estudios Geol*, 53: 45-54.
- Auqué, L.F., Mandado, J., López, P.L., Lapuente, M.P. y Gimeno, M.J. (1998): Los sistemas geotermales del Pirineo Central. III. Evaluación de las condiciones en profundidad y evolución de las soluciones hidrotermales durante su ascenso. *Estudios Geol*, 54: 25-37.
- Auqué, L.F., Gimeno, M.J., Gómez, J., Acero, P. y Mandado, J. (2001): Caracteres geoquímicos generales y modelización geotermométrica del sistema geotermal de Les Escaldes (Andorra). En: *VIII Congreso de Geoquímica de España*. Comunicaciones (M.Lago, E. Arranz y C. Galé, eds.), 539-543.
- Ball, J.W., Nordstrom, D., 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. Geol. Surv. Water-Resour. Investig. Rep. pp. 91–183.
- Bethke, C.M. (1996): *Geochemical Reaction Modeling*. Oxford University Press, 397.

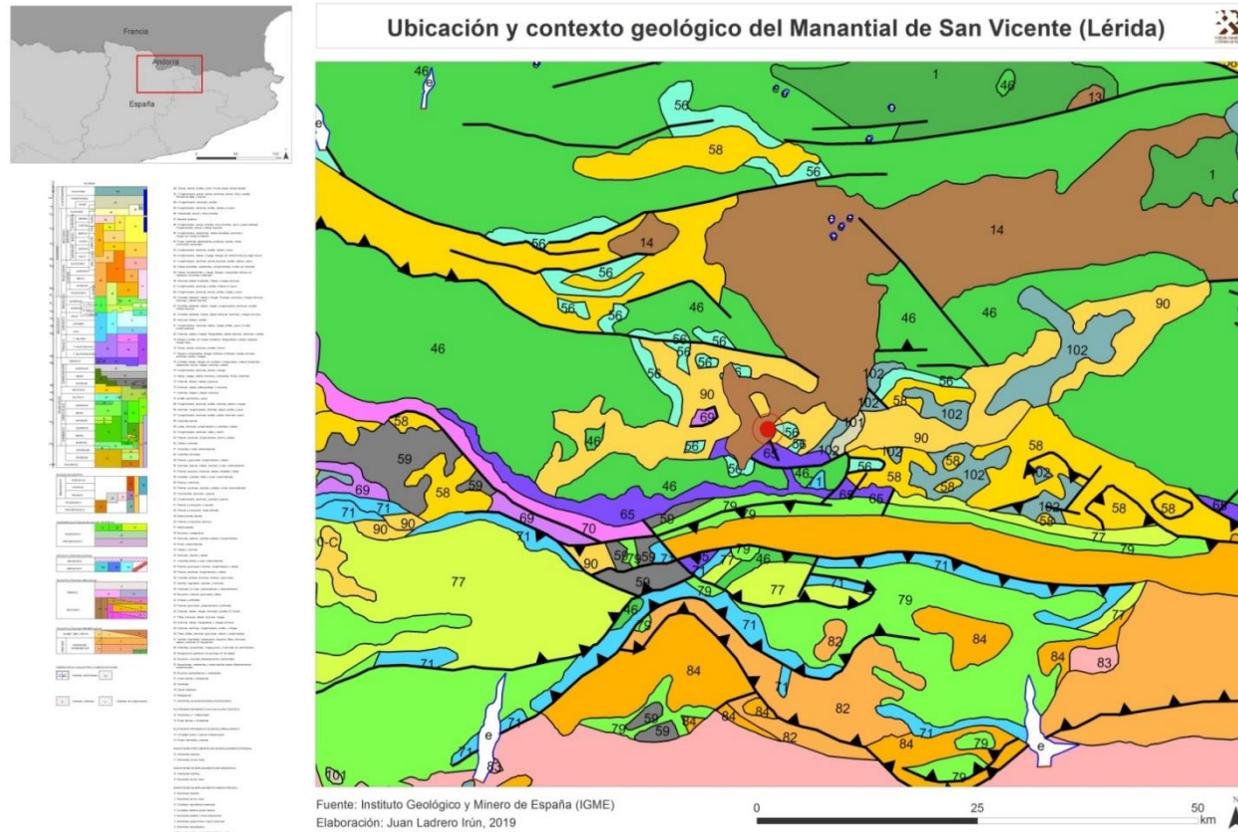
- Boulègue, J. (1979): Formation des eaux thermales sulfureés des Pyrénées Orientales: Origine du Soufre. Géochimie du fer et du cuivre: *Journal Français D'hydrologie*, 10: 91–102.
- Boulègue, J., Fouillac, C. y Michard, G. (1981): Dépôts minéraux à l' émergence des sources thermales sulfurées sodiques des Pyrénées Orientales. *Bulletin de Mineralogie. Acta*, 104: 661–668.
- Buil, B., García, S., Lago, M., Arranz, E. y Auqué, L. (2002): Estudio geoquímico de los procesos de interacción agua-roca sobre sistemas geotermales de aguas alcalinas en granitoides. Madrid, ENRESA, Publicación Técnica 02, 246pp.
- Buil, B., Gómez, P., Turrero, M.J., Garralón, A., Lago, M., Arranz, E. y De la Cruz, B. (2006): Factors that control the geochemical evolution of hydrothermal systems of alkaline water in granites in Central Pyrenees (Spain). *Journal of Iberian Geology*, 32(2): 283-302.
- Druschel, G.K. y Rosenberg, P.E. (2001): Non-magmatic fracture-controlled hydrothermal systems in the Idaho Batholith: South Fork Payette geothermal system. *Chemical Geology*, 173: 271–291.
- EeCkhou, B. y Bresser, H. (2014): On the dextral offset of a Variscan shear zone across the Mérens fault in the central Pyrenees (Andorra, France). *Bull. Soc. géol*, 185: 131-143.
- ENHER (1985): *Estudio geotérmico del Permiso de Exploración Ribagorza II*. ENHER, Barcelona, Diciembre de 1985. Inédito.
- ESRI 2011. ArcGIS Desktop: Release 10. Redlands, CA: Environmental Systems Research Institute.
- Fouillac, C. y Michard, G. (1981): Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, 10: 55–70.
- Fournier, R.O. (1979): A revised equation for the Na/K geothermometer. *Geotherm. Resour. Trans.* 3: 221–224.
- Fournier, R.O. y Potter, R.W. (1982): A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Geotherm. Resour. Counc. Bullet*, 11 (10): 3–12.
- Fournier, R.O. y Truesdell, A.H. (1973): An empirical Na–K–Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 37: 1255–1275.
- Gimeno, M.J., Auqué, L.F., Gómez, J.B. y García, I. (2007): Geochemical features and geothermometric modeling of Les Escaldes geothermal system (Andorra). En: *Proceedings of the 12th International Symposium on water–rock interaction* (Bullen, T., Wang, eds.): 321–324.
- Grimaud, D., Beaucaire, C. y Michard, G. (1990): Modelling of the evolution of ground waters in a granite system at low temperature: the Stripa ground waters, Sweden. *Applied Geochemistry*, 5: 515–525.
- Kharaka, Y.K., Gunter, W.D., Aggarwal, P.K., Perkins, E.H. y Debraal, J.B. (1988): SOLMINEW.88: A computer program code for geochemical modeling os wáter-rock interaction. *U.S. Geol. Surv., Water Res.Inv. Rep.*, 88-42217.

- Mariner, R.H., Evans, W.C. y Young, H.W. (2006): Comparison of circulation times of thermal waters discharging from the Idaho batholith based on geothermometer temperatures, helium concentrations, and ^{14}C measurements. *Geothermics*, 35: 3–25.
- Michard, G. (1983): Recueil de données thermodynamiques concernant les équilibres eaux-minéraux dans les réservoirs géothermaux. Rapp. Comm. Eur., Brussels, EUR 8590 FR.
- 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. *Chem. Geol.*, 89: 117-134.
- Michard, G. y Fouillac, C. (1980): Contrôle de la composition chimique des eaux thermales sulfurées sodiques du sud de la France. En: *Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches* (Y. Tardy, ed.), Elements, Tarbes, 147-166.
- Michard, G., Ouzounian, G., Fouillac, C. y Sarazin, G. (1979): Control des concentrations en aluminium dissous dans les eaux des sources thermales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43:147-156.
- Michard, G., Grimaud, D., D'Amore, F. y Fancelli, R. (1989): Influence of mobile ion concentrations on the chemical composition of geothermal waters: Example of hot springs from Piemonte (Italy). *Geothermics*, 18: 729-741.
- Michard, G. y Roekens, E. (1983): Modelling of the chemical composition of alkaline hot waters. *Geothermics*, 12: 161-169.
- Michard, G., Sanjuan, B., Criaud, A., Fouillac, C., Pentcheva, E. N., Petrov, P. S. y Alexieva, R. (1986): Equilibria and geothermometry in hot waters from granites of S. W. Bulgaria. *Geochem. Int.* 20: 159-171.
- Nordstrom, D.K. y Ball, J.W. (1989): Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytic errors. *Scientific Geology Bulletin*, 42: 269–280.
- Nordstrom, D. K., Ball, J. W., Donahoe, R. J., YWhittemore, D. (1989): Groundwater chemistry and water rock interactions at Stripa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53:1727-1740.
- OriginLab, (2007). Origin Pro 8 SRO, v8.0724. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
- Pang, Z. y Reed, M. (1998): Theoretical chemical geothermometry on geothermal waters: problems and methods. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 1083–1091.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. y Plummer, L. N. (1990): PHREEQE, a computer program for geochemical calculations. *U.S. Geol. Surv. Water Res. Inv.*, 8096, 193 p.
- 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: *U.S. Techniques and Methods*. (Geological Survey Ed.). U.S. Geological Survey, Denver, Colorado (Book 6, Chap. A43).
- Puig, C., Berastegui, X., Fernández, M y Marzán, I. (2010): Atlas de Recursos Geotérmicos de Catalunya: Régimen térmico superficial. Institut Geologic de Catalunya (ICG), e/Balmes, 209-211.

- Reed, M. K. y Spycher, N. (1984): Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1479-1492.
- Solé, J., Soler, A., Palau, J., Espinola, M.R. y Delgado, J. (1997): Geocronología K/Ar de los skarns mineralizados en As-Au y de las alteraciones intergraníticas asociadas en el hercínico de los pirineos centrales. *Bol. Soc. Esp. Miner*, 20-A: 77-78.
- Spycher, N. F. y Reed, N. H. (1992): Microcomputer based modeling of speciation and water-mineral-gas reactions using programs SOLVEQ and CHILLER. *Water-Rock Interaction* (Y.K. Kharaka y A. M. Maest, eds.), 1087-1090, Balkema, Rotterdam.
- Spycher, N., Peiffer, L., Sonnenthal, E.L., Saldi, G., Reed, M.H. y Kennedy, B.M. (2014): Integrated multicomponent solute geothermometry. *Geothermics*, 51: 113-123.
- Truesdell, A.H. (1975): Geochemical Techniques in Exploration. Summary of Section III. In: Proceedings of the Second United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, California, USA, 20–29 May 1975, pp. iii–xxix.
- Van Middlesworth, P.E. y Wood, S.A. (1998): The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholiths. *Applied Geochemistry*, 13: 861–884.
- Vielzeuf, D. (1996): La croute hercynienne des Pyrénées: une synthèse. Chapitre 10. Métamorphisme Hercynien. En: *Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées*. Vol. 1. *Introduction. Géophysique. Cycle Hercynien* (A. Barnolas, J.C.Chiron y B. Guérangé, eds.), BRGM-ITGE, Orleans-Madrid, 568-576.
- Wood, E.F., Lettenmaier, D., Lian, X., Nijssen, B. y Wetzel, S.W. (1997): Hydrological modeling of continental- scale basins. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 25: 279-300.

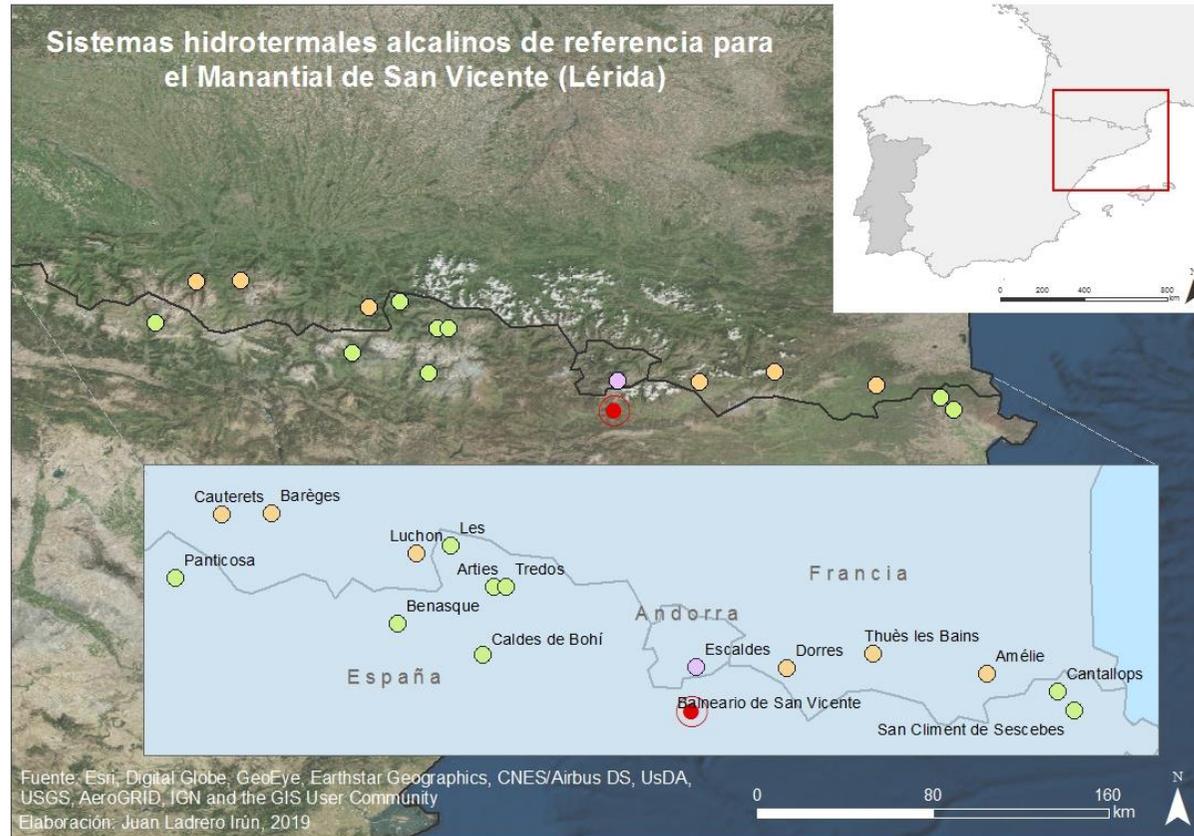
ANEXOS

Anexo 1: Ubicación y contexto geológico del manantial de San Vicente en la cartografía del IGME.



Este mapa ha sido realizado con el programa Arcgis concretamente en ArcMap 10.5 . Las capas se han descargado a través de la conexión por WMS (Web Map Service). Este servicio proporciona y utiliza mapas dinámicos en la Web. En este caso se ha empleado el Mapa Geológico Continuo de España proporcionado por el IGME: <https://www.arcgis.com/home/item.html?id=44df600f5c6241b59edb596f54388ae4>. La ubicación del manantial de San Vicente se indica con un punto rojo en el mapa...

Anexo 2: Ubicación geográfica de los diferentes sistemas geotermales recopilados en el Trabajo Fin de Grado.



Los puntos en color amarillo son los manantiales ubicados en Francia, en verde los situados en España y el morado en Andorra. En rojo aparece el manantial de San Vicente estudiado en este trabajo.

Anexo 3: Análisis químicos de los sistemas termales alcalinos en el Pirineo recopilados para este trabajo.

Análisis	Ubicación	Datos analíticos																			
		Temp(°C)	pH	Eh(mV)	HCO3 (Alcalinidad)	NH4	NO2	NO3	Ca	Mg	Na	K	SiO2	Cl	SO4	F	Li	B	Fe	Al	TDS (mg/L)
CHE (2011)	San Vicente (Lérida)	38	8.8	217	67.72	<0.050	<0.0010	0.11	0	<0.15	50.6	0.66	40.3	8.27	26.4	0	0	0	0	0	184.67
CHE (2013)	San Vicente (Lérida)	33.1	9.5	-251	68.33	<0.050		<0.10	3.11	<0.15	46.6	0.54	45.5	8.03	29.2	0	0	0	0	0	172.65
CHE (2015)	San Vicente (Lérida)	37.6	9.3	-140	<10.0	<0.13	<0.020	<1.0	<5.0	<2.0	49.7	<1.0	50.2	8.3	26.7	0	0	0	0	0	179.78
ENHER (1985)	San Vicente (Lérida)	37.8	9.5	-275	63.21	0.82		0.1	2.4	0.1	51.5	0.8	55	15.1	38	2.1	0.072	0.05	0.1	0	193.51
Auqué et al. (1998)	Tiberio (Panticosa)	47.2	9.18	-295	47.59				6.81	0.00	28.97	0.94	60.68	8.51	26.90					0.03	154.68
Auqué et al. (1998)	Las Pilas (Benasque)	35.7	9.3	-305	43.32				4.09	0.00	20.23	0.59	42.06	4.25	12.49					0.02	108.57
Auqué et al. (1998)	Artiés	39.7	9.52	-418	93.35				1.92	0.00	67.38	2.03	76.43	28.61	29.20					0.02	249.48
Auqué et al. (1998)	Estufa (Caldas)	49.3	9.34	-365	62.84				1.48	0.05	70.99	2.31	71.02	46.98	46.97		0.52			0.05	263.69
Auqué et al. (1998)	Forage I (Luchon)	70.1	8.6	-183	137.27				3.61	0.04	99.54	4.61	85.32	59.92	7.68		0.23			0.03	372.51
Auqué et al. (1998)	Cauterets (Sud)	52	9.25	0	68.94				2.89	0.03	52.87	1.45	63.09	31.02	35.06		0.08				220.49
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Cascade (Pirineo este)	75	9	380	140.32				1.68	0.01	64.60	2.44	83.52	10.07	23.05	6.08			0.00	0.08	280.2
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Exalda (Pirineo este)	61	9	317	220.94				2.00	0.03	64.14	2.42	84.12	10.28	27.86	6.08			0.01	0.07	367.38
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Entrée (Pirineo este)	45	9		142.61				1.72	0.01	64.37	2.38	81.11	9.93	22.09	5.98			0.00	0.04	298.97
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Beaute (Pirineo este)	66	9.06	380	218.44				1.64	0.00	65.06	2.40	82.31	10.07	22.29	5.98			0.00	0.06	349.84
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Concorde (Pirineo este)	61.1	8.75	338	127.63				3.23	0.00	105.04	4.29		23.93	41.79	20.23			0.02	0.03	313.92
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Amélie (Pirineo este)	65.6	8.61	367	128.12				2.28	0.03	102.62	3.87	87.12	19.89	31.70	17.95			0.01	0.02	369.9
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Dorrés (Pirineo este)	40.3	9.53	335	70.77				3.69	0.01	38.85	1.13		62.04	17.77					0.02	177.2
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Cauterets (Pirineo central)	46.5	9.34	380	62.23				3.37	0.02	52.71	1.60	57.68	32.62	37.18				0.00	0.00	214.45
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Luchon F1 (Pirineo central)	69	8.5		129.95				2.28	0.01	98.12	4.06	76.91	54.24	31.70				0.00	0.02	378.15
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Luchon F2 (Pirineo central)	65.1	8.55		137.27				2.81	0.07	96.74	4.06	75.10	52.12	34.10				0.00		382.41
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Panticosa (Pirineo Español)	46.5	9.26	303	47.28				4.01	0.07	30.81	1.02	60.08	8.15	24.21	1.03			0.00	0.03	148.66
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Artiés (Pirineo Español)	39.4	9.41	409	101.28				2.24	0.01	69.43	2.16	75.10	31.84	31.99	5.30			0.01	0.02	273.32
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Lés (Pirineo Español)	28.5	9.74	338	59.00				3.05	0.00	24.60	0.66	39.65	5.03	12.49	0.57			0.00	0.03	114.54
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	St.Cliemens (Cataluña, España)	27.8	9.6	355	113.48				1.03	0.01	51.27	0.68	48.67	17.09	5.86	2.81			0.00	0.02	202.41
G.Alaux-Negrel et al. (1993)	Cantallops (Cataluña, España)	18	9.71	351	149.47				1.01	0.03	85.75	1.88	72.10	27.65	12.58	10.85			0.01	0.03	309.43
Auqué et al (2001)	Escaldes (Andorra la Vella)	60	9		71.88				2.73	bdl	38.43	2.27	84.10	5.19	10.00	4.05	0.12			0.06	185.23
Auqué et al (2001)	Escaldes (Andorra la Vella)	64.6	9.28		74.15				2.62	bdl	36.87	2.33	80.05	6.79	5.00	3.78	0.12			0.04	159.77
Racon et al. (1984)	Source 22	67.3	9.05	-150	75.05	0.2		2.2	2.30	bdl	37.10	1.50	76.10	10.50	14.00	3.50	0.12			0.10	181.07
Racon et al. (1984)	Source 6	66.3	9.1	5	75.05	0.2		2.3	2.30	0.02	37.10	1.40	77.57	7.80	14.00	3.50	0.11			0.09	189.62
Asta et al. (2010)	Estufa (Caldas)	50.3	8.91		80.00				3.40	bdl	79.00	2.50	73.00	42.00	47.00	4.60					308.23
Asta et al. (2010)	Termas (Caldas)	45.8	8		55.00				3.40	bdl	79.00	2.50	72.00	36.00	47.00	4.60					296.82
Buil et al. (2006)	Caldas de boi (C1)	52	9.1	-120.4	90.90				3.07	0.03	82.21	2.71	74.04	52.60	23.70	4.11				0.10	299.21
Buil et al. (2006)	Arties (A1)	35.6	9.4	-176	70.80				2.92	0.03	67.55	1.72	72.27	36.50	32.30	5.54				0.15	254.4
Buil et al. (2006)	Tredos (T3)	33.8	9.5	-132.3	64.70				2.87	0.07	29.49	1.29	48.24	99.30	13.60	1.08				0.06	231.27
Buil et al. (2006)	Les (L1)	28	9.7	-182	83.00				3.83	0.19	35.14	0.89	43.45	13.40	12.20	1.19				0.10	157.63
Michard. (Michard 1990)	Cauterets Sud (Pirineo Oeste)	52	9.25		68.94				2.89	0.03	52.87	1.45		31.02	35.06	2.01					180.29
Michard. (Michard 1990)	Luchon (Pirineo Oeste)	69	8.5		129.95				2.28	0.01	98.85	4.07		54.24	31.70	7.26					319.59
Michard. (Michard 1990)	Bareges (Pirineo Oeste)	40	9.4		106.16				1.68	0.00	71.27	2.66		23.22	36.21	7.64			0.01		229.17

La concentración de los componentes viene expresada en mg/L. Las siglas bdl significan por debajo del límite de detección.

Anexo 4: Diagrama de Piper.

EXPLANATION

- San Vicente (Lerida)
- Andoma
- ★ Panticosa (Huesca)
- ✕ Benasque (Huesca)
- ▼ Arties (Lérida)
- △ Tredós (Lérida)
- ▽ Les (Lérida)
- Caldas de Bohí (Lérida)
- Luchon (Francia)
- ▲ Cauterets (Francia)
- ✚ Otros manantiales (Francia)
- ☆ San Climents-Cantallops (Gerona)

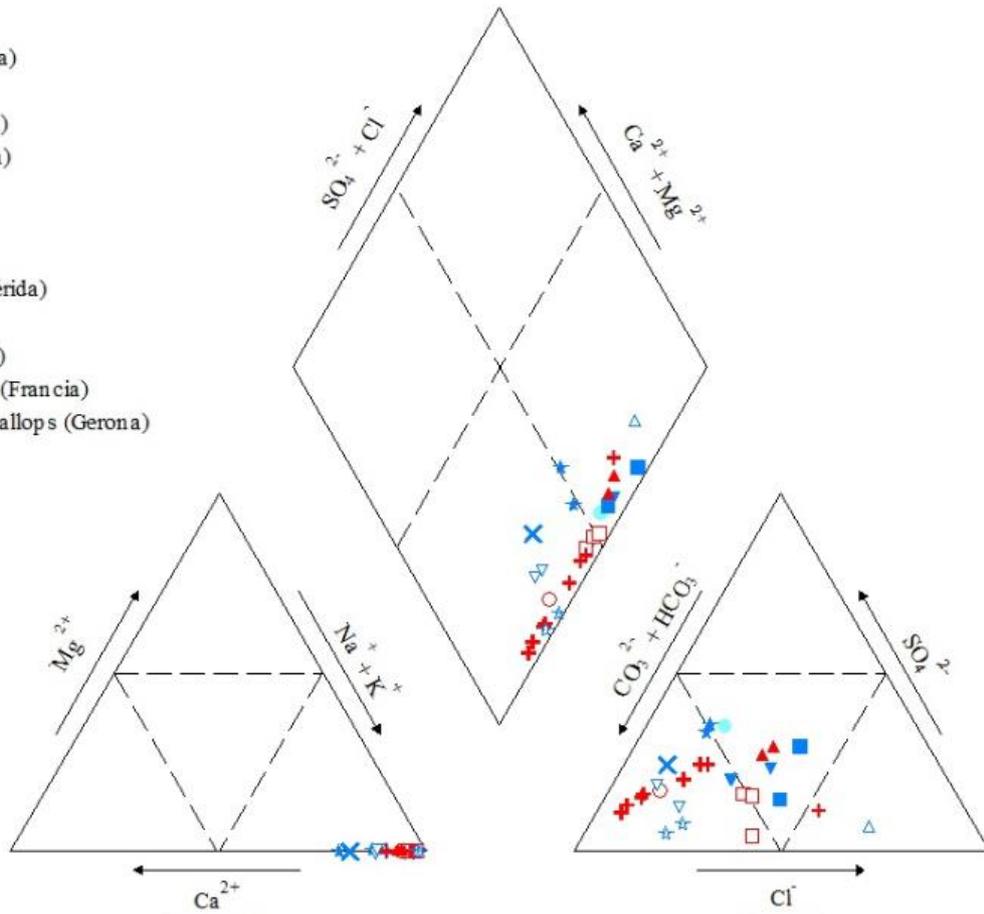


Diagrama de Piper con las aguas del manantial de San Vicente y las del resto de manantiales termales alcalinos recopilados en este trabajo (ver Anexos 2 y 3)

Anexo 5: Geotermómetros clásicos.

Calibrados de los geotermómetros utilizados:

Cuarzo-SiO₂

$$T = \frac{1315}{5.205 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15 ; \text{Truesdell (1975)}.$$

$$T = \frac{1309}{5.19 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15 ; \text{Fournier y Potter (1982)}.$$

Calcedonia-SiO₂

$$T = \frac{1032}{4.91 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15 ; \text{Fournier y Potter (1982)}.$$

$$T = \frac{1112}{4.91 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15 ; \text{Arnorsson et al (1983)}.$$

Na-K

$$T = \frac{1217}{1.483 - \log(\text{Na/K})} - 273.15 ; \text{Fournier (1979)}.$$

$$T = \frac{1190}{1.35 - \log(\text{Na/K})} - 273.15 ; \text{Michard (1990)}.$$

Ca-K

$$T = \frac{3030}{3.94 + \log(\text{Ca}/\sqrt{\text{Na}})} - 273.15 ; \text{Michard (1990)}.$$

Na-K-Ca

$$T = \frac{1647}{\log\left(\frac{\text{Na}}{\text{K}}\right) + \beta[\log(\sqrt{\text{Ca}/\text{Na}}) + 2.06] + 2.47} - 273.15 ; \text{Fournier y Truesdell (1973)}.$$

La elección de la temperatura obtenida usando $B=1/3$ o $B=4/3$ depende de que el valor calculado con $B=4/3$ supere o no los 100° . En caso de superarlo se elegiría la temperatura obtenida con $B=1/3$ (Fournier y Truesdell, 1973).

Li

$$T = \frac{2258}{1.44 - \log(\text{Li})} - 273.15 ; \text{Michard y Foulliac (1981)}.$$

Agradecimientos

Escribo este apartado de agradecimientos para finalizar mi trabajo fin de grado. Mencionando a mi director de proyecto Luis Francisco Auqué Sanz el cual me ha brindado todas las herramientas, los conocimientos y la ayuda necesaria para poder realizar mi investigación sobre “*la caracterización geoquímica de un sistema hidrotermal de aguas alcalinas en el Pirineo*” de forma satisfactoria.