

# El equilibrio albita-anortita como termómetro hidrogeotérmico en zonas graníticas

por JOSÉ F. ALBERT-BELTRÁN \*

## RESUMEN

Se propone el equilibrio albita-anortita como termómetro hidrogeotérmico aplicable a aguas termales procedentes de materiales ricos en plagioclasas, tales como granitos y rocas afines.

Los resultados obtenidos con este método en 35 manantiales termales de Cataluña (España) son totalmente coincidentes con los que se derivan de la aplicación de los geotermómetros usuales (SiO<sub>2</sub>, Na-K, Na-K-Ca).

## SUMMARY

The albita-anorthite equilibrium is proposed as a geothermometer for hot waters related with granites and similar rocks rich in plagioclase.

The plagioclase method has been applied to 35 hot springs of Cataluña (Spain) and is coincident with usual geothermometers (SiO<sub>2</sub>, Na-K, Na-K-Ca).

## INTRODUCCIÓN

La notable profusión de manantiales termales existentes en Cataluña, y la particularidad de que la mayor parte de ellos están asociados a materiales graníticos, ha motivado la búsqueda de un método termométrico específico para esta litología con el fin de conocer la temperatura en profundidad a la que ha tenido lugar el último equilibrio agua-litofacies y comparar sus resultados con los geotermómetros clásicos empleados en prospección geotérmica SiO<sub>2</sub>, Na-K, Na-K-Ca).

La naturaleza esencialmente granodiorítica de los materiales cristalinos que constituyen el zócalo con implicaciones geotérmicas de Cataluña, ha conducido al empleo del estudio del equilibrio albita-anortita como geotermómetro más idóneo.

Los resultados obtenidos se han comparado con los siguientes geotermómetros cuya validez y limitaciones son sobradamente conocidos por haber sido aplicados en numerosos estudios geotérmicos:

### 1. SiO<sub>2</sub>

a) Gráficas A y B de FOURNIER y TRUESDELL (1970). Curva A para aguas que se enfrían por conducción y curva B para aguas que lo hacen por expansión adiabática a entalpía constante. Ambas gráficas coinciden para valores de temperatura inferiores a 115 °C, equivalentes a un contenido en sílice de 68 ppm.

b) Ecuación de SIEVER (1962). Esta relación experimental de la solubilidad de la sílice en función de la temperatura ha dado excelentes resultados en Cataluña por debajo de los 100 °C. Para valores superiores es muy semejante a la propuesta por FOURNIER y TRUESDELL (1970).

### 2. Na-K

Se ha empleado la curva media propuesta por ELLIS (1970) a partir de los datos experimentales conocidos hasta entonces, extrapolada de 40 °C a 350 °C, aunque la curva experimental es válida sólo por encima de los 175 °-200 °C.

### 3. Na-K-Ca

Método empírico publicado por FOURNIER y TRUESDELL (1973) válido desde 4 a 340 °C y consistente en aplicar una corrección debida al calcio en el método del Na-K.

El empleo de cualquier método de termometría hidroquímica implica una serie de supuestos previos que es necesario precisar (FOURNIER, WHITE, TRUESDELL, 1974):

1) Las reacciones entre el agua y la roca han de ser función de la temperatura.

2) Todos los elementos reaccionantes han de ser lo suficientemente abundantes, de manera que no exista limitación cuantitativa.

3) Se ha de alcanzar un equilibrio entre el agua y la litofacies considerada a la temperatura interna en cuestión que es la que se pretende averiguar.

4) Los cambios de composición química durante el ascenso han de ser mínimos.

\* Departamento de Geotectónica. Facultad de Geología de Barcelona.

5) No ha de existir mezcla del agua termal ascendente con aguas frías de infiltración.

En nuestro caso estos supuestos se verifican, ya que:

1) El método se basa en calcular un equilibrio químico, cuya constante es siempre función de la temperatura.

2) Las reacciones de equilibrio tienen lugar en materiales graníticos, por lo que puede suponerse que no existe limitación cuantitativa en cuanto a la presencia de plagioclasas reaccionantes se refiere.

3 y 5) Se han efectuado determinaciones del contenido en tritio del agua de cada manantial, obteniéndose en la mayor parte de ocasiones contenidos inferiores a 5 U.T., por lo que además de ser aguas de edad superior a 20 años (con un tiempo de tránsito tan elevado puede considerarse establecido el equilibrio agua-roca), queda patente su escasa o nula contaminación con aguas frías superficiales o de circulación poco profunda. Por otra parte, la constancia de los regímenes de descarga de los manantiales termales y de su composición química, puesta de manifiesto durante tres años consecutivos de observación (ALBERT, 1974 y 1975), corroboran esta ausencia de mezcla.

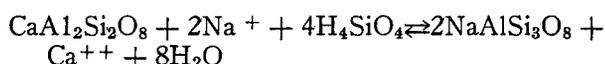
4) El único supuesto previo difícilmente demostrable es la ausencia de cambios de composición química durante el ascenso del agua termal. El hecho de que prácticamente todo el circuito discurra por granito en profundidad, es decir, la homogeneidad de litofacias atravesada por el agua es, sin embargo, una garantía para que los fenómenos modificadores de cambios de bases se reduzcan al mínimo. La principal causa de alteración sería la disminución de temperatura durante el ascenso y variaciones de pH, fenómenos ambos que afectarían sobre todo al contenido en calcio, pero la cuantía de este catión en la mayor parte de aguas termales de Cataluña es muy pequeña, ya que el 90-98 por ciento del contenido catiónico corresponde a sodio (ALBERT, 1974 y 1975).

#### EL EQUILIBRIO ALBITA-ANORTITA

Las reacciones de disolución de las plagioclasas han sido estudiadas por diversos autores entre los que cabe destacar a ADAMS (1968) y ORVILLE (1963 y 1972), aunque siempre referidas a considerables presiones y temperaturas.

LOPOUKHINE (1973), aplica la reacción de albitización al estudio de las manifestaciones termales existentes en la fosa tectónica del lago Assal (Somalia francesa), zona volcánica de naturaleza eminentemente basáltica, llegando a la conclusión de que la mineralización de las aguas termales puede estar influenciada por este equilibrio referido a las plagioclasas de los basaltos a una temperatura de 150 °C.

La reacción de equilibrio albita-anortita es:



por lo que su constante de equilibrio, referida a las correspondientes actividades puede escribirse:

$$K = \frac{[A_{\text{Ca}^{++}}]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 [A_{\text{Na}^+}]^2}$$

La sílice se expresa en moles/litro y no en actividad, ya que no se considera ionizada



En consecuencia:

$$\log K = \log \frac{[A_{\text{Ca}^{++}}]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]^4} - 2 \log [A_{\text{Na}^+}]$$

por lo que puede construirse un diagrama

$\log \frac{[A_{\text{Ca}^{++}}]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]^4}$  en función de  $2 \log [A_{\text{Na}^+}]$  en el que cada equilibrio a una determinada temperatura vendrá representado por una recta de valor  $\log K$ . El valor de la constante de equilibrio se calcula en función del calor de reacción ( $H_r$ ), ya que éste puede considerarse constante para cada temperatura (ecuación de VAN'T HOFF). Los datos termodinámicos proceden de HELGESON (1969).

$$\log K_T = \frac{-H_r}{2,3 RT}$$

siendo  $R = 1,98726$  cal/grado · mol y  $T$  la temperatura en °K

El procedimiento de cálculo seguido para la representación gráfica del equilibrio ha sido el siguiente:

1) Cálculo de la fuerza iónica ( $I$ ). Se define como la mitad del sumatorio de la molalidad de cada ion de la disolución por el cuadrado de su valencia respectiva:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

2) Cálculo del coeficiente de actividad iónica ( $\gamma_i$ ) correspondiente a los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Na}^+$  a 25 °C. Se emplea para ello la ecuación de Debye-Hückel:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \lambda B \sqrt{I}}$$

siendo  $I$  la fuerza iónica de la disolución;  $z_i$  la valen-

cia del ion encuestión;  $A$ ,  $B$  y  $\lambda$  constantes cuyos valores son (GARRELS y CHRIST, 1967):

$$\lambda = 4,0 \text{ para el Na}^+$$

$$\lambda = 6,0 \text{ para el Ca}^{++}$$

$$\left. \begin{array}{l} A = 0,5085 \\ B = 0,3281 \end{array} \right\} \text{ para } 25^\circ\text{C}$$

$A$  y  $B$  son función de la temperatura. Los valores indicados corresponden a  $25^\circ\text{C}$  debido a que la mayor

parte de las constantes termodinámicas vienen referidas siempre a este valor. No obstante, los autores antes citados presentan los valores de  $A$  y  $B$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ\text{C}$ , pero la relación entre ambos coeficientes es muy semejante para este rango de temperaturas.

3) Cálculo de actividad del ion ( $A_i$ ), referida concretamente al  $\text{Na}^+$  y al  $\text{Ca}^{++}$ . Se define como el producto de la molalidad por el respectivo coeficiente de actividad iónica:

$$A_i = m_i \gamma_i$$

**T A B L A 1** (Análisis expresados en moles/litro)

LOCALIDAD	$\text{CO}_3\text{H}^-$	$\text{CO}_3^{=}$	$\text{SO}_4^{=}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{++}$	$\text{Mg}^{++}$
CALDES DE BOI								
Termas romanas	0,00080	-	0,00057	0,00174	0,00343	0,00007	0,00009	0,00001
Bany	0,00094	-	0,00059	0,00173	0,00322	0,00006	0,00002	0,00001
S. CLEMENTE	0,00176	0,00022	0,00015	0,00065	0,00237	0,00002	0,00006	0,00009
CALDES DE MONTBUI	0,00254	-	0,00047	0,01521	0,01729	0,00053	0,00057	0,00006
CALDETES	0,00262	-	0,00054	0,00711	0,00935	0,00014	0,00062	0,00012

**T A B L A 2**

LOCALIDAD	I	$\gamma_{\text{Na}^+}$	$A_{\text{Na}^+}$	$2\log A_{\text{Na}^+}$	$\gamma_{\text{Ca}^{++}}$	$A_{\text{Ca}^{++}}$	$\log A_{\text{Ca}^{++}}$	$\text{H}_4\text{SiO}_4$ moles/l.	$-4\log \text{H}_4\text{SiO}_4$	$\log A_{\text{Ca}^{++}} - 4\log \text{H}_4\text{SiO}_4$
CALDES DE BOI										
Termas romanas	0,004394	0,931	0,003199	-4,98	0,759	0,000075	-4,12	0,00121	11,66	7,54
Bany	0,004251	0,932	0,003000	-5,04	0,763	0,000020	-4,69	0,00111	11,81	7,12
S. CLEMENTE	0,003462	0,938	0,002223	-5,30	0,781	0,000046	-4,33	0,00056	12,99	8,66
CALDES DE MONTBUI	0,020004	0,869	0,015026	-3,64	0,595	0,000344	-3,46	0,00140	11,41	7,95
CALDETES	0,012199	0,893	0,008351	-4,15	0,654	0,000408	-3,38	0,00076	12,46	9,08

**T A B L A 3**

LOCALIDAD	Temp. agua manantial ( $^\circ\text{C}$ )	$\text{SiO}_2$ (ppm)	$\frac{r_{\text{Na}}}{r_{\text{K}}}$	GEOTERMOMETRO $\text{SiO}_2$		GEOTERMOMETRO	GEOTERMOMETRO	EQUILIBRIO ALBITA - ANORTITA	Contenido de Tritio (U.T.)
				Fournier	Siever	Na/K	Na-K-Ca		
CALDES DE BOI									
Termas romanas	50 $^\circ$	73	49,0	117 $^\circ$	108 $^\circ$	99 $^\circ$	91 $^\circ$	103 $^\circ$	4,3 $\pm$ 1,4
Bany	45 $^\circ$	67	53,6	114 $^\circ$	106 $^\circ$	92 $^\circ$	95 $^\circ$	108 $^\circ$	3,8 $\pm$ 1,4
S. CLEMENTE	22 $^\circ$	34	92,6	85 $^\circ$	72 $^\circ$	66 $^\circ$	63 $^\circ$	65 $^\circ$	0,6 $\pm$ 0,8
CALDES DE MONTBUI	70 $^\circ$	84	32,6	124 $^\circ$	117 $^\circ$	127 $^\circ$	143 $^\circ$	120 $^\circ$	2,2 $\pm$ 1,4
CALDETES	39 $^\circ$	46	68,7	97 $^\circ$	85 $^\circ$	81 $^\circ$	84 $^\circ$	81 $^\circ$	7,0 $\pm$ 0,8

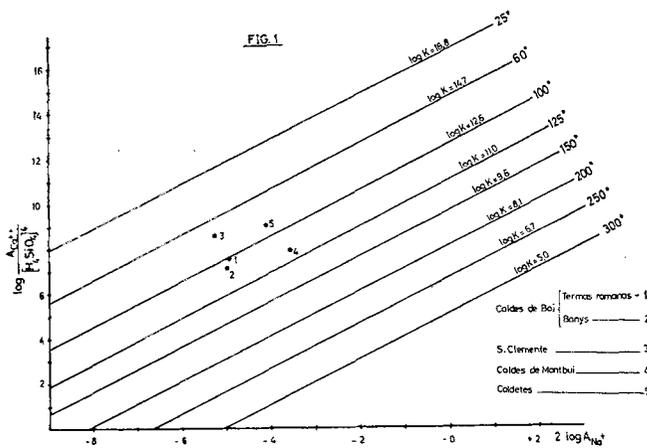
Una vez conocidas las actividades del  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$  y la correspondiente concentración de sílice (moles/litro) del agua termal, basta representar los resultados en la gráfica mencionada y observar la posición de la muestra respecto a las rectas de valor  $\log K$  que son función de la temperatura del equilibrio.

## RESULTADOS OBTENIDOS Y CONCLUSIONES

Los resultados derivados de la aplicación del método del equilibrio albita-anortita a todos aquellos manantiales termales de Cataluña relacionados con materiales graníticos (35 en total), han sido totalmente satisfactorios, pues coinciden plenamente con los valores obtenidos al aplicar los demás métodos de termometría hidroquímica.

A título de ejemplo se citan los obtenidos en Bohí (Pirineo leridano), S. Clemente (Pirineo gerundense), Caldes de Montbui (Cordillera Prelitoral) y Caldetes (Cordillera Litoral) para que quede constancia de la validez del método en cualquiera de las unidades morfoestructurales catalanas.

En las tablas 1 y 2 se especifican los cálculos efectuados, la figura 1 corresponde a la representación gráfica de los equilibrios y en la tabla 3 se efectúa la comparación con los demás geotermómetros ya ampliamente experimentados indicando además el contenido de tritio de las aguas.



Como se ha comentado anteriormente, hasta el momento el geotermómetro albita-anortita ha dado resultados satisfactorios en los 35 manantiales termales asociados a granito y rocas afines en los que se ha experimentado. Con toda seguridad el método es susceptible de rectificaciones y mejoras. No obstante, resultaría conveniente que fuera contrastado en otras regiones con puntos de agua termal asociados también

a materiales graníticos con el fin de poder generalizarlo.

El autor agradece al Servicio de Aplicaciones Nucleares a las Obras Públicas la ejecución de las mediciones del contenido en tritio de las aguas termales.

## BIBLIOGRAFÍA

- ADAMS, J. B. (1968): Differential solution of plagioclase in supercritical water, *Am. Mineralogist*, v. 53, pp. 1603-1613.
- ALBERT, J. F. (1974): Les sources thermales des Pyrénées catalanes, *Symposium Internacional Aguas Minerales, Eforie-Nord* (Rumania) (en prensa).
- ALBERT, J. F. (1974): Los manantiales termales del Pirineo catalán: primeros resultados, *VII Congreso Internacional de Estudios Pirenaicos*, Seo de Urgel (Lérida) (en prensa).
- ALBERT, J. F. (1975): Los manantiales termales de Cataluña como indicadores de posibles campos geotérmicos, *Seminario Internacional sobre Aprovechamiento de la Energía Hidrogeotérmica*, Madrid (en prensa).
- ELLIS, A. J. (1970): Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems, *Geothermics*, Spec. Issue 2, pp. 516-528.
- ELLIS, A. J.; MAHON, W. A. I. (1964): Natural hydrothermal systems and experimental hot water interactions, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 28, pp. 1323-1357.
- ELLIS, A. J.; MAHON, W. A. I. (1967): Natural hydrothermal systems and experimental hot water interactions (part II), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 31, pp. 519-538.
- FOURNIER, R. O.; ROWE, J. J. (1966): Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet steam wells, *Amer. Journ. Sci.*, v. 264, pp. 685-697.
- FOURNIER, R. O.; TRUESDELL, A. H. (1970): Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot springs waters of Yellowstone National Park, Wyoming, USA., *Geothermics*, Spec. Issue, 2, pp. 529-535.
- FOURNIER, R. O.; TRUESDELL, A. H. (1973): An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 37, pp. 1255-1275.
- FOURNIER, R. O.; TRUESDELL, A. H. (1974): Geochemical indicators of subsurface temperature. Part 2: Estimation of temperature and fraction of hot water mixed with cold water, *Journ. Research US. Geol. Survey*, v. 2, n.º 3, pp. 263-270.
- FOURNIER, R. O.; WHITE, D. E.; TRUESDELL, A. H. (1974): Geochemical indicators of subsurface temperature. Part 1: Basic assumptions, *Jour. Research U. S. Geol. Survey*, vol. 2, n.º 3, pp. 259-262.
- GARRELS, R. M.; CHRIST, C. L. (1967): *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper and Row, New York, 450 pp.
- HELGENON, H. C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. Journ. Scien.*, Vol. 267, pp. 729-804.
- LOPOUKHINE, M. (1973): Rôle de la géochimie dans la recherche géothermique. Application au Territoire Français des Afars et Issas, *Tesis 3.º ciclo*, Universidad de París, 164 pp.
- MAHON, W. A. J. (1966): Silica in hot water discharged from drill holes at Wairakei, New Zealand, *New Zealand Journ. Scien.*, v. 9, pp. 135-144.
- MAHON, W. A. J. (1970): Chemistry in the exploration and exploitation of hydrothermal systems, *Geothermics*, Special Issue, 2.

- ORVILLE, P. M. (1963): Alkali ion exchange between vapor and feldspar fases, *Amer. Jour. Scien.*, vol. 261, pp. 201-237.
- ORVILLE, P. M. (1972): Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solutions results at 700 °C and 200 bars in presence of quartz, *Amer. Journ. Scienc.*, vol. 272, pp. 234-272.
- ROBIE, R. A. ; WALDBAUM, D. R. (1968): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 25 °C and one atmosphere pressure and at higher temperatures, *U.S. Geol. Survey Bull.*, v. 1.259, p. 256.
- SIEVER, R. (1962): Silica solubility 0-200 °C and the diagenesis of siliceous sediments, *The Journal of Geology*, v. 70, n.° 2, pp. 127-150.
- TONANI, F. (1970): Geochemical methods of exploration for geothermal energy, *Geothermics*, Special Issue, 2.
- TRILLA, J. (1974): Sobre el origen de las aguas termales de Caldes de Montbui, *Acta Geológica Hispánica*, año IX, n.° 4.
- WHITE, D. E. (1970): Geochemistry applied to the discovery, evaluation and exploration of geothermal energy resources, *Geothermics*, Special Issue, 2.

---

Recibido para su publicación: mayo de 1975.