

# EL EQUILIBRIO HIDROGEOQUÍMICO «MATERIA EN SOLUCIÓN-MATERIA EN SUSPENSIÓN» EN LAS AGUAS TERMOMINERALES PROFUNDAS

PENTCHEVA, E.N.\*, VAN'T DACK, L.\*\* y VELDEMAN, E.\*\*

## RESUMEN:

Paralelas investigaciones ponen en evidencia la distribución entre la solución y la materia en suspensión de los componentes mayores y de 44 elementos traza en los hidrotermas de  $N_2$  (sobre el fondo de otros tipos de sistemas hidrotermales). Esta nueva forma de caracterizar el agua termomineral; a) por elucidación de un equilibrio físico-químico entre las dos fases y las tendencias de su desplazamiento; b) por la comprobación de formas de migración respectiva; justifica su gran importancia geoquímica así como bioquímica y biológica.

Los resultados obtenidos están interpretados en el sentido de la determinación de posibilidades y formas de migración (sobre todo coloidal) y de su probable metamorfosis, en procesos de evolución del fluido. Las partículas aisladas sobre el filtrado de membrana ( $0,4 \mu m$ ) (que tiene un poder de sorción y de coprecipitación exclusivamente desarrollado) muestran una composición química bastante rica, es evidente su función en procesos ulteriores de redistribución de los elementos (sobre todo los elementos traza).

Para los elementos migratorios en estado disperso, se demuestra un estado de saturación del sistema ( $\Omega > 1$ ). Los elementos traza característicos se muestran enriquecidos en la fase de suspensión de los hidrotermas alcalinos con relación a la roca madre, lo que indica la formación secundaria de las suspensiones (precipitación, sorción, coprecipitación) y la ausencia de partículas dispersas de los minerales de las rocas.

## PALABRAS CLAVE:

Equilibrio hidrogeoquímico, aguas termominerales.

## RESUMÉ

Des recherches parallèles mettent en évidence la distribution entre la solution et la matière en suspension des composants majeurs et de 44 éléments traces dans des hydrothermes à  $N_2$  (sur le fond d'autres types de systèmes hydrothermaux). Cette nouvelle manière de caractériser l'eau thermominérale: a) par l'élucidation d'un équilibre physico-chimique entre les deux phases et les tendances de son déplacement dans un sens défini; b) par la mise en évidence des formes migration respectives; s'avère d'une grande importance géochimique ainsi que biochimique et biologique.

Les résultats obtenus sont interprétés dans le sens de la détermination des possibilités et des formes de migration (surtout la colloïdale) et de leur métamorphisation probable lors des processus d'évolution du fluide. Les particules isolées sur le filtre membrane ( $0,4 \mu m$ ) ayant un pouvoir de sorption et de coprecipitation exclusivement développé) manifestent une composition chimique assez riche; leur rôle lors des processus ultérieurs de redistribution des éléments (surtout les traces) est évident.

Pour les éléments migrant en état dispersé on démontre un état de saturation du système ( $\Omega > 1$ ). Les éléments traces caractéristiques s'avèrent enrichis dans la phase en suspension des hydrothermes alcalins par rapport à la roche-mère, ce qui indique la formation secondaire des suspensions (précipitation, sorption, coprecipitation) et l'absence de particules dispersées des minéraux des roches.

## MOTS CLEFS:

Équilibre hydrogéochimique, eaux thermominérales.

\* Instituto Geológico de la Academia Búlgara de Sociedades B g-113. Sofía, Bulgaria.

\*\* Universidad de Anvers (UIA), Departamento de Química, B-2610 Anvers-Wilrijk, Bélgica.

## SUMMARY:

*Similar investigations show the distribution between the solution and the substance in suspension of major compounds and 44 design elements in the N<sub>2</sub> hydrotherms (on the background of other types of hydrothermal systems).*

*This is the new by which thermomineral water is characterized: a) Elucidation of a physical-chemical balance affecting the two phases and their tendency towards migration; b) checking any migration which show its geochemical as well as biochemical and biological importance.*

*The obtained results are considered regarding the possibilities and migrations (especially colloidal) in connection with their possible transformation, in cases of processes of liquid evolution. The isolated particles obtained through the web filter (0,4 μm) (having an absorption and coprecipitation power exclusively developed) give a rather rich chemical composition. It is evident its role in ulterior processes of redistribution of the elements (mainly those design elements).*

*Concerning migration elements in scattered condition, a saturated condition of the system ( $\Omega > 1$ ) is shown. The characteristic design elements show an enriched level in the suspension phase of the alkaline hydrotherms as related to the main rock, what indicates the secondary formation of the various suspensions (precipitation, absorption, coprecipitation) and lack of scattered particles of the rocks minerals as well.*

## KEY WORDS:

*Hydrogeochemical balance, Thermomineral waters.*

## INTRODUCCION

La característica físico-química de las aguas termales se establece, de momento, con la ayuda de los resultados de los análisis de las aguas minero-medicinales únicamente en la fase acuo-

sa, es decir, en solución. Para dilucidar el comportamiento del agua termal vis a vis de la roca madre, se emplean una serie de parámetros físicos, químicos e isotópicos. Pero la migración de los componentes en un sistema hidrotermal, puede tener lugar, igualmente en estado sólido, bajo forma de partículas en suspensión, generalmente invisibles. Esta materia en suspensión, puede derivarse de una degradación mecánica de la roca que la contiene (y de sus minerales), pero puede formarse de ella misma, por la precipitación de fases secundarias. La solución y la coprecipitación son igualmente dos procesos importantes que juegan un papel esencial en el comportamiento de un número de elementos raros y dispersos en el sistema hidrotermal.

Las investigaciones paralelas actuales ponen en evidencia la distribución entre la solución y la materia en suspensión (así como las particularidades hidrogeoquímicas) de los componentes mayoritarios y de los elementos traza en las aguas minero-medicinales nitrogenadas (sobre la base de otros tipos de sistemas hidrotermales). Esta nueva manera de caracterizar el agua termomineral se realiza por dos métodos:

a) Por el estudio del equilibrio físico-químico entre las dos fases y sus tendencias al desplazamiento en un sentido definido;

b) Por la puesta en evidencia de las formas migratorias respectivas, se le atribuye una gran importancia geoquímica, así como bioquímica y biológica.

Estos estudios se realizan en el marco de la cooperación científica búlgaro-belga.

Los sistemas hidrotermales estudiados, están situados en el Macizo Rilo-Rhodopien (Bulgaria meridional). Las aguas termales son alcalinas, débilmente mineralizadas, que liberan nitrógeno, de características tales como Na-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ó Na-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> que contienen SiO<sub>2</sub> y F<sup>-</sup>, ligadas a los granitoides y a las rocas silicatadas metamórficas. Su microcomposición se observa como particularmente variada, rica y específica (He, Li, Be, V, Ga, Ge, Rb, Zr, Mo, Cs, W y la relación Sr/Ba), de distribución selectiva en relaciones, correlaciones y formas de migración específicas (Pentcheva, 1968).

## METODOLOGIA

Para definir la importancia de la materia en suspensión, en los sistemas hidrotermales estudiados, hemos determinado la composición química de la fase sólida, retenida por un filtro de membrana de 0,4  $\mu\text{m}$  de diámetro de los poros. Para cada muestra se separa la materia en suspensión por filtración de 4 l de agua termal, bajo una atmósfera de nitrógeno, para evitar la posible oxidación de las fases reducidas y su disolución consiguiente. El análisis de la materia de los filtros, se efectúa por la activación neutrónica en el reactor Thetis (Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad del Estado en Gante, Bélgica). La determinación de 44 elementos mayoritarios y trazas, se hace según un procedimiento puesto a punto por Blommaert (1983). La fase acuosa se analiza por medio de diversas técnicas, como la espectrometría de emisión y de absorción atómica, la cromatografía iónica, la colorimetría, la turbidimetría, la espectrometría de llama y la activación neutrónica (Blommaert y al., 1980; Pentcheva y al., 1984; Pentcheva y Van't Dack 1987; Veldeman, 1991).

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

1. Las partículas en suspensión, retenidas sobre el filtro de membrana, que tiene un poder de sorción, de coprecipitación y de intercambio iónico mínimamente desarrollado, muestran una composición química bastante rica, sobre todo en elementos traza, su función en el proceso de redistribución de los elementos, es evidente por ejem. durante el envejecimiento del agua termal, etc. La distribución entre las dos principales formas de migración en solución y en suspensión, se constata por medio del coeficiente de distribución  $R$  agua/suspensión, o bien por vía gráfica (Fig. 1).

Los valores de  $R$ , obtenidos para los elementos traza específicos para las aguas termales alcalinas, manifiestan categóricamente su existencia y transporte en formas disueltas (iones, complejos). Estos valores son siempre superiores a 100 tanto para los microcomponentes F,

Ga, Rb, Mo, Cs, W, como para el As y U, y los elementos solubles mayoritarios Na, Cl, K y Ca) (Pentcheva y al 1989), lo cual indica que solamente menos del 1% de cada uno de estos elementos es transportado bajo forma de suspensión. Estos resultados nos demuestran la mínima «vulnerabilidad» de estos elementos con respecto a los procesos de metamorfosis de esta especie (precipitación, sorción) por su destacada tendencia hacia la migración en formas solubles. Esto nos da una prueba única de la «virulencia» de los elementos traza específicos para las aguas termales de los terrenos silicatados, durante la evolución del agua. Justamente es su estabilidad en medio alcalino y reductor, resistente a las barreras, impidiendo la migración.

Otros elementos como Al, V, Mn, Fe y Zn, cuya  $R$  es inferior a 100, son transportados en cantidades no despreciables (y a veces incluso muy importantes) en la materia en suspensión. Son derivados, probablemente de la precipitación bajo forma de hidróxidos o de sulfuros de Al, Mn, Fe o de otros compuestos poco solubles. Estas partículas de origen secundario, tienen una importante posibilidad de sorción o de coprecipitación de los metales pesados (por ejemplo el Zn). Para los elementos migratorios en estado disperso, demostramos un estado de saturación del sistema ( $\Omega > 1$ ).

2. Entre los elementos químicos alcalinos, es el Cs (de radio iónico máximo) que podemos medir en las suspensiones en concentración por encima del límite de detección, a pesar de que es uno de los elementos microconstituyentes que se desplaza muy bien, sobre todo en estado soluble ( $R_{\text{max}} = 88000!$ ). El comportamiento del Cs en las dos fases es diferente. Las correlaciones significativas Cs-W y sobre todo Cs-Na son de diferente carácter. Con relación a los parámetros fisicoquímicos de la solución, el Cs en suspensión, está en relación directamente proporcional a Eh, Mg, Al, Si, Ca, e inversamente proporcional a Rx, pH, F (ver Pentcheva et al., 1989). Es decir, un comportamiento totalmente especial, en un sentido opuesto a aquél que encontramos en la solución propiamente dicha (Pentcheva, 1968), a pesar de que el Cs no toma parte en las

reacciones secundarias.

Otro de los elementos traza químico, el W, que migra muy bien en la fase acuosa alcalina ( $R_{\max} = 9000$ ) se muestra también en formas de migración en suspensión. En la materia en suspensión el W manifiesta correlaciones interesantes: al lado de la relación proporcional lineal, citada anteriormente y su relación con Na, K, y As, se presenta bien ligado al Mn, un elemento típico en las suspensiones (Ver Fig. 1). Es un hecho geoquímico característico sobre todo para el estado poco móvil del W, que esta correlación es inversa en lo que concierne al estado soluble. Las partículas sólidas de los hidróxidos del Mn son muy activas, evidentemente, con relación a las formas aniónicas que migran bien, del W.

El V, un elemento no tan específico para la fase acuosa alcalina, aquí se muestra con un comportamiento geoquímico, bien equilibrado entre las dos fases ( $R_{\max} = 280$ ). En la materia en suspensión emigra íntimamente ligado al Al (Fig. 2), con las tierras raras, con el Sc. La correlación con el W es específica (dirigiéndose rápidamente hacia la saturación), y con el Na y el K, es lineal, pero no oblicua. Con los parámetros de la solución, el V en suspensión manifiesta una relación directa con Eh, Mg, Al y Ca. El As como el V, se balancea entre las dos fases generalmente de forma reducida (siendo las formas más importantes  $AsS_2^-$  y  $H_3AsO_3^0$ ). Este elemento está ligado directamente con Eh, Mg y Ca, sin dependencia definida del Na.

Descubrimos fácilmente las tierras raras en la materia en suspensión, con una tendencia pronunciada hacia la fijación en estado sólido (por ej.  $R_{La}$  y  $R_{Sm}$  fluctúan alrededor del valor 100). En la suspensión, las correlaciones de  $L_a$  y de  $s_m$ , con los de otros componentes, son idénticas, es decir, su comportamiento geoquímico es muy parecido.

Observamos relaciones casi lineales con Al, K, Sc y V. Una observación idéntica se ha hecho acerca del análisis de las suspensiones en las aguas de superficie alrededor de un yacimiento Pb-Zn, en un terreno silicatado y carbonatado (Blommaert, 1983). El Na influye con sus concentraciones elevadas. Las correlaciones de las

tierras raras en la suspensión (normalizados con relación a las condritas), no muestran fraccionamiento entre los representantes ligeros y los pesados.

La distribución del Sr y del Ba presentan los valores elevados Sr/Ba específicos para las aguas alcalinas. Es al Ba que se fija activamente en la fase en suspensión y se elimina de la migración en la solución alcalina. El Ba manifiesta correlaciones lineales en la suspensión con Eh, Mg y Ca, e inversas con  $R_x$ , pH, F, Na, Si, y  $SO_4^{2-}$ . La relación característica Sr/Ba baja a los límites 0,1-1.

El Fe es el elemento modélico de la migración en formas en suspensión (probablemente coloidales); R conserva valores bastante bajos en medio alcalino (Pentcheva, 1984). En relación con los parámetros del agua termal, muestra correlaciones definidas: directamente proporcional con Mg, Si, Ca y con las concentraciones elevadas del Na; e inversa con  $R_x$ , pH, F, Al y V (Fig. 4). En la materia en suspensión, el Fe está ligado a los metales pesados; pero con N, Al y K no manifiesta relación sensible.

En cuanto al Mn, no se constata relaciones bien definidas con los diferentes parámetros fisicoquímicos, a excepción de la relación lineal con Mg, Si y Ca e inversa con Al en solución. Todos los datos muestran su migración en formas en suspensión, así como para el Al (Fig. 1). Para éste microconstituyente, establecemos correlaciones lineales con Na, Ca, Sc, V y Th. No hemos constatado correlación con la temperatura en el punto de emergencia, como ocurre con todos los elementos traza en suspensión, estudiados.

3. Los resultados muestran (Fig. 4) que:

a) Los elementos traza característicos para las aguas termales alcalinas, se muestran enriquecidas en la fase en suspensión con relación a la roca-madre, lo cual indica la formación secundaria de las suspensiones (precipitación, sorción, coprecipitación) y la ausencia de partículas dispersas de los minerales de las rocas.

b) En la fase alcalina de la interacción agua-roca, el agua se enriquece en aquellos elementos móviles existentes en la roca que la contiene.

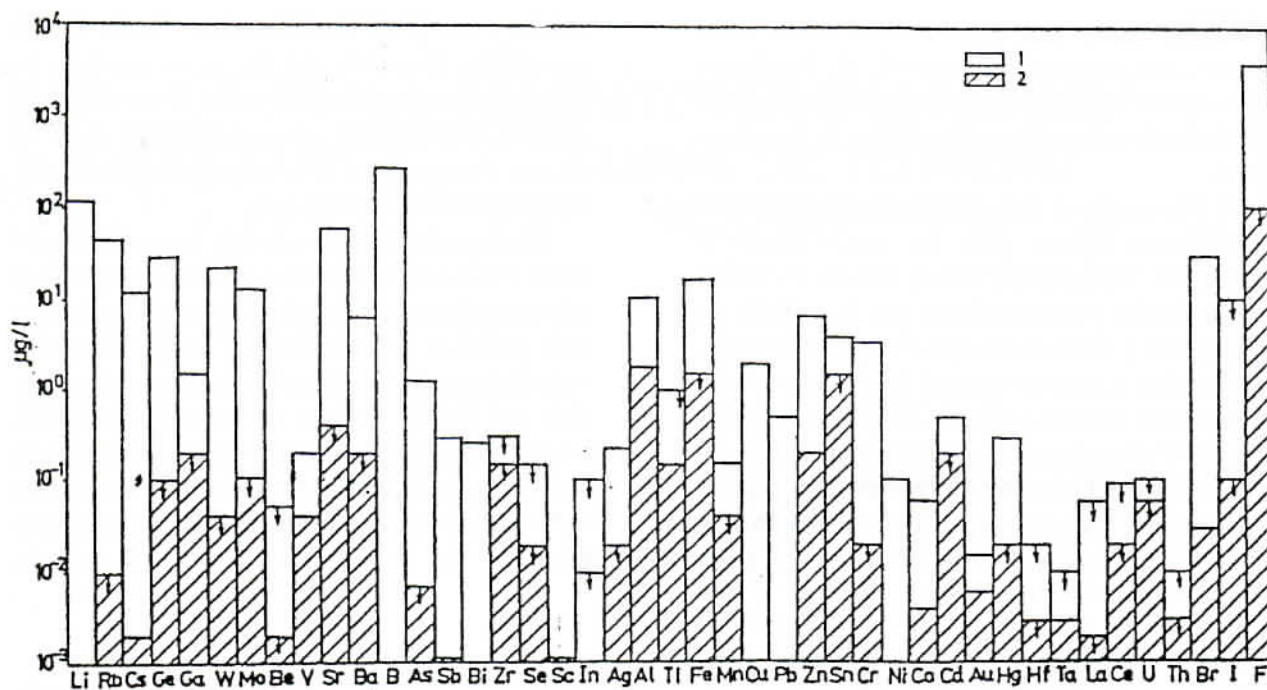


FIGURA 1. Ejemplo de distribución de los oligoelementos en el equilibrio «materia en solución–materia en suspensión», en un agua termal alcalina nitrogenada de terreno granítico. (1. en solución; 2. en suspensión).

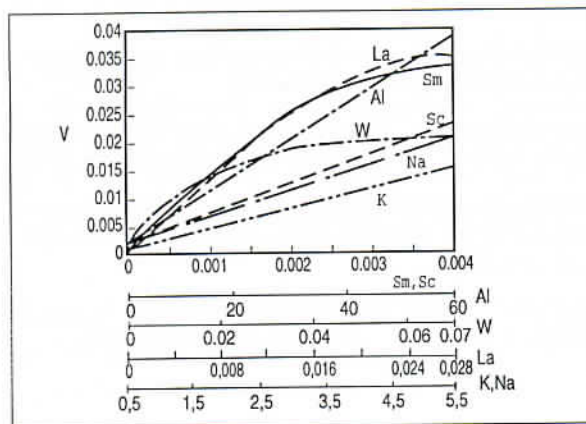


FIGURA 2. Relaciones del Na, Al, K, La y W con relación al V en las suspensiones (concentraciones en µg.l).

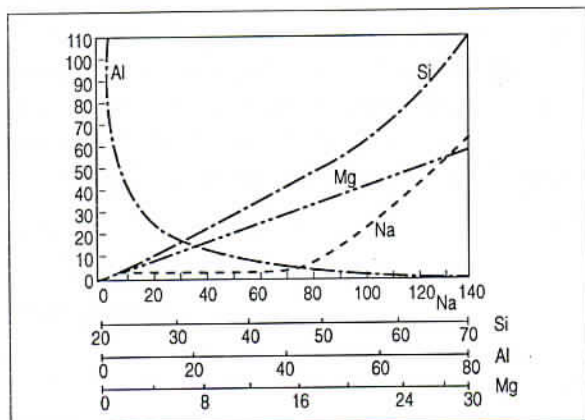


FIGURA 3. Relaciones del Na, Mg, Al y Si en solución, en relación al Fe de la materia en suspensión (concentración en µg.l).

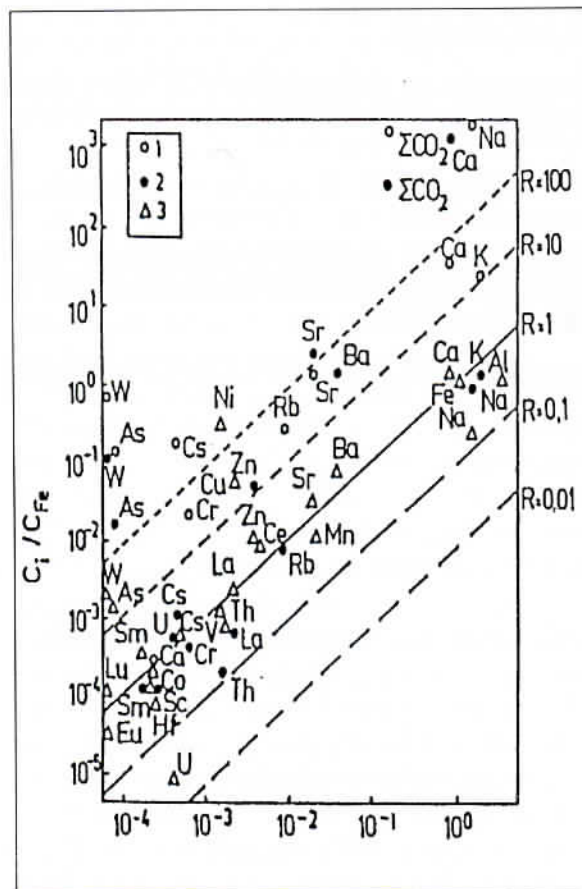


FIGURA 4. Relación de los elementos traza en relación al Fe, en las diferentes fases examinadas frente a la roca-madre (granito) (1. agua termal; 2. concentraciones-depósitos; suspensiones).

c) En cuanto a los depósitos minerales, solamente se enriquecen en el caso de Sc, las tierras raras, frecuentemente el Fe (a causa de sus posibilidades de migración reducidas en la fase alcalina).

4. En cuanto a los valores de los diferentes coeficientes típicos para las aguas alcalinas (Ex:As/W, W/V, As/Cs, V/Al), se muestran bien determinadas y caracterizada por la materia en suspensión y difieren de aquellas que se encuentran en fase acuosa a causa del comportamiento geoquímico tan diferente en las partículas sólidas. W/V elevado en la solución, indica el enriquecimiento relativo del W en solución y del V en suspensión. Los valores superiores de As/Cs y As/W son función de 2 variantes; del bloqueo

del Cs y del W en las partículas sólidas y de la repartición favorable del As en suspensión. La prevalencia categórica del valor V/Al en la suspensión, corresponde a la acumulación de V (al mismo tiempo, pero más lentamente con el Al), comparando con la solución.

Finalmente, una conclusión bastante importante: todos los resultados obtenidos, pueden ser interpretados en el sentido de la metamorfosis probable de las formas de migración (sobre todo de las coloidales) en los procesos de evolución del fluido y estos conocimientos nuevos nos posibilitan dominar el sistema hidrotermal y de hacer pronósticos hidrogeoquímicos en beneficio de la Hidrología Médica y de la Balneología.

#### BIBLIOGRAFIA

BLOMMAERT, W.C. *Thèse de Doctorat*, Université d'Anvers (U.I.A.), 1983, 350 p.

BLOMMAERT, W., VANDELANNOOTE, R., VAN'T DACK, L., GIJBELS, R. et VAN GRIEKEN, R. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 57, 1980, pp. 382-400.

VELDEMAN, E. *Thèse de Doctorat*, Université d'Anvers (U.I.A.), 1991, 335 p.

PENTCHEVA, E.N., SWENTERS, K., VAN'T DACK, L., VERLINDEN, J. et GIJBELS, R. *Compt. Rend. Acad. bulg. Sci.*, t. 37, N° 4, 1984, pp. 509-512.

PENTCHEVA, E.N., VAN'T DACK, L. *Proc. 23ieme Congrès*

*Intern. Technique Hydrothermale, Karlovy vary*, 1987, pp. 70-84.

PENTCHEVA, E.N. *Thèse de Doctorat d'Etat*. Insdt. Géologique, Acad. bulgare des Sciences, Sofia, 313 p.

PENTCHEVA, E.N., VELDEMAN, E., VAN'T DACK, L., GIJBELS, R. *Proc. 25<sup>e</sup> Congrès SITH*, 1989, Bad Fussing, pp. 93-106.

PENTCHEVA, E.N., VELDEMAN, E., VAN'T DACK, L. et GIJBELS, R. (1989). *Mater Conference «Problèmeshydrochimiques»*, 1989, pp. 29-40.

PENTCHEVA, E.N. *Thèse de Doctorat, Académie bulgare des Sciences*, Institut de Chimie Générale, Sofia, 1968, 152 p.