

MICROELEMENTOS Y GENESIS DE LAS AGUAS CARBOGASEOSAS DE LA REGION DE AUVERNIA (FRANCIA)

Pentcheva, E.N.*, Mercier, F.**, Van't dack, L.***

RESUMEN

Se han estudiado las particularidades químicas de los microelementos de los sistemas hidrodinámicos termales "roca-agua-suspensiones-gas" en Auvernia, región de aguas carbogaseosas (Royat, La Bourboule, Chatelguyon). Se han esclarecido las formas de migración (en solución y suspensión) de los microelementos a partir de los minerales del terreno. En la composición del agua la influencia del zócalo de roca cristalina (influencia primaria) y de las capas sedimentarias (influencia secundaria), en presencia de CO₂ abundante, es discutida. Los microelementos pueden jugar un papel importante como indicadores en la formación y evolución del fluido termal, y su comportamiento químico repercute sensiblemente en el proceso de metamorfosis del agua termal desde el reservorio profundo hasta la emergencia.

Palabras clave: Microelementos - Agua termal - Auvernia.

RESUME

On a étudié les particularités microchimiques-génétiques des éléments-traces dans les systèmes dynamiques hydrothermaux "roche-eau-suspensions-gaz" en Auvergne (Royat, La Bourboule, Chatelguyon)- province des eaux carbogazeuses. Les formes de migration (en solution et en suspension) des oligoéléments sont élucidées ainsi que les espèces minérales les contrôlant. L'Influence génétique du socle cristallin (primaire) et des couches sédimentaires, en présence du CO₂ abondant (secondaire), est discutée. Le comportement des éléments-traces résonne sensiblement au processus de métamorphisation de l'eau thermale à partir du réservoir profond jusqu'à sa consommation et peut jouer un rôle indicateur important en ce qui concerne la formation et l'évolution du fluide thermal.

Mots clef: éléments-traces - eau thermale - Auvergne.

ABSTRACT

The microchemical-genetical peculiarities of trace elements in the dynamic hydrothermal system "rocks-water-suspension-gas" in the carbogaseous hydrothermal waters of the Auvergne region (Royat,

La Bourboule, Catelguyon) are studied. The migration forms of trace elements (in solution and in suspension) are elucidated as well as the primary mineral phases controlling them. The genetic influence of the crystalline basement (primary) and of the sedimentary cover, rich in CO₂ (secondary), is discussed. The trace element behaviour is sensitive with respect to metamorphization processes in the thermal waters (from reservoir to its consumption), and can play an important indicator role for the formation and evolution of the thermal fluid.

Key words: Trace elements - thermal water - Auvergne region.

INTRODUCCIÓN

Las aguas de La Bourboule circulan por terrenos graníticos y emergen en terrenos volcánicos sedimentarios del macizo de Mont Dore. Las aguas de Royat son de origen granítico y emergen en el borde de la Limagne en terrenos de granito y arcosa. Las aguas de Chatelguyon, también de origen granítico en el borde de la depresión de la Limagne, emergen en terrenos de granodiorita.

Estas aguas carbogaseosas de la región de Auvernia (La Bourboule, Royat, Chatelguyon) tienen en común: la abundancia de CO₂ de origen profundo, la misma circulación hidrodinámica y las mismas interacciones "agua - roca". Sin embargo, cada emergencia tiene diferentes características físico químicas (temperatura, mineralización global y oxido-reducción).

Hasta ahora los fluidos termales sólo se han estudiado en un contexto geoquímico y los mecanismos de génesis de los microelementos en las aguas termales han sido insuficientemente explicados.

El presente estudio, llevado a cabo en un marco de cooperación internacional científica y técnica, tiene por objeto el esclarecimiento del mecanismo de génesis (primaria y secundaria) de los microelementos en las aguas termales y su comportamiento (sobre todo la migración de 52 microelementos en estado soluble y coloidal). Para ello, los fluidos termales se han estudiado desde un punto de vista hidrodinámico: "roca madre - agua termal - materia en suspensión - gas".

* Institut Géologique, Académie Bulgare des Sciences, BG-1113 Sofia, Bulgaria.

** ANTEA, groupe BRGM-Auvergne, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

***Université d'Anvers (UIA), Dp. De Chimie, B-2610 Anvers-Wilrijk, Belgique.

Las etapas de estas complejas investigaciones son:

1. Estudio químico comparativo entre las sustancias móviles en solución y en suspensión de las aguas termales y las de las aguas frías poco profundas. (Lo que permite poner en evidencia las características microquímicas y terapéuticas del sistema hidrotermal)
2. Conocimiento de los minerales que intervienen en la migración de los microelementos, así como de las formas de migración determinantes del enriquecimiento o empobrecimiento microquímico del agua termal, de las modificaciones secundarias de la composición del fluido termal en su recorrido y evolución, y de las acciones favorables o desfavorables sobre el organismo.
3. Estudio del comportamiento hidrogeoquímico de los microelementos en las interacciones simuladas "roca - agua", de importancia decisiva para el esclarecimiento de la microcomposición del agua termal en las capas profundas (primaria) y en su ascenso hacia la superficie (secundaria), así como en el transcurso de su envejecimiento.

En el presente artículo nos limitamos a exponer las dos primeras etapas señaladas.

METODOLOGÍA

Los métodos analíticos de alta precisión y sensibilidad utilizados han sido:

- Para la determinación de 52 microelementos, incluidos los lantánidos -TR: ICP-MS, ICP-AES (Veldeman 1990, Pentcheva et al. 1984, 1989, Zargorska et Pencheva 1989)
- Para el establecimiento de las formas de migración se ha contado con la ayuda del programa WATEQ4F (Ball et al. 1987, Pencheva 1984)

- Para la determinación de los minerales que controlan la migración de los microelementos al fluido termal se ha utilizado el mismo programa anterior.
- El modelo experimental de procesos de interacción "agua - roca" se ha efectuado siguiendo los métodos de Pentcheva (1984) y Velikof (1985).

RESULTADOS Y DISCUSIONES

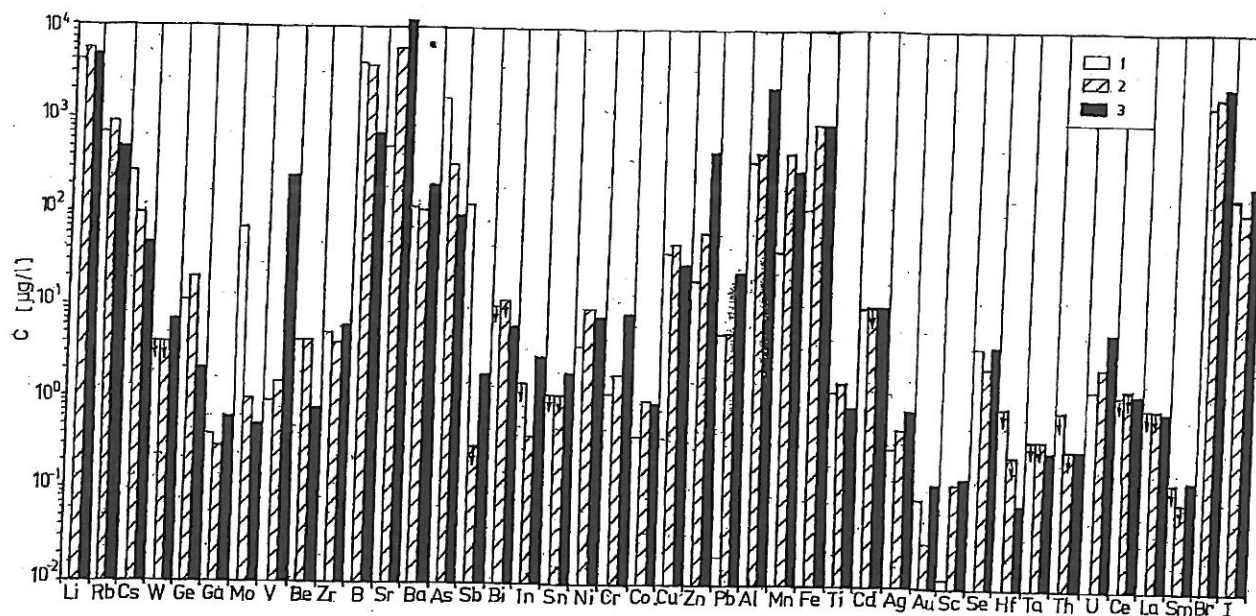
Los principales resultados de las investigaciones efectuadas hasta ahora se pueden comentar y resumir como sigue:

1- Las aguas termales de La Bourboule, Royat y Chatelguyon son ricas en elementos raros (Fig. 1) y tienen síntomas microquímicos de un origen primario profundo a pesar de sus características macroquímicas ($\text{TDS} > 2 \text{ g/l}$; composición $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$; $\text{pH} < 7$; $\text{Eh} > 0$, presencia significativa de elementos alcalinoterreos, riqueza excepcional en CO_2 ; etc.)

Estas características macroquímicas son muy distintas a los casos típicos de sistemas hidrotermales graníticos de los Pirineos y Vosgos (Batard et al. 1978, Mercier et al. 1982)

Estas aguas termales contienen los microelementos específicos e indicadores de los sistemas hidrotermales profundos de los zócalos graníticos (Li, Rb, Cs, W, Ge, Ga, Mo, B, Zr, Be, V, TR, Sr, Ba) (Pentcheva 1967, 1977, 1984). Sin embargo la interpretación de los datos de correlación y distribución sugieren un origen secundario, pudiendo interpretarse una metamorfosis intensa de la microcomposición primaria durante el ascenso del agua termal hacia la superficie en un ambiente gaseoso muy agresivo de CO_2 endógeno y a través de capas superficiales muy vulnerables (arcosas, rocas volcánicas sedimentarias..)

FIGURA 1

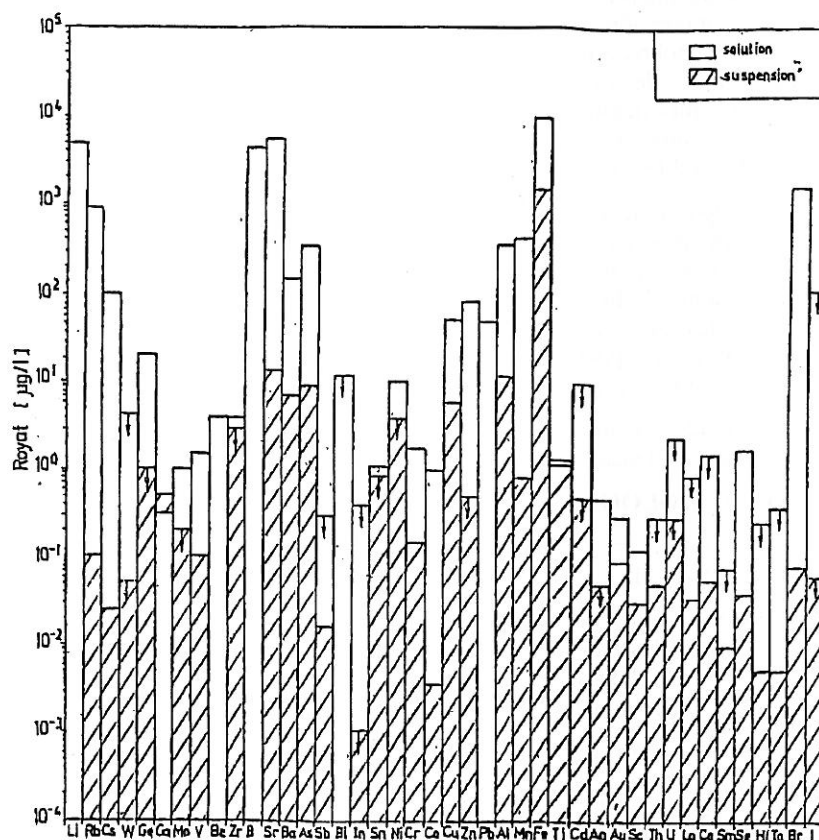


2- Esta evolución subterránea diferente provoca, evidentemente, las variaciones microquímicas constatadas en la emergencia. (Fig. 1) Llama la atención las concentraciones elevadas e inhabituales de Li, Rb, Cs, B, Sr, Ba, y sobre todo en As, metales pesados (Fe, Mn, Al, Zn), bromuros y yoduros. También hay que señalar las anomalías de concentra-

ción en Mo y Sb (La Bourboule) y en V e In (Chatelguyon), mientras que las concentraciones de Hf, Ta, Th, Sc, TR son insignificantes.

3- Los resultados demuestran que la forma principal de existencia y de migración de los microelementos en las aguas termales estudiadas es en solución. (Fig. 2)

FIGURA 2

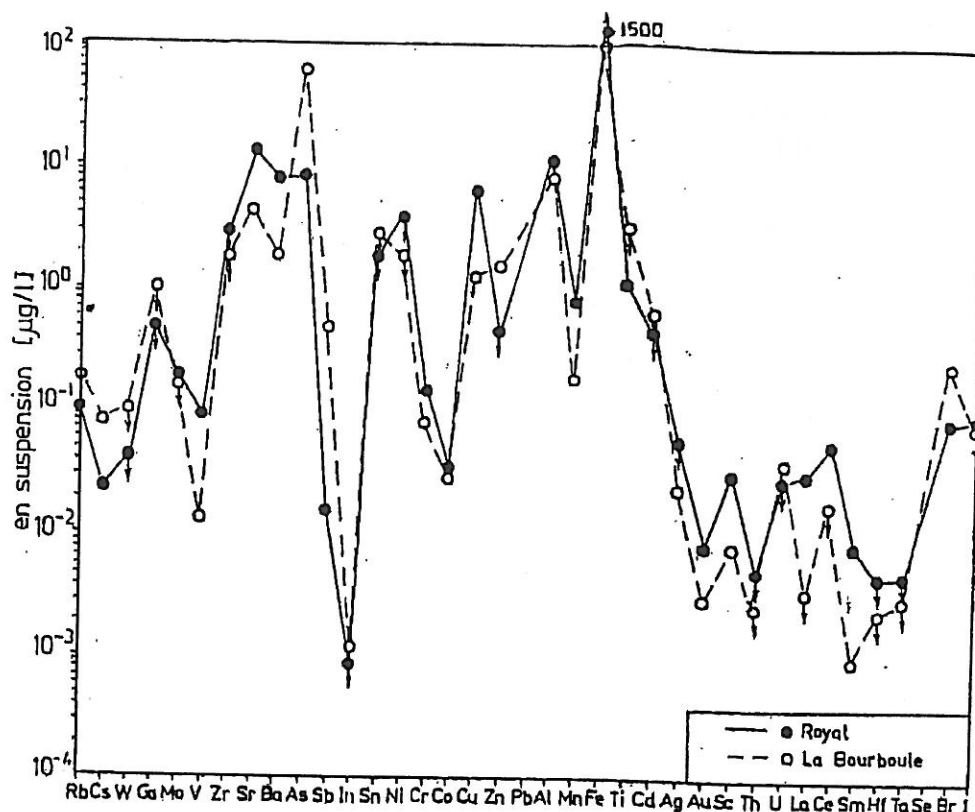


Los datos son categóricos: las suspensiones tienen un papel esencial en la concentración de los microelementos en el agua termal, sobre todo en algunos de ellos como el Ga, Mo, Sn, Ti, Au, Zr, TR, Fe. Por el contrario ciertos microelementos son siempre estables en estado soluble a pesar de la reacción neutra de la fase acuosa: Li, Rb, Cs, Ge, W, Sr, B, Sb, Br, I. (lo que ya habíamos demostrado varias veces en los sistemas hidrotermales

profundos. Pentcheva 1.984, Pentcheva et al. 1.992)

La comparación de curvas de concentraciones microquímicas en suspensión (Fig. 3) da pruebas del enriquecimiento relativo de microelementos en las aguas de Royat. Es un hecho muy interesante que sugiere una gran influencia de las capas de arcasas atravesadas por el agua de Royat, contribuyendo a la formación de formas químicas menos solubles pero bastante migrantes (sobre todo de coloides).

FIGURA 3



En las suspensiones de La Bourboule predominan Rb, Cs, W, Ga, As, Sb, típicos de formaciones primarias y poco modificados secundariamente por procesos de sorción o de coprecipitación en las capas sedimentarias. Llama la atención el enriquecimiento, en general, de las suspensiones en Fe, Al, As, Sr,

4- Con la ayuda del programa WATEQ4F hemos establecido las formas químicas mas probables de las aguas termales estudiadas. (ej. Tabla 1). Se evidencia una gran diversidad de formas químicas en solución (cationes, aniones, moléculas neutras, complejos), demostrando la concentración y migración de los microelementos en el agua termal.

En el equilibrio carbonatado HCO_3^- y H_2CO_3^0 . B está en forma neutra H_3BO_3^0 . El Al se distribuye en diferentes complejos OH^- y F^- . Para los metales pesados las formas carbonatadas son las mas importantes. Al lado del catión Sr^{2+} migra muy bien la forma SrHCO_3^+ . GE, W, Ga, Mo, V, Be, As, Sb, Zr, existen en solución gracias a su posibilidad de formar una diversidad de iones complejos con HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- y OH^- .

TABLA 1. Formas químicas en solución en el agua termal de Royat (Auraline).

Formas químicas	mg/l	Formas químicas	mg/l
Ca^{2+}	204,7	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	0,032
CaSO_4^0	20,1	$\text{Al}(\text{OH})_3^0$	0,080
CaHCO_3^+	111,8	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	0,11
CaCO_3^0	1,26	AlF_2^+	0,54
Mg^{2+}	93,0	AlF_3^0	0,12
MgSO_4^0	12,0	Mn^{2+}	0,28
MgHCO_3^+	67,8	MnHCO_3^+	0,17
MgCO_3^0	0,45	MnCl^+	0,019
MgF^+	0,15	MnSO_4^0	0,020
Na^+	855,7	CuHCO_3^+	0,048
NaSO_4^-	7,48	CuCO_3^0	0,042
NaHCO_3^0	40,7	Zn^{2+}	0,021
NaCO_3^-	0,24	ZnHCO_3^+	0,076
K^+	85,6	PbCO_3^+	0,022
KSO_4^-	0,82	PbCO_3^0	0,003
Li^+	6,78	NiCO_3^0	0,015
LiSO_4^-	0,14	AgCl^0	0,00019
Rb^+	0,81	AgCl_2^-	0,00056
Cs^+	0,09	Sr^{2+}	4,32
HCO_3^-	2218,	SrHCO_3^+	2,15
H_2CO_3^0	1885,	Ba^{2+}	0,0998
SO_4^{2-}	75,2	BaSO_4^0	0,011
F^-	0,51		
Cl^-	885,3		
H_3BO_3^0	11,4		

TABLA 2.

INDICES DE SATURACION DE DIFERENTES FASES MINERALES DEL AGUA TERMAL DE ROYAT

Fase mineral	Indice de saturación Log AP/Kt
Al(OH) ₃	0,034
Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	1,306
Anhidrita	-1,459
Aragonito	0,204
Baritina	-0,139
Bohemita	1,856
Calcita	0,344
Celestina	-1,692
Dolomita	0,633
Fluorita	-1,118
Gibbsita	1,589
Yeso	-1,557
Magnesita	-0,166
Esstroncianita	-0,904
Rodocrosita	-0,750

5- ¿Cuáles son los minerales que están en equilibrio y **que** controlan la migración macro y microquímica **en** fase acuosa termal?. Nuestros datos demuestran que se puede mencionar toda una lista de fases minerales (Tabla 2) seleccionadas entre 170 posibilidades, que son las mas próximas al equilibrio $\Omega = \log AP/KT = 0$:

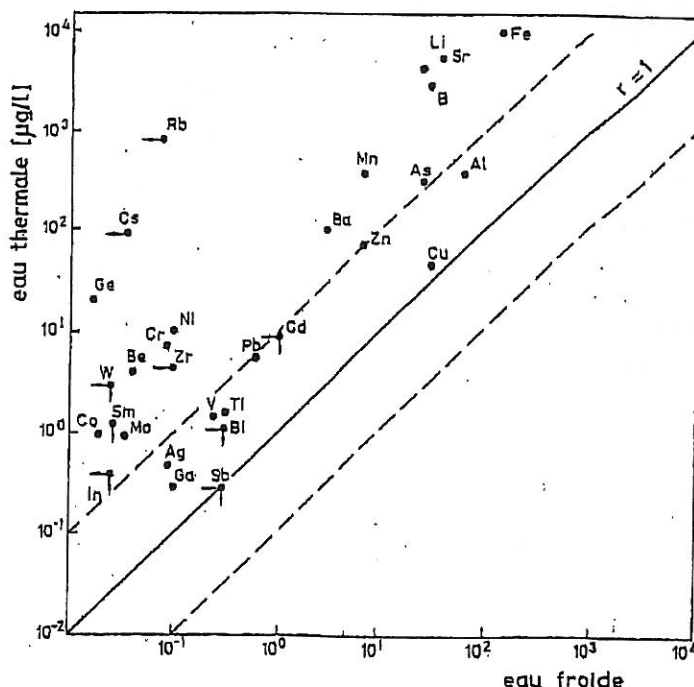
- Al(OH)₃, am, baritina, aragonito y magnesita se aproximan mas al equilibrio.

- Una débil sobresaturación se ha constatado en la calcita y dolomita; y una fuerte sobresaturación en la bohemita, gibbsita y Al₄(OH)₁₀SO₄.

- Una débil infrasaturación existe en la rodocrosita, estroncianita, fluorita, anhidrita, yeso y celestina.

6- Por la comparación de resultados microhidroquímicos (Fig. 4) (Royat) se llega a la conclusión de la importancia que tienen las condiciones geotermales para la formación y evolución de los microelementos de las aguas termales, así como para la disminución de riesgos de eliminación de estos microelementos por metamorfosis durante el ascenso del agua a la superficie.

FIGURA 4



Comparando el agua termal con el agua fría se demuestra que los microelementos tienen mayor presencia en el agua termal, siendo típicos del agua termal primaria.

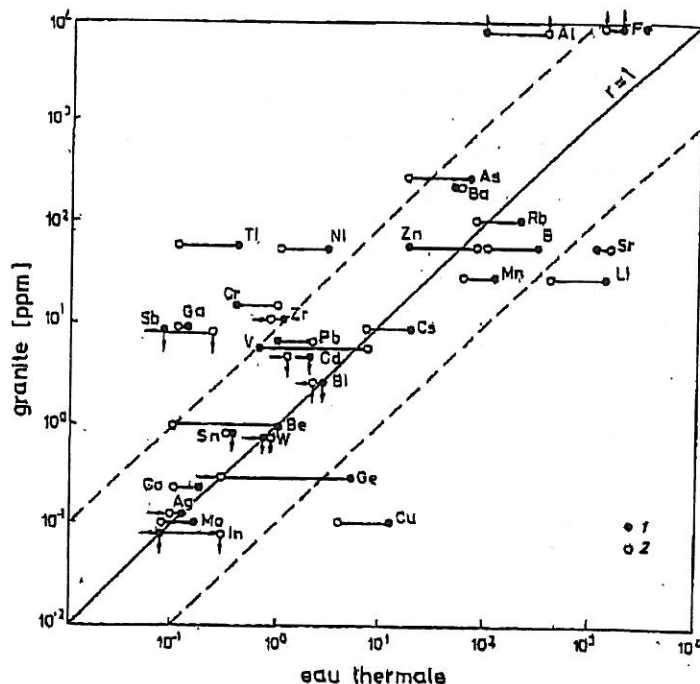
7- Por lo que respecta a las rocas profundas

(granito fisurado), las aguas termales carbogaseosas son enriquecidas en microelementos característicos de los sistemas hidrotermales del zócalo -bien lixiviados y concentrados en profundidad y bien migrantes y estables en la circulación del fluido termal-: Li, Rb, Cs, B, Sr, Ge, Mo, In, W, e incluso

Mn, Cu, Fig. 5 (1) Royat (2) Chatelguyon. Por el contrario los metales pesados, así como As, Sb, B, Ga, V, Zr están mas concentrados en la fase sólida, pudiendo interpretarse de dos maneras: una, que en el curso de la interacción "agua - roca" del reservorio profundo la lixiviación de estos elementos sea mas

difícil y tengan tendencia a permanecer en fase sólida, y dos, que sean eliminados secundariamente, en la fase acuosa, neutra mineralizada y de $Eh > 0$, por los procesos de metamorfosis en las capas sedimentarias.

FIGURA 5



La respuesta nos la dará, mas adelante, nuestra próxima etapa de investigación: el modelo experimental de las interacciones "agua-roca".