



**Universidad**  
Zaragoza

# Trabajo Fin de Grado

Caracterización geoquímica del sistema termal  
de Ariño (Teruel)

Autora

María Yuan García Quero

Director

Luis Francisco Auqué Sanz

Facultad de Ciencias  
2020/2021

## **AGRADECIMIENTOS**

La realización de este trabajo ha sido un periodo de aprendizaje intenso, no solo en el ámbito científico, también a nivel personal. Es por eso por lo que me gustaría agradecer a todas aquellas personas que me han ayudado durante este proceso, en especial, a mi tutor Luis por su constante apoyo y paciencia, así como por sus orientaciones siempre acertadas. Muchas gracias por brindarme todas las herramientas necesarias para completar este trabajo.

## ÍNDICE

Abstract.....	1
1. Introducción y objetivos.....	2
2. Contexto geológico e hidrogeológico.....	2
2.1. Encuadre geológico.....	2
2.2. Contexto hidrogeológico.....	4
3. Metodología.....	5
3.1. Revisión de la bibliografía y recopilación de datos analíticos.....	5
3.2. Metodología de muestreo y análisis (químico e isotópico).....	5
3.3. Tratamiento de los datos analíticos.....	6
3.4. Cálculos de modelización geoquímica.....	6
3.5. Geotermometría.....	7
3.5.1. Geotermómetros químicos e isotópicos.....	7
3.5.2. Modelización geotermométrica.....	8
3.6. Verificación de los datos analíticos.....	8
4. Presentación de los resultados.....	9
4.1. Características hidroquímicas generales.....	9
4.2. Estados de saturación mineral en condiciones de surgencia.....	11
4.3. Características isotópicas de las surgencias.....	12
4.4. Resultados de los geotermómetros químicos e isotópicos.....	13
4.5. Resultados de las simulaciones geotermométricas.....	15
4.6. Cálculos de balance de masas.....	16
Discusión.....	17
6. Conclusions.....	20
7. Bibliografía.....	21

ANEXO 1: COLUMNA ESTRATIGRÁFICA Y CORTE GEOLÓGICO

ANEXO 2: DATOS FISICOQUÍMICOS DEL SISTEMA TERMAL DE ARIÑO

ANEXO 3: RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS ESPECIACIÓN-SOLUBILIDAD

ANEXO 4: ÍNDICES DE SATURACIÓN Y PRESIÓN PARCIAL DE CO<sub>2</sub>

ANEXO 5: GEOTERMÓMETROS QUÍMICOS E ISOTÓPICOS

## **Abstract**

The Ariño geothermal system is located in the northwest of the province of Teruel, in the area surrounding the Martín River Cultural Park. This area is located at the SE end of the Aragonese branch of the Iberian Mountain Range. The geothermal deposit is located in Mesozoic terrain, extending through the so-called Oliete Depression. It is also in contact with the evaporitic Keuper Facies, and in the lower part of this aquifer, the presence of the anhydrites of the Lécera Formation should be mentioned. The thermal waters are of the calcic chloride type with a discharge temperature of about 20 °C and a pH of 7.2.

All waters have reached mineral equilibrium with calcite, dolomite, celestine, fluorite and barite, however, it is undersaturated with respect to anhydrite, gypsum and strontianite, and oversaturated with respect to chalcedony and quartz.

Ariño thermal system is a low-temperature evaporite carbonate system and therefore a combination of several geothermometric techniques have been used: chemical and isotopic geothermometers and geochemical modelling.

Geothermometric characterisation in this case is hampered by the lack of suitable mineral equilibria for successful use in most classical geothermometers and/or by thermodynamic uncertainties affecting some of the most likely mineral equilibria at low temperature conditions. The effective mineral equilibria at depth depend on temperature, residence time and the specific lithological/mineralogical characteristics of the system under study. The combination of all geothermometric techniques gives a temperature range of  $49.5 \pm 11.5$  °C and a pH around 6.37.

Inverse and prospective geochemical calculations have been carried out and the main water-rock interaction processes responsible for the chemical evolution of these waters have been evaluated.

The dissolution of anhydrite has been found to be the triggering factor for the most important geochemical process in the system, which is dedolomitisation. This takes place with the increase in salinity, which causes the dissolution of anhydrite and, in turn, produces the precipitation of calcite, and its subsequent dissolution of dolomite.

## **1. Introducción y objetivos**

Los sistemas geotérmicos siempre han sido de interés para el uso industrial o turístico de sus aguas (balneoterapia) y uno de los primeros pasos en la evaluación del potencial geotérmico de una zona, es el estudio de las características geoquímicas e isotópicas de las fuentes termales (D'Amore *et al.*, 2000).

Actualmente los manantiales de Ariño están siendo explotados activamente en la balneoterapia y además, están catalogados como Punto de Interés Geológico por el Gobierno de Aragón, ya que presenta un interés cultural, recreativo y científico particular. (Aurell *et al.*, 2017)

Presentan una importante relevancia en cuanto a volumen y continuidad de sus aportes en la Cuenca de Oliete, ya que presenta una conexión con el río Martín (las aportaciones de los manantiales de Ariño al sistema del Martín suponen un 37% de los recursos medios totales de la cuenca (en el periodo 1940-2000)) y actualmente el manantial de “Los Baños” presenta un caudal de 600/700 l/s (CHE, 2008).

Algunas de las características geoquímicas de los sistemas geotermales se pueden estudiar a través de cálculos geoquímicos clásicos (geotermómetros clásicos, empleo de isótopos para determinar el área de recarga, etc.). Sin embargo, existen ciertos procesos irreversibles (mezcla de aguas, transferencia de CO<sub>2</sub>...) que controlan la evolución geoquímica de estos sistemas y que, debido a su variabilidad espacial y temporal, y sobreimposición de interacciones agua – roca, entre otros aspectos, no resultan fáciles de predecir y el estudio cuantitativo de estos procesos se realiza por modelización geoquímica.

El desarrollo y aplicación de técnicas geotermométricas basadas en cálculos de modelización geoquímica, se emplea para delimitar la temperatura y otros caracteres fisicoquímicos (estados de equilibrio mineral, condiciones de pH...) existentes en el reservorio.

Por ello, en este Trabajo Fin de Grado se va a estudiar uno de estos sistemas todavía poco conocidos, el sistema termal de Ariño (Teruel), a partir de los datos analíticos disponibles para sus aguas. El principal objetivo de este trabajo es la caracterización geoquímica de estas aguas y la estimación de la temperatura del reservorio mediante técnicas de modelización clásica y geotermométrica. Se pretende delimitar las características fisicoquímicas de las soluciones termales en condiciones de surgencia, evaluar la temperatura y los estados de equilibrio mineral en el acuífero. Además, la caracterización geoquímica de todo el sistema permite evaluar, mediante cálculos de balance de masas, las principales reacciones (y su alcance) que condicionan la evolución de estas aguas termales.

## **2. Contexto geológico e hidrogeológico**

### **2.1. Encuadre geológico**

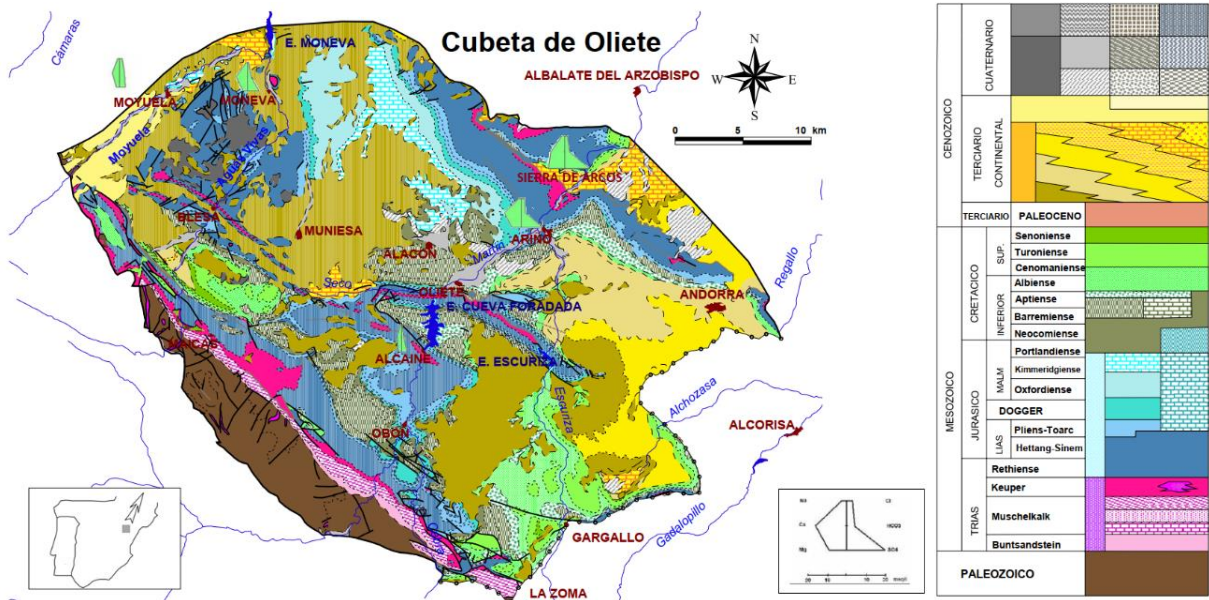
Ariño se sitúa en el piedemonte de la Sierra de Arcos, entre el río Martín y el Ecuriza, al noreste de la provincia de Teruel (Fig. 1). Se sitúa entre dos grandes unidades geológicas, la Codillera Ibérica y la Cuenca del Ebro, ambas separadas geográficamente por la Sierra de Arcos (Entrena, 2016).

En el entorno de la zona de estudio (Fig. 1) afloran, fundamentalmente, materiales del Keuper del Triásico Superior, así como materiales carbonatados y evaporíticos del tránsito Triásico-Jurásico y Jurásico Inferior (Formaciones Imón, Lécera, Cortes de Tajuña y Cuevas Labradas, frecuentemente incluidas en el denominado Grupo Renales (CHE, 1998; CHE en línea; Gómez *et al.*, 1999; Anexo 1A) debido a la erosión de los materiales neógenos de la Cuenca del Ebro.

El Keuper presenta una sucesión de lutitas versicolores con intercalaciones de yesos laminados o masivos y escasas intercalaciones de carbonatos, con frecuencia vacuolares. La Formación Imón está compuesta, fundamentalmente, por dolomías cristalinas bien estratificadas en capas finas y calizas grainstone oolíticas, en ocasiones con nódulos de sílex.

La Formación Lécera (definida por Gómez y Goy, 1998) está constituida por yesos-anhidritas con intercalaciones de dolomías. En superficie está constituida por yesos masivos (yesos cristalinos gruesos, de aspecto sacaroideo, con algunos nódulos de anhidrita) o laminados. En condiciones de enterramiento (como en el cercano sondeo de Más del Gato), todo el sulfato cálcico de esta formación es anhidrita con una textura muy fina y homogénea (Bordonaba y Aurell, 2002).

Sobre la Fm. Lécera, o en tránsito lateral, se dispone un conjunto de brechas con clastos dolomíticos angulosos (dolomicritas y doloesparitas) y/o evaporíticos (yesos o anhidritas parcial o totalmente disueltos) correspondientes a la Fm. Cortes de Tajuña. El tránsito lateral de la Formación Lécera a la Formación Cortes de Tajuña puede ser muy rápido y brusco (en menos de un kilómetro se puede pasar de zonas en las que aparece la Fm. Lécera con 200 m de potencia a zonas en las que ha sido sustituida completamente por Cortes de Tajuña; Bordonaba y Aurell, 2002). En la parte superior de la Fm. Cortes de Tajuña y en la parte más basal de la Fm. Cuevas Labradas aparecen dolomías masivas oquerosas (dolomicroesparitas y doloesparitas) con una porosidad asociada a fenómenos de dolomitización y disolución de las evaporitas (Bordonaba y Aurell, 2002).



**Fig.1:** Ubicación geográfica y cartografía geológica de la zona de estudio. Se indica, asimismo, la composición de las aguas termales de Ariño y otras relacionadas (adaptado de CHE, 1988 y CHE, en línea).

## 2.2. Contexto hidrogeológico

Hidrologicamente, los manantiales de Ariño se sitúan en la cuenca hidrográfica del Ebro, dentro de la subcuenca del río Martín (con una superficie de 2.111 km<sup>2</sup>; IDRENA, 1994). Pertenecen a la Unidad Hidrogeológica 801 de la Cubeta del Oliete (en el Dominio Ibérico del Maestrazgo-Catalánides), según las Unidades hidrogeológicas definidas por la CHE. Esta unidad incluye importantes acuíferos mesozoicos, especialmente desarrollados sobre las formaciones del Jurásico inferior (principales unidades litoestratigráficas permeables; Anexo 1B) y a las que se asocian las aguas de Ariño.

Los manantiales de Ariño surgen, precisamente, en el límite entre las facies Keuper y las calizas y dolomías del final del Triásico e inicios del Jurásico (Grupo Renales). Las arcillas y yesos del Keuper actúan como nivel basal impermeable, que favorece la acumulación del agua subterránea que circula en sentido descendente por los niveles permeables de las unidades carbonatadas. Estas calizas y dolomías forman el acuífero que, al aflorar en superficie, originan los manantiales (Aurell *et al.*, 2017).

El Grupo Renales, se caracteriza por su elevada porosidad efectiva (5 a 10%) y conductividad hidráulica (0,5 a 5 m/d; Sánchez *et al.*, 2000). La presencia en la parte inferior de este Grupo de las anhidritas de la Fm. Lécera (con muy baja permeabilidad y una distribución espacial muy irregular) parece influir de forma muy importante en las pautas de flujo y quimismo de las aguas subterráneas, que presentan un carácter sulfatado cálcico más acusado en las proximidades de Sierra de Arcos (CHE, 2008; Fig. 1).

En el modelo hidrogeológico actualmente disponible para el acuífero de los manantiales de Ariño se considera la existencia de un flujo de carácter regional, condicionado por la similitud de cota del nivel piezométrico en la cuenca del Aguasvivas (442 m.s.n.m) y los drenajes de Ariño (436 m.s.n.m.), con un trasvase subterráneo dentro de la unidad hidrogeológica desde el río Aguasvivas al Martín (Anexo 1B; CHE, 2008).

La recarga se produciría, fundamentalmente, por pérdidas del río Aguasvivas y su afluente el Moyuela a su paso por materiales jurásicos permeables, y por infiltración de las precipitaciones en esos afloramientos permeables de la unidad. La cubeta terciaria semi-impermeable de Muniesa constituye una significativa área de recarga de los ríos Aguasvivas y Moyuela y percolación vertical a los acuíferos jurásicos infrayacentes (CHE, 2008). La descarga se produce fundamentalmente hacia el río Martín (eje de drenaje regional), a través de manantiales situados en contacto con las barreras impermeables que representan los materiales del Keuper, como son los manantiales de Alcaine con 225 l/s, Oliete con 140 l/s y Ariño con unos 600-700 l/s.

En el modelo hidrogeológico de la CHE (CHE, en línea) las aguas muestreadas de este acuífero en el pozo de Moyuela se consideran representativas de aguas de recarga con poco tiempo de residencia, las muestreadas en el pozo de Moneva como aguas con un mayor tiempo de residencia y las del sondeo de Sierra de Arcos y los manantiales de Alcaine y Ariño como aguas de descarga.

### **3. Metodología**

En este apartado se va a describir el conjunto de técnicas y métodos usados, así como la forma en la que se han recopilado, analizado y utilizado los datos hidroquímicos del manantial de Ariño.

#### **3.1. Revisión de la bibliografía y recopilación de datos analíticos**

El primer paso en este trabajo ha sido la revisión bibliográfica sobre la geología de la zona de estudio y la hidrogeología y geoquímica de sus aguas termales, así como de otras relacionadas con el funcionamiento del sistema hidrológico que acaba de describirse (el manantial de Alcaine, y los pozos o sondeos de Sierra de Arcos, Moyuela y Moneva).

A partir de este estudio bibliográfico se ha realizado una pequeña base de datos analíticos de las aguas del sistema hidrológico (Anexo 2) que ha servido para completar el trabajo de modelización realizado en este estudio. Los datos recopilados han sido obtenidos de la base de datos de la Confederación Hidrográfica del Ebro (<http://www.datossubterranas.chebro.es:81/WCAS/>) y de los trabajos de IGME-DGA (1994a y b). Adicionalmente, también se ha realizado un muestreo de las aguas termales de Ariño.

#### **3.2. Metodología de muestreo y análisis (químico e isotópico)**

El muestreo de los manantiales de Ariño se realizó el 9 de Octubre de 2020, en el punto de surgencia en la margen izquierda del río Martín, conocido como Los Baños. En ese punto hay, actualmente, tres salidas de agua que posiblemente correspondan a un único manantial y se tomaron muestras de dos de estas salidas para verificarlo.

Los valores de temperatura, pH y conductividad fueron medidos *in situ*, en el momento del muestreo, con un medidor portátil Thermo Orion 250A con sonda de temperatura (precisión de  $\pm 0.5$  °C). El pH fue determinado mediante un electrodo combinado ORION 815600 Ross con compensación de temperatura (precisión de  $\pm 0.02$  unidades de pH) y potencial de óxido reducción (redox) con un electrodo combinado ORION 9678. Los valores de potencial redox han sido expresados respecto al electrodo estándar de hidrógeno (Eh) en milivoltios, con una precisión de  $\pm 60$  mV. La conductividad fue determinada mediante un conductímetro portátil Jenway 470 con corrección automática de temperatura y una precisión de  $\pm 0.5$  %.

En cada punto de muestreo se tomaron muestras separadas para el análisis de aniones, cationes e isótopos. Los aniones fueron analizados, antes de transcurridas 24 horas desde el momento del muestreo. La alcalinidad total fue determinada mediante valoración con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02 N hasta pH = 4.5 en un titrimetro Mettler. Cloruros y fluoruros fueron determinados mediante electrodos selectivos, ORION 94-17B y ORION 94-09, respectivamente. Los sulfatos fueron determinados mediante colorimetría usando una modificación del método de Nemeth.

La determinación de Ca, Mg, Na, K, Si, Sr, Ba, Li, Ba y Fe fue realizada mediante Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), en un equipo Thermo Elemental IRIS Intrepid, y la de Al mediante Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP MS), en un equipo Perkin Elmer Elan DRC-e, en el Servicio de Análisis Químico del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza.



El error analítico estimado fue menor del 5% para alcalinidad, cloruros, sulfatos y fluoruros, menor del 5% para el Ca y menor del 1% para el Sr, Li, Ba, K, Mg, Na, Al y Si. El porcentaje de error en el balance de cargas, calculado mediante PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013) de las muestras tomadas en este trabajo fue inferior al 9%, valor perfectamente aceptable.

Los isótopos fueron determinados en los Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona (CCiTUB). La determinación de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  fue realizada mediante Espectroscopía de Anillo de Cavidad (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*, CRDS), en un equipo PICARRO L2130i con vaporizador v1102-i, utilizando patrones secundarios certificados USGS46, USGS47, USGS48 y USGS50.

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  en los sulfatos disueltos fueron determinados mediante Espectrometría de Masas de Relaciones Isotópicas en Flujo Continuo (Continuous Flow Isotope-Ratio Mass Spectrometry, CF-IRMS) en un equipo Delta plus xpThermoFisher, utilizando los patrones certificados IAEA NBS-127, IAEA S0-5 y IAEA SO-6 y los patrones secundarios YCEM y IAEA CH3.

Los resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  (tanto en el agua como en los sulfatos disueltos) y  $\delta^2\text{H}$  (en el agua) están expresados respecto a V-SMOW, los de  $\delta^{34}\text{S}$  en los sulfatos disueltos respecto a V-CDT y los de  $\delta^{13}\text{C}$  (en el carbono inorgánico disuelto) respecto a V-PDB.

El error en la repetitividad de los valores para los isótopos estables analizados, expresados como la desviación estándar de las medidas realizadas en las muestras y patrones, fue  $< 0,01 \text{ ‰}$  para  $\delta^{18}\text{O}$  y  $< 0,21 \text{ ‰}$  para  $\delta^2\text{H}$  en el agua,  $< 0,1 \text{ ‰}$  para  $\delta^{34}\text{S}$  y  $< 0,7 \text{ ‰}$  para  $\delta^{18}\text{O}$  en los sulfatos disueltos y  $< 0,1\%$  para  $\delta^{13}\text{C}$  en el carbono inorgánico disuelto.

Los contenidos de tritio fueron analizados en el Área de Aplicaciones Isotópicas del Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas del CEDEX (CETA-CEDEX, Ministerio de Fomento, Madrid) mediante un detector de centelleo líquido de muy bajo fondo Quantulus 1220 de Perkin Elmer. La actividad mínima detectable (AMD) alcanzada mediante este método, con un volumen de 500 ml de muestra y un tiempo de recuento de 360 minutos, es de 0,05 Bq/l.

### **3.3. Tratamiento de los datos analíticos**

Para el tratamiento de los datos composicionales se han empleado técnicas hidroquímicas clásicas (diagramas binarios y el diagrama de Piper) y metodologías más específicas como cálculos geotermométricos y cálculos de modelización geoquímica (especiación-solubilidad, pautas de reacción y balance de masa).

### **3.4. Cálculos de modelización geoquímica**

De los cálculos disponibles actualmente en Modelización Geoquímica, en este trabajo se han empleado los cálculos de especiación-solubilidad, los de pautas de reacción y los cálculos de balance de masas (Appelo y Postma, 2005).

Los cálculos de especiación-solubilidad proporcionan, 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.), 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 determinan mediante el índice de saturación 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.

Los cálculos de pautas de reacción (Problema Directo) 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/exsolución 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 todas estas posibilidades, en este trabajo sólo se van a realizar para simulaciones de cambio de temperatura. Estas simulaciones constituyen actualmente una metodología geotermométrica específica y serán comentadas en el apartado 3.5.2.

Los cálculos de balance de masas (Problema Inverso) permiten determinar las transferencias de masa (por ejemplo, cantidad de mineral disuelto y precipitado) asociadas a procesos de disolución-precipitación (o gasificación-desgasificación), a partir de los análisis de dos muestras de agua, relacionadas por una posible pauta de flujo. En este trabajo se han empleado los análisis disponibles del acuífero para plantear balances entre muestras representativas de distinto grado de evolución geoquímica.

Para la realización de estos cálculos geoquímicos se ha empleado el código PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013), utilizando la base de datos termodinámicos WATEQ4F (para los cálculos de especiación-solubilidad) y LLNL (para los de pautas de reacción – modelización geotermométrica- y balance de masa) ambas distribuidas con el propio código.

### **3.5. Geotermometría**

En este apartado se describen las técnicas geotermométricas que han permitido realizar estimaciones de la temperatura de las aguas termales de Ariño en su reservorio a partir de su composición química en la surgencia. Se han empleado dos métodos para determinar esa temperatura: los geotermómetros clásicos (químicos e isotópicos) y la modelización geotermométrica. Estas técnicas pueden considerarse complementarias, dando resultados más precisos cuando se combinan.

#### ***3.5.1. Geotermómetros químicos e isotópicos***

La geotermometría química es el método clásico utilizado para calcular la temperatura de un agua termal en el reservorio. Consiste en el uso de calibrados empíricos o experimentales basados en reacciones químicas heterogéneas, dependientes de la temperatura, que controlan los contenidos elementales de las aguas en condiciones de equilibrio (Truesdell, 1976).

En la actualidad existe una gran cantidad de geotermómetros químicos y calibrados, pero no todos son adecuados para todos los tipos de sistemas geotermales. Además, ninguno de ellos proporciona una fiabilidad absoluta, por lo que 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 buenos resultados para el cálculo de la temperatura en profundidad en sistemas geotermales instalados en materiales carbonatados evaporíticos, como el aquí estudiado.

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. Para el geotermómetro cuarzo-SiO<sub>2</sub> se han empleado los calibrados propuestos por Truesdell (1976), Fournier (1977) y Michard (1979) y para el calcedonia-SiO<sub>2</sub>, los de Fournier (1977) y Arnórsson et al. (1983).

Adicionalmente también se han empleado los geotermómetros Ca-Mg (Chodini *et al.*, 1995), Ca-K (Tonani, 1980), K-Mg (Giggenbach *et al.*, 1983) y Na-K (Fournier, 1979). Los geotermómetros Ca-Mg y Na-K tienen una base teórica, el equilibrio calcita-dolomita y albita-feldespato potásico, respectivamente. El Ca-Mg fue propuesto específicamente para su empleo en sistemas carbonatado-evaporíticos mientras que el Na-K se considerada poco adecuado para ese tipo de sistemas. Sin embargo, ha dado ocasionalmente buenos resultados (Blasco *et al.*, 2017, 2018) y se va a testificar su funcionamiento en las aguas de Ariño.

Además, se ha utilizado el geotermómetro isotópico  $\delta^{18}\text{O}$  SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (Halas and Pluta, 2000; Zeebe, 2010; Boschetti *et al.*, 2011), basado en el intercambio isotópico del oxígeno entre el agua y el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que también ha proporcionado buenos resultados en sistemas como el aquí estudiado.

### **3.5.2. Modelización geotermométrica**

Este método consiste en simular un aumento progresivo de la temperatura de las aguas y observar la variación de los estados de saturación con respecto a un grupo de minerales seleccionados (que se suponen en el reservorio) para encontrar un punto en el que los estados de saturación alcancen simultáneamente el equilibrio, indicando la temperatura del reservorio.

El acuífero de las aguas de Ariño está constituido por materiales carbonatado-evaporíticos (apartado 2) por lo que, previsiblemente, calcita, dolomita y anhidrita son fases que pueden alcanzar el equilibrio. Como el acuífero contiene también rocas detríticas, se han incluido algunas fases de sílice y algunos aluminosilicatos: cuarzo y calcedonia (como habituales fases controladoras de la sílice disuelta en las aguas termales), feldespato potásico y laumontita (Blasco *et al.*, 2018).

Respecto a la dolomita, se han considerado en los cálculos geotermométricos los valores incluidos en la base de datos del LLNL, correspondientes a la dolomita totalmente desordenada y a la dolomita totalmente ordenada. Además, se han incluido en la comparación algunas dolomitas naturales con diferente grado de orden/desorden, la dolomita reportada por Hyeong y Capuano (2001) de la Formación Frio del Oligoceno (Costa del Golfo de Texas) con un grado de ordenación del 11% (Dolomita\_HC) y la dolomita reportada por Blasco et al., 2018 del Jurásico de la Cuenca de Cameros (España) con un orden del 18,4% (Dolomita\_BL). Los mejores

resultados han sido obtenidos con la Dolomita\_BL (Blasco et al., 2018), por lo que será esta fase la que se presente en el aparatado correspondiente.

### **3.6. Verificación de los datos analíticos**

Para verificar la fiabilidad de los análisis disponibles se ha calculado el porcentaje de desbalance de cargas usando el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013) con la base de datos termodinámicos WATEQ4F.

Los resultados obtenidos (Anexo 3), a excepción de una muestra correspondiente a Moyuela (porcentaje de desbalance de -13.55%), se encuentran en un rango de porcentaje de desbalance entre -9% y 9. Estos valores están en el rango habitualmente aceptado como válido (Nordstrom *et al.*, 1989; Appelo y Postma, 2005) y apoya la fiabilidad de los datos utilizados en este estudio.

## **4. Presentación de los resultados**

### **4.1. Características hidroquímicas generales**

Las aguas termales de Ariño muestran una considerable constancia en su temperatura de surgencia (mayoritariamente entre 20 y 22°C desde, al menos, 1982; Anexo 2A). Se trata de aguas de tipo sulfatado-clorurado cálcico, como casi todo el resto de las aguas consideradas del sistema hidrológico, a excepción de dos muestras de Moyuela, que se localizan en el dominio de aguas bicarbonatadas cálcicas (Fig. 2).

Las aguas de Ariño muestran las mayores conductividades de todos los puntos muestreados (Ariño, Alcaine, Sierra de Arcos, Moyuela y Moneva que definen un rango total entre 763 y 2720  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Anexo 2A). Esta situación está especialmente condicionada por sus mayores contenidos en Ca y, especialmente, en  $\text{SO}_4^{2-}$  lo que justificaría su situación “extrema” en el diagrama de Piper (Fig. 2) y su carácter de agua de descarga muy evolucionada. Sin embargo, otras aguas también de descarga (sondeo de Sierra de Arcos y, especialmente, Alcaine) tienen conductividades mucho menores y menor desarrollo del carácter sulfatado-cálcico (Fig. 2). Esto puede deberse a la heterogeneidad en la distribución de evaporitas en el acuífero y se tratará más adelante.

La representación de las muestras en el diagrama de alcalinidad +  $\text{SO}_4 + \text{Cl}$  frente a  $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na} + \text{K}$  (eq/kg; Fig. 3A) define una relación prácticamente de 1 lo que indica que el quimismo de las aguas se encuentra controlado por la interacción con la halita, yeso/anhidrita, calcita y dolomita, sin intervención adicional de otros procesos de interacción agua-roca. Por otro lado, la relación molar Ca vs  $\text{SO}_4$  (Fig. 3B) se aproxima a la relación 1:1 típica de la disolución de yeso/anhidrita, aunque se observa un exceso de sulfato lo que sugeriría que, aparte de la disolución de yeso/anhidrita está actuando otro proceso, como la precipitación de calcita.

Dada la aparente importancia de los contenidos en  $\text{SO}_4^{2-}$  en la comprensión de la evolución geoquímica en el acuífero, es muy razonable usar estos contenidos como variable descriptiva para analizar las tendencias del resto de componentes.

En la Fig. 4 se muestran esas tendencias. Se observa cómo frente al  $\text{SO}_4$ , el carbono total disuelto (calculado con PHREEQC), la alcalinidad y el pH tienen una tendencia descendente (Fig. 4A) mientras que Cl, Mg, Ca y Na presentan una tendencia ascendente (Fig. 4B). Este tipo de

evolución suele ser la típicamente provocada por procesos de desdolomitización (Appelo y Postma, 2005; Auqué *et al.*, 2009), aspecto que será verificado posteriormente.

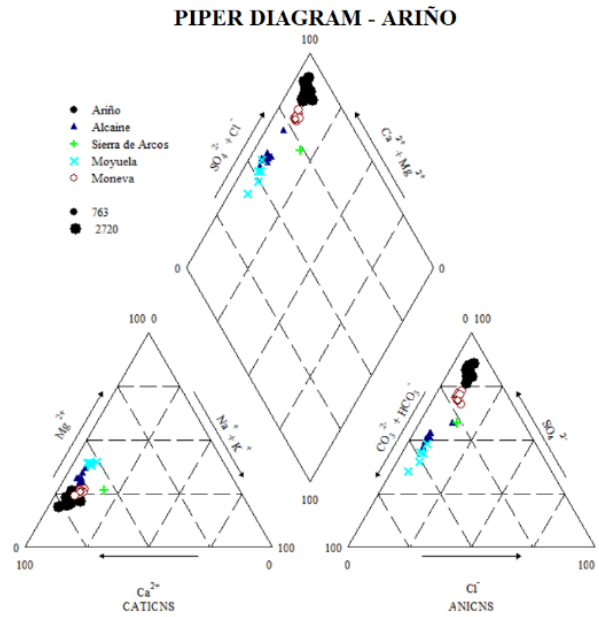


Fig.2: Representación de las muestras en el diagrama de Piper. El tamaño de los símbolos es proporcional a la conductividad de las muestras.

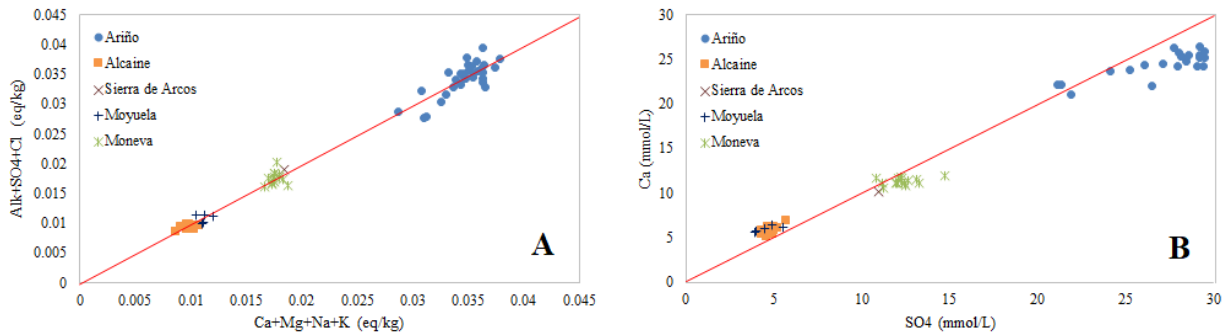


Fig.3: (A) Diagrama alcalinidad +  $SO_4 + Cl$  vs  $Ca + Mg + Na + K$  (eq/kg). (B) en Diagrama  $SO_4$  vs  $Ca$  (mmol/L).

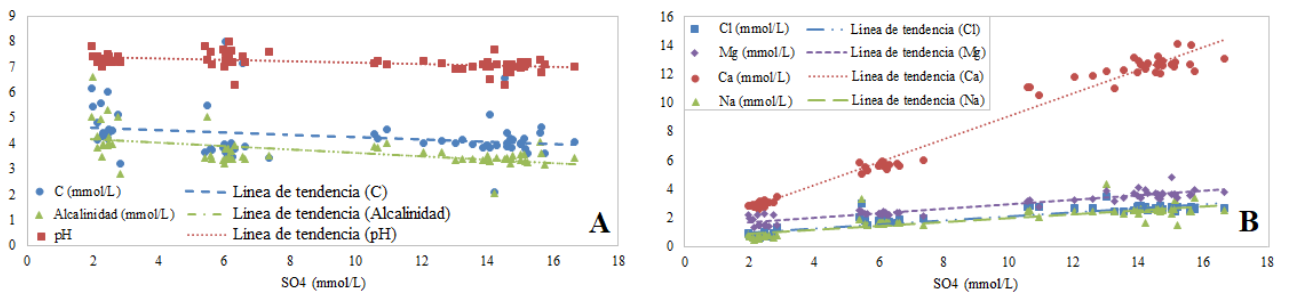
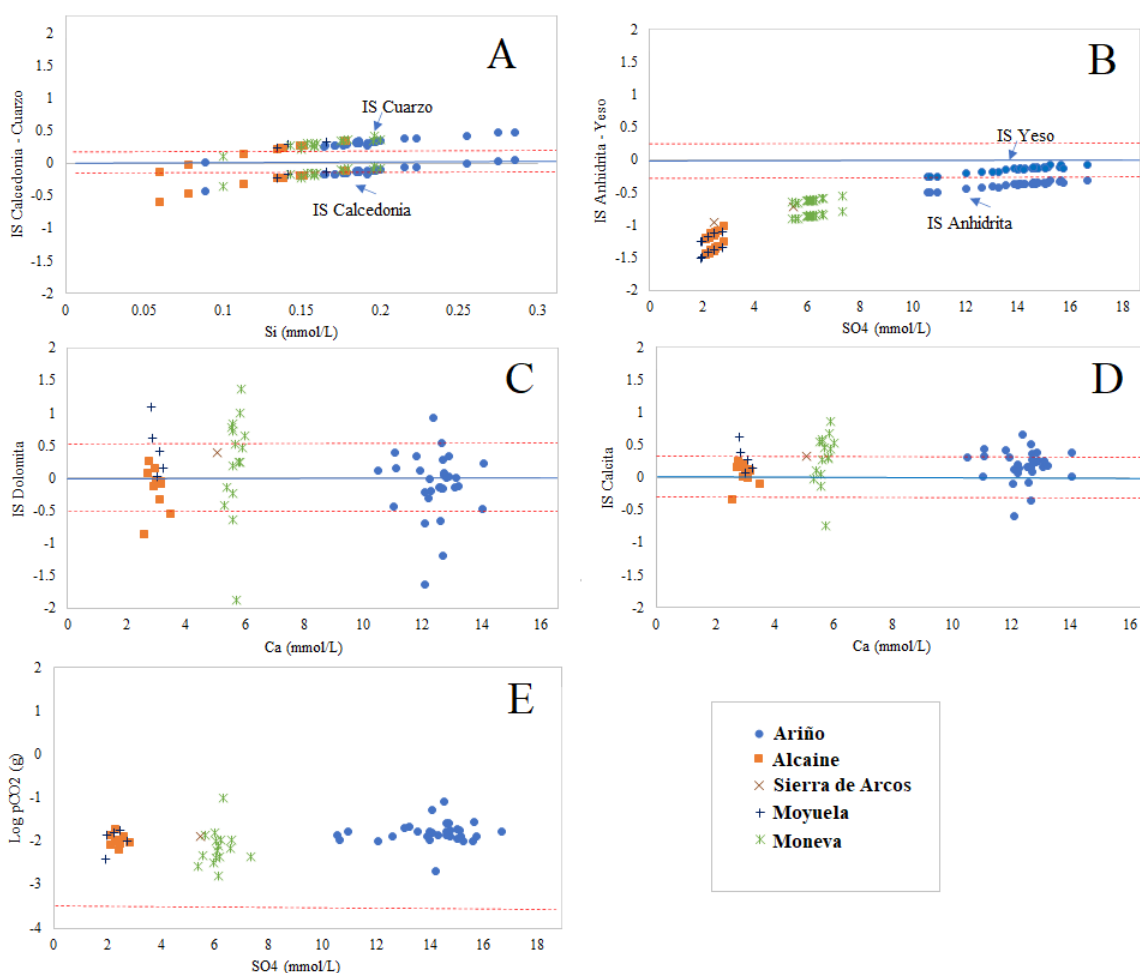


Fig.4: (A) Valores de C (carbono inorgánico disuelto), alcalinidad y pH frente a  $SO_4^{2-}$ , (B) Valores de Cl, Mg, Ca y Na frente a  $SO_4^{2-}$

## 4.2. Estados de saturación mineral en condiciones de surgencia

La mayoría de las muestras que se están utilizando en este trabajo están en equilibrio o próximas al equilibrio con respecto a la calcita (Fig. 5D) y la dolomita (Fig. 5C) (Anexo 4), dentro de la incertidumbre normalmente considerada para los cálculos de IS (calcita:  $IS = 0.0 \pm 0.3$ ; dolomita:  $IS = 0.0 \pm 0.5$ ; Nordsstrom *et al.*, 1989). Sin embargo, todas ellas presentan valores de presión parcial de  $CO_2$  (Fig. 5E) superiores al valor atmosférico ( $\log pCO_2 = -3.5$ ; las aguas de Ariño presentan un rango de valores entre  $-2.79$  y  $-1$ ) lo que justificaría la existencia de procesos de desgasificación de  $CO_2$ , con intensidad variable, como causa de la variación en los estados de saturación de las fases carbonatadas en cada uno de los manantiales o sondeos considerados.

Todas las aguas están subsaturadas con respecto a la anhidrita y el yeso (Fig. 5B) aunque las muestras de Ariño se encuentran muy próximas al equilibrio con yeso. Respecto a las variedades alotrópicas de la sílice, tanto el cuarzo como la calcedonia (Fig. 5A) muestran valores de IS variables, con situaciones de clara sobresaturación respecto al cuarzo y de equilibrio respecto a la calcedonia en el caso de las aguas de Ariño.



**Fig.5:** (A) Valores del índice de saturación de la calcedonia y el cuarzo frente a Si. (B) Valores del índice de saturación del yeso y la anhidrita frente al  $SO_4^{2-}$ . (C) Valores del índice de saturación de la dolomita frente al Ca. (D) Valores del índice de saturación de la calcita frente a Ca. (E) Valores de presión parcial del  $CO_2$  frente a  $SO_4^{2-}$ . En la figura 6E se muestra el valor atmosférico de presión parcial de  $CO_2$  con línea discontinua roja. Los rangos de incertidumbre en las figuras 5A, 5B, 5C y 5D están delimitados por líneas rojas discontinuas y los estados de equilibrio con una línea azul continua.

### 4.3 Características isotópicas de las surgencias

Los datos isotópicos (Anexo 2B) utilizados de oxígeno, deuterio, tritio, carbono y sulfato para las aguas de Ariño (AR-1, AR-2, AR-29 y AR-30) y una única muestra de Alcaine (AL-1), corresponden tanto a los recopilados a partir de la bibliografía como los correspondientes al muestreo propio realizado en 2020.

En la Figura 6 se observa que todas las surgencias presentan valores similares de  $\delta D$  frente a  $\delta^{18}O$ , disponiéndose sobre las líneas meteóricas representadas, lo que apoya un origen meteórico para estas aguas.

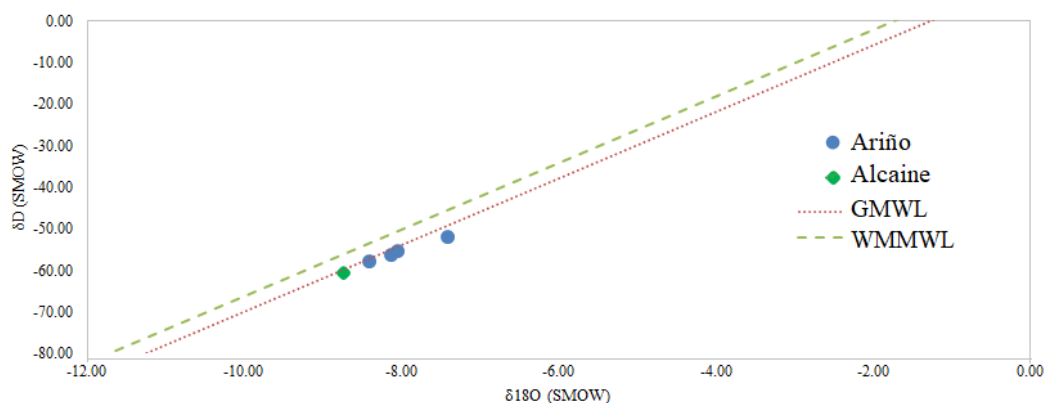


Fig. 6: Representación de los valores de  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$  de las muestras de Ariño analizadas en este trabajo y de los manantiales de Alcaine (tomados de IGME-DGA, 1994a) frente a GMWL (Global Meteoric Water Line -  $\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 10$  (GMWL; Craig, 1961) y WMMWL (Western Mediterranean Meteoric Water Line -  $\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 13.7$  (WMMWL; Celle-Jeanton et al, 2001).

Por otro lado, la inexistencia de un desplazamiento de los isótopos de oxígeno hacia valores más pesados de los correspondientes a las líneas meteóricas indica la ausencia de intercambios isotópicos a alta temperatura ( $> 100-150$  °C) entre las aguas y los minerales del acuífero (Clark y Fritz, 1997), lo que incluiría a las aguas termales de Ariño dentro de los sistemas termales de baja temperatura.

Existe alguna información complementaria sobre la composición isotópica de los sulfatos en las evaporitas que podrían estar en contacto con estas aguas termales. Las evaporitas del Triásico superior presentan valores de 12.5 a 17 ‰ para el  $\delta^{34}S$  y 9 a 17 ‰ para el  $\delta^{18}O$  (Ortí y Salvany, 2004). Los valores isotópicos, tomados en este estudio, en el sulfato disuelto de las aguas termales se encuentran dentro de los rangos de valores isotópicos de las evaporitas del Keuper, por lo que se encontrarían en el contacto con este tipo de evaporitas.

Los isótopos del carbono en las muestras de las aguas termales de Ariño tienen valores de  $\delta^{13}C$  entre -6.6 y -6.7 ‰.

El  $\delta^{13}C$  del carbono inorgánico disuelto (DIC) en las aguas subterráneas está controlado por varias fuentes de carbono: 1) la materia orgánica y los procesos de degradación biológica concomitantes en los suelos de la zona de recarga; y 2) la disolución de carbonatos durante la circulación del agua en el circuito hidrológico. La mayoría de las plantas en los ecosistemas terrestres son de tipo C3, con un  $\delta^{13}C$  medio de aproximadamente -27‰ (Clark y Fritz, 1997). La degradación de estas plantas da lugar a valores de  $\delta^{13}C$  en el  $CO_2$  de los suelos de -23‰ (Clark y Fritz, 1997). Por

tanto, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  encontrados en estas aguas termales sugieren que, tras la recarga de las aguas a través de los suelos, su evolución ha estado muy influenciada por la disolución de carbonatos.

Finalmente, se han tomado los valores de tritio (Anexo 2B) de varias muestras de agua de Ariño (AR-1, AR-24, AR-29) con el fin de determinar el tiempo de residencia del agua de cada surgencia en el circuito del sistema hidrotermal. Para ello, se ha empleado la ecuación de desintegración radiactiva del tritio y los valores medios anuales de tritio en la estación de Madrid, de la Red Española de Vigilancia de Isótopos en Precipitación (REVIP), entre 1950 y 2020. Con estos datos, en la Figura 7 se muestra la evolución teórica de los valores de tritio de la muestra AR-1, a través de la desintegración radiactiva del tritio.

De este modo, puede obtenerse el año en el que se produjo la precipitación que actuó como recarga del acuífero del que se han obtenido las muestras de agua en la surgencia. Para la muestra AR-1 se obtiene que el año de recarga se sitúa entre 1955 y 1956, dando como resultado un tiempo de residencia del agua en el acuífero de 65 a 66 años. Es destacable que la pauta de desintegración radiactiva de la muestra AR-1 reproduce muy bien algunos de los datos de tritio medidos previamente (en 1982 y 1991, Fig. 7; datos recopilados en IGME-DGA, 1994b).

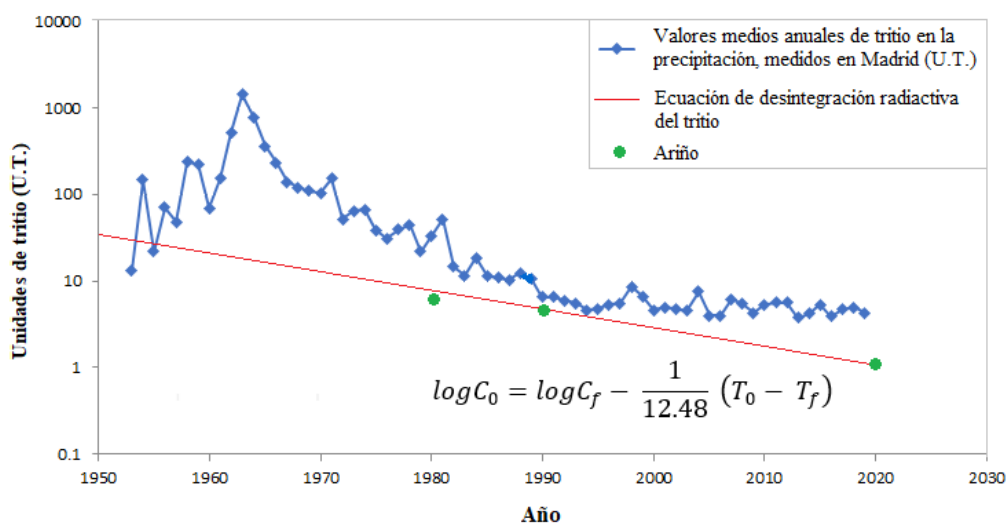


Fig. 7: Aplicación del método de cálculo del tiempo de residencia a partir de los datos isotópicos de tritio (unidades de tritio frente al tiempo).

#### 4.4. Resultados de los geotermómetros químicos e isotópicos

En la tabla 1 se presentan los valores de temperatura obtenidos para el reservorio del sistema hidrotermal mediante la utilización de los geotermómetros químicos considerados (Anexo 5) en las aguas de Ariño analizadas en este trabajo. Se incluye asimismo, el promedio de temperatura obtenido al aplicar estas técnicas al resto de muestras de Ariño recopiladas en este trabajo (Anexo 2).

Los valores obtenidos en nuestro muestreo no se desvían significativamente de los promedios obtenidos pero el rango de temperatura definido por el conjunto de geotermómetros utilizados es notablemente amplio.



Hay tres geotermómetros que presentan resultados extremos: el SiO<sub>2</sub>-calcedonia proporciona temperaturas muy bajas, inferiores a la de surgencia, mientras que los geotermómetros Ca-Mg y, especialmente, el Na-K, proporcionan temperaturas muy elevadas respecto al resto de geotermómetros e incoherentes con lo que sugieren los valores isotópicos de  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$  (apartado 4.3). Por lo tanto, los resultados de estos geotermómetros pueden descartarse para estimar la temperatura del reservorio.

**Tabla 1:** Resultados de la temperatura (en grados centígrados) obtenida mediante la aplicación de distintos geotermómetros químicos para el manantial de Ariño. Se muestran los valores correspondientes a las muestras tomadas en este trabajo y se comparan con el promedio ( $\pm 1\sigma$ ) obtenido a partir de todas las muestras recopiladas de estas aguas termales (Anexo 2A).

Muestra	T (°C) a partir de geotermómetros clásicos								
	SiO <sub>2</sub> - Cuarzo			SiO <sub>2</sub> - Calcedonia		Ca - Mg	Ca - K	K - Mg	Na - K
	Truesdell (1976)	Fournier (1977)	Michard (1979)	Fournier (1977)	Arnorsson <i>et al.</i> (1983)	Chodini <i>et al.</i> (1995)	Tonani (1980)	Giggenbach <i>et al.</i> (1983)	Fournier (1979)
<b>AR-1</b>	39	39	40	6	11	110	54	30	199
<b>AR-2</b>	39	39	40	6	11	111	52	29	192
<b>PROMEDIO</b>	44±7	44±7	45±7	11±7	15±7	108±5	48±8	25±6	182±29

Los resultados del resto de geotermómetros son más parecidos entre sí. La temperatura predicha por los geotermómetros SiO<sub>2</sub>-cuarzo, Ca-K y K-Mg para las muestras AR-1 y AR-2 oscilaría entre 30 y 54 °C, lo que podría permitir definir un rango factible de temperaturas en el acuífero de  $42 \pm 12$  °C. Este rango coincidiría razonablemente con el definido a partir de los promedios obtenidos para el geotermómetro SiO<sub>2</sub>-cuarzo (normalmente considerado más apropiadas para este tipo de sistemas; Blasco *et al.*, 2017; 2018) y Ca-K, en torno a los  $44 \pm 7$  y  $48.0 \pm 8^\circ C$ , respectivamente (Tabla 1). La temperatura promedio deducida por el geotermómetro K-Mg ( $24.6 \pm 6.3$  °C; Tabla 1) sería, en este caso, algo baja ya que podría sugerir incluso la existencia de temperaturas inferiores a las de surgencia.

La temperatura deducida mediante el geotermómetro  $\delta^{18}O$  SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O depende del calibrado considerado:

- Las temperaturas obtenidas con los calibrados basados en el intercambio entre SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y el H<sub>2</sub>O (Halas y Pluta, 2000 y Zeebe, 2010) proporcionan temperaturas demasiado bajas, entre 9 y 22 °C, inferiores a las de surgencia y, por tanto, incoherentes.
- El calibrado basado en el intercambio entre anhidrita (CaSO<sub>4</sub>) y H<sub>2</sub>O (Boschetti, 2011) proporciona temperaturas entre 63 y 70 °C, no muy alejadas pero claramente superiores a las definidas, a priori, mediante los geotermómetros químicos.

En resumen, aceptando por el momento como más verosímiles los resultados de los geotermómetros SiO<sub>2</sub>-cuarzo y Ca-K se podría proponer una temperatura en torno a los  $46 \pm 9$  °C para las aguas de Ariño en profundidad lo que está dentro del rango de incertidumbre habitualmente aceptado en los cálculos geotermométricos ( $\pm 20$  °C; Fournier, 1982). En cualquier

caso, estos resultados deben comprobarse e integrarse con los obtenidos en las simulaciones geotermométricas.

#### 4.5. Resultados de las simulaciones geotermométricas

La realización de estas simulaciones se ha llevado a cabo con dos muestras diferentes, AR-1 y AR-19 debido a que ambas tienen datos de Al disuelto necesario para evaluar la evolución de los índices de saturación de los aluminosilicatos.

Los resultados de las simulaciones han evidenciado una razonable coincidencia entre las temperaturas de equilibrio de cuarzo y anhidrita ( $50 \pm 14.5$  y  $49 \pm 8$  °C para las muestras AR-1 y AR-19, respectivamente), dos fases especialmente fiables en este tipo de sistemas (ver apartado 5). Sin embargo, dolomita y especialmente calcita, dos minerales que por la litología del acuífero deberían estar también en equilibrio se encuentran permanentemente sobresaturadas. Esta situación ya ha sido observada en sistemas similares al aquí estudiado (p. ej. Blasco *et al.*, 2017, 2018) y está asociada a la existencia de procesos de pérdida de CO<sub>2</sub> de las aguas termales durante su ascenso (las aguas de Ariño tienen valores de presión parcial de CO<sub>2</sub> superiores a las de la atmósfera; Figura 5E). Por ello, se ha reconstituido esta pérdida de CO<sub>2</sub> añadiéndolo a la solución hasta conseguir que la calcita alcance la convergencia dentro del rango de temperatura definida por los equilibrios con cuarzo y anhidrita (ver Blasco *et al.*, 2018 y referencias ahí citadas).

Los resultados de las simulaciones geotermométricas, una vez realizada esta reconstrucción, se muestran en la Figs. 8A y 8B, considerando fases minerales que frecuentemente han definido situaciones de equilibrio en sistemas como el aquí estudiado (calcita, calcedonia, cuarzo, anhidrita, feldespato potásico y dolomita, además de algunos aluminosilicatos cálcicos como laumontita). En la tabla 2 se indica la temperatura de equilibrio obtenidos para estos minerales.

**Tabla 2:** Valores de temperatura (en grados centígrados) en condiciones de equilibrio para los minerales considerados en las simulaciones geotermométricas realizadas para el sistema geotermal de Ariño.

Fase mineral	AR-1	AR-19
Calcita	57	47
Cuarzo	36	41
Anhidrita	65	57
Feldespato K	41	52
Laumontita	41	60
Dolomita BL	68	60

La simulación geotermométrica con AR-1 muestra una aceptable convergencia (Fig. 8A) entre las curvas de anhidrita, calcita, dolomita<sub>BL</sub> y cuarzo que definen un rango de temperatura de  $52 \pm 16$  °C. Los resultados de las simulaciones geotermométricas realizadas con la muestra AR-19 (Fig. 8B), muestran un mayor grado de convergencia hacia una única temperatura en equilibrio que los resultados proporcionados por la muestra AR-1. Las curvas de calcita, anhidrita, feldespato potásico, laumontita, cuarzo y dolomita dan un valor de temperatura de  $50.5 \pm 9.5$  °C.

En cualquier caso, los cálculos termodinámicos realizados con las dos muestras indican temperaturas promedio de equilibrio muy parecidas, entre 50.5 y 52 °C. A estas temperaturas, los

valores de pH de las aguas termales en el acuífero variarían aproximadamente entre 6.34 y 6.40 y su presión parcial de CO<sub>2</sub>, como log pCO<sub>2</sub>, estaría entre -1.90 y -2.01.

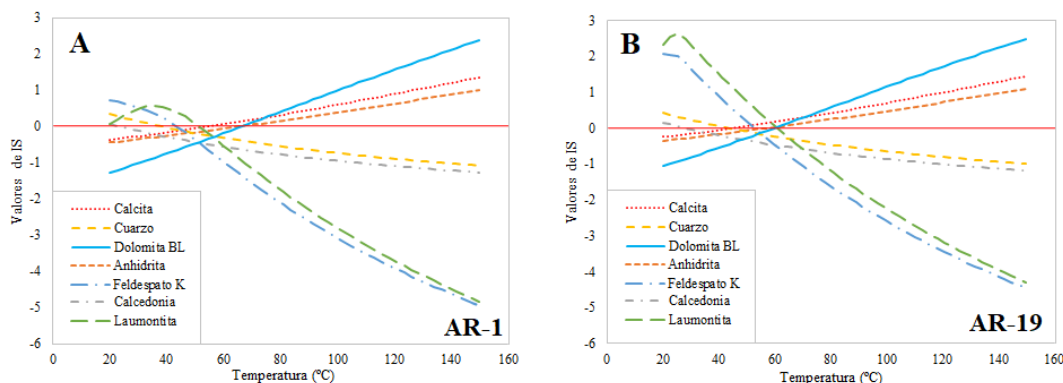


Fig. 8: Resultados de las simulaciones geotermométricas realizadas con las muestras AR-1 y AR-19 de Ariño.

#### 4.6. Cálculos de balance de masas

Para la realización de los siguientes cálculos de transferencia de masa, se han tomado las siguientes muestras: Alcaine (AL-4), Ariño (AR-1), Moneva (MO-5), Moyuela (MY-2) y Sierra de Arcos (SAR-1).

Estos cálculos se han realizado con las capacidades de modelización inversa de PHREEQC tomando como agua inicial la de Moyuela ya que es el agua más diluida y, por ello, más representativa de un agua próxima a la recarga del sistema. Las aguas finales serán las identificadas en la zona de descarga del acuífero (Ariño, Alcaine y Sierra de Arcos). Además, se han realizado también cálculos de balance entre Alcaine-Ariño y Sierra de Arcos-Ariño para intentar deducir los procesos que pueden justificar las diferencias composicionales entre estas aguas, todas ellas de descarga y, teóricamente, con tiempos de residencia similares pero con muy diferente salinidad.

La incertidumbre permitida en los cálculos es del 3% (ver Parkhurst y Appelo, 2013 para más detalles). Las fases que se han tomado para la realización de estos cálculos son la anhidrita, calcita, dolomita y halita, y se han escogido a partir de los resultados previamente obtenidos sobre los procesos deducidos en el sistema. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Los modelos desde el agua inicial de Moyuela hasta las de Sierra de Arcos y Ariño indican la existencia de procesos comunes de disolución (de halita, anhidrita y dolomita) y precipitación (calcita) aunque las transferencias de masa involucradas son distintas: las de calcita, dolomita y, especialmente, anhidrita son mucho mayores en el caso del balance hasta Ariño. Sólo la cantidad de halita disuelta es mayor en el balance hasta Sierra de Arcos. En ambos casos, la transferencia de masa de CO<sub>2</sub> es, comparativamente, menos importante, lo que sugiere que el carbono disuelto se encontraría controlado básicamente por la interacción con carbonatos (disolución y precipitación) en el caso del balance hasta Sierra de Arcos y, posiblemente afectado por algo de desgasificación en el balance hasta Ariño.

**Tabla 3:** Diferentes modelos obtenidos en el cálculo del balance de masas. La transferencia de masa de las fases minerales está indicada en mmol/L (los valores negativos significan precipitación mientras que los positivos significa disolución).

Muestra	CO <sub>2</sub> (g)	Anhidrita	Calcita	Dolomita	Halita
Alcaine-Ariño	-0.13	10.75	-3.82	1.82	1.87
		10.76	-3.92	1.82	1.87
Sierra de Arcos-Ariño	-0.70	8.04	-2.38	0.85	
Moyuela-Ariño	-0.72	10.89	-3.10	1.16	1.80
Moyuela-Sierra de Arcos	0.01	2.78	-0.67	0.28	2.42
		2.78	-0.68	0.29	2.42

Los modelos de balance entre las aguas de descarga indicarían la existencia de los mismos procesos de disolución y precipitación aunque de nuevo con distintos valores en las transferencias de masa. En el modelo Sierra de Arcos-Ariño, la halita no interviene porque las cantidades de cloro y sodio de las aguas son muy parecidas.

Pese a la complejidad litológica del acuífero y el todavía escaso grado de conocimiento en sus pautas de flujo, los resultados obtenidos indicarían que la evolución geoquímica de las aguas estaría condicionada por la existencia de procesos de desdolomitización (disolución dolomita y precipitación de calcita provocadas por la disolución de anhidrita) y de disolución de halita en distinto grado.

## 5. Discusión

Como se observa en los datos analíticos, Ariño presenta aguas muy cargadas, con los más altos contenidos en sulfato. En estas aguas las presiones parciales de CO<sub>2</sub> son todas superiores a la atmosfera, lo que indicaría que se produce una desgasificación en su ascenso a la superficie y se produce la sobresaturación de la calcita.

La elevada similitud de los datos isotópicos de  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$  de las muestras de Ariño y Alcaine, permiten precisar que la cota promedio de recarga es aproximadamente la misma para estos dos grupos de aguas subterráneas (del resto de aguas no se dispone de datos isotópicos por lo que no se puede hacer la misma afirmación). Además, en el diagrama del Tritio, los puntos de Ariño indican que no existe procesos de mezcla, lo que indicaría que el tritio funciona simplemente por desintegración.

Las características fisicoquímicas del agua del sistema hidrotermal de Ariño presentan variación entre las diferentes surgencias o manantiales y a partir de las agrupaciones observadas en la representación de las concentraciones de iones de todas las muestras, en el Diagrama de Piper (Fig. 2) se deduce que estas aguas proceden de un mismo reservorio, con características fisicoquímicas parecidas.

Además, como se puede observar en los diagramas ión-ión (Fig. 3A), las aguas interaccionan con carbonatos, sulfatos y halita, ya que presentan una relación (eq/kg) muy cercana a 1. En el diagrama Ca/SO<sub>4</sub> (Fig. 3B) se deduce que estas aguas están en contacto con anhidrita, además, se aleja de la relación 1:1 y muestra un exceso de sulfato. Esto puede deberse a que a parte de la disolución de sulfato, haya un aumento el sulfato o disminución de calcio. Lo común es suponer

que algo le ocurre al calcio, lo que plantearía el supuesto de que aparte de disolver sulfato, precipita calcio.

En el diagrama que corresponde a la Figura 4B, el Ca presenta un aumento mucho más marcado que el resto debido a que el proceso que domina en el sistema es la disolución de anhidrita, lo que provoca la desdolomitización y la consiguiente precipitación de la calcita. Esto conlleva a que se pierda calcio pero en poca cantidad comparado con lo que aporta la dolomita y la anhidrita al disolverse y además, produce un aumento del  $H^+$  y de la  $pCO_2$ .

Con la disolución de anhidrita, se produce un aumento la cantidad de calcio de las aguas de forma continua, lo que ocasiona que la reacción (proceso de desdolomitización:  $CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+} \rightarrow 2CaCO_3 + Mg^{2+}$ ) se desplace hacia la derecha, por lo que se disuelve dolomita y precipita calcita. El Mg también presenta un ascenso debido a que la principal fuente es la dolomita, por lo que al producirse desdolomitización, la dolomita se disuelve y el Mg aumenta de manera constante. Esto queda demostrado en las figuras 4A y 4B ya que presentan pautas típicas de un proceso de desdolomitización.

Además, la disminución del carbono (Fig. 4A) se debe a que precipita más calcita que dolomita se disuelve, y esto está en consonancia con la estequiometría (2 moles de calcita- 1 mol de dolomita), es decir, por cada 2 moles de calcita que precipitan, se disuelve 1 mol de dolomita. Por ello, aunque la dolomita aporta carbono, la calcita emplea el doble en precipitar, lo que conlleva una disminución del carbono.

La combinación de diferentes aproximaciones geotermométricas ha permitido definir un rango de temperatura probable para las aguas termales de Ariño en el acuífero en profundidad.

Los resultados presentados aquí apoyan la esperada inadecuación de la mayoría de los geotermómetros para la estimación de las temperaturas del reservorio en ambientes de baja temperatura y/o en reservorios carbonato-evaporíticos (D'Amore *et al.*, 1987). En el caso de los geotermómetros Na-K y K-Mg, estos han demostrado ser muy útiles para estimar la temperatura del reservorio en sistemas de alta temperatura ( $> 180$  °C), sin embargo, su uso en sistemas termales carbonatados-evaporíticos, como el caso aquí presentado, suele considerarse inadecuado debido al rango de sus temperaturas de calibración, a las características químicas del agua utilizada para la calibración y/o a las fases minerales implicadas en las situaciones de equilibrio (D'Amore *et al.*, 2000). Además, el geotermómetro Ca-Mg (Tabla 1) (equilibrio calcita-dolomita), a priori muy adecuado para este sistema, presenta problemas. Se espera que este equilibrio sea alcanzado por las aguas en profundidad en sistemas alojados en rocas carbonatadas (como el estudiado) debido a las altas temperaturas y al largo tiempo de residencia. Sin embargo, este equilibrio no siempre es fácil de comprobar debido a la desgasificación de las aguas y la consiguiente modificación de los estados de saturación de las fases carbonatadas. Mientras los datos termodinámicos de la calcita están bastante bien definidos, la solubilidad de la dolomita está condicionada por su grado de ordenación, por lo que al final afecta a la temperatura de equilibrio de esta fase (Froncini, 2008).

Los equilibrios de anhidrita y cuarzo se han considerado muy fiables en los cálculos geotermométricos (Alçiçek *et al.*, 2016) debido a que presentan unos datos termodinámicos bastante conocidos, sus estados de saturación no se ven afectados por las variaciones de pH durante el ascenso de las aguas termales y presentan un comportamiento termodinámico diferente (solubilidad retrógrada y prograda, respectivamente). El equilibrio del cuarzo en las simulaciones

geotermométricas (y los resultados del geotermómetro del cuarzo) proporciona valores razonables de temperatura estimada ( $44 \pm 7^\circ\text{C}$ ).

Por otra parte, respecto a los geotermómetros isotópicos, las temperaturas obtenidas con el calibrado de Boschetti *et al.* (2011), entre  $63\text{-}70^\circ\text{C}$  (intercambio  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ) son las más razonables, ya que están en el rango previamente definido con los geotermómetros químicos. Estos aportan valores de temperatura mayores de la que se deduce luego y como solo se disponen de dos datos (AR-1 y AR-2) habría que verificarlo.

Teniendo en cuenta todas las técnicas geotermométricas aplicadas en este estudio y las incertidumbres habituales consideradas en las temperaturas obtenidas con los geotermómetros clásicos (entre  $\pm 5$  y  $\pm 10^\circ\text{C}$ , puede ser superior a  $20^\circ\text{C}$ ; Fournier, 1982), o la modelización geoquímica ( $\pm 20^\circ\text{C}$ ; Tole *et al.*, 1993), la estimación de la temperatura de  $49.5 \pm 11.5^\circ\text{C}$  para las aguas termales de Ariño puede considerarse bastante aceptable.

La profundidad del reservorio de estas aguas termales puede aproximarse utilizando la temperatura estimada para ellas. Asumiendo que el gradiente geotérmico medio es de  $33^\circ\text{C}/\text{km}$ , y que la temperatura ambiente local es de  $11^\circ\text{C}$ , el reservorio debería situarse a unos 1200 m de profundidad.

Uno de los modelos más significativos del balance de masas es el de Moyuela-Ariño, del cual se deduce que hay disolución de halita, anhidrita, dolomita y precipitación de calcita. Además, se necesita añadir  $\text{CO}_2$ , lo que indicaría que en aguas de surgencia se ha podido perder  $\text{CO}_2$  y por consiguiente precipitación de calcita. En algunos modelos se observa que este proceso de desdolomitización se aproxima a la estequiometría (2 moles de calcita-1 mol de dolomita), por lo que sería necesario añadir  $\text{CO}_2$  y quizás esto se deba a que en profundidad el pH es mayor. Además, el  $\text{CO}_2$  en el sistema está controlado fundamentalmente por la interacción con carbonatos y aunque puede producirse descomposición de materia orgánica y problemas de desgasificación, comparado con la influencia de carbonatos no influyen mucho.

Alcaine tiene una pauta de flujo distinta (distintas cantidades de sulfatos), dado que siendo zona de descarga, la salinidad tiene valores muy bajos. Además, el dato del tritio de Alcaine, tomado del IGME-DGA (1994a), presenta una similitud con los datos de tritio de Ariño analizados en este trabajo (Anexo 2B), por lo que teóricamente tiene un tiempo de residencia en el acuífero similar. Agua con el mismo tiempo de residencia pero con una salinidad mucho más baja una que la otra, evidentemente se explica con el contacto de los materiales que están tocando las aguas de Alcaine. Se puede suponer que en esa zona no se encuentra la Formación Lécera en profundidad.

Por otro lado, Moneva presenta unas aguas muy salinas, al igual que las de Ariño, y esto podría explicarse con el supuesto de que la Formación Lécera se encuentre cerca y ésta cargue las aguas mucho más que otras que siguen una pauta de flujo distinta o que no estén en contacto con la formación. Por ello, Moneva quizás se encuentra relacionada con las aguas de Ariño pero con el resto no es factible, debido a que Sierra de Arcos y Alcaine están mucho más diluidas que Moneva.

## 6. Conclusions

The thermal waters of Ariño are located in carbonate-evaporitic materials, and are of the calcium sulphate-chloride type with a relatively constant upwelling temperature (mainly between 20 and 22°C) and a pH of 7.2. On the other hand, these waters have the highest conductivities of all the points sampled, and are conditioned by their higher Ca and, especially,  $\text{SO}_4^{2-}$  contents.

The speciation-solubility calculations have shown that all the samples used in the work present  $\text{CO}_2$  partial pressure values higher than the atmospheric value ( $\log p\text{CO}_2 = -3.5$ ), which would justify the existence of  $\text{CO}_2$  degassing processes. The calculated values of the mineral saturation index (S.I.) indicate that the waters are in equilibrium with calcite-dolomite and undersaturated with respect to anhydrite and gypsum, the waters of Ariño being very close to equilibrium with gypsum.

From the theoretical evolution of Ariño's tritium values, through the radioactive disintegration of tritium, together with the average annual values of tritium in precipitation, it is obtained that the year of recharge is between 1955 and 1956, resulting in a residence time of the water in the aquifer of 65 to 66 years.

The temperature in the reservoir obtained using classical geothermometers ( $46 \pm 9$  °C) is considerably improved by applying geothermometric simulations, since they delimit the temperature range to values of 50.5 and 52 °C, and indicate that the waters of Ariño are in equilibrium with respect to a mineral association made up of calcite, quartz, anhydrite, potassium feldspar, laumontite and dolomite<sub>BL</sub>. In addition, the pH of the water (about  $6.37 \pm 0.04$ ) is lower than that measured under upwelling conditions.

The main differences between these waters are the higher or lower salinity and temperature ( $49.5 \pm 11.5$  °C). All this, together with the mineral balances, indicates that, although the waters belong to the same geothermal reservoir, they evolve along different flow paths with different intensities of water-rock interaction processes.

Mass balance calculations have been used for these waters and the results indicate that the triggering process is the dissolution of halite and the dissolution of anhydrite, which triggers the precipitation of calcite and the dissolution of dolomite (dedolomitisation process).

The Ariño thermal system is very heterogeneous with respect to saline waters and is very much conditioned by the Lécera Formation, as it outcrops in very specific areas (Moneva, Ariño) and although the aquifer is the same, if the waters are not in contact with this formation, they will evolve chemically much less in sulphate and calcium (like the waters of Alcaine) and the discharge will be more or less saline.

The general patterns of possible chemical evolution, taking into account that the waters are more or less in contact with sulphates, dedolomitisation is reasonable. Thus, from a geochemical point of view, everything points to a dedolomitisation process and the influence of carbonates in the system.

Furthermore, taking into account the average geothermal gradient and the local temperature, it has been calculated that the probable depth of the reservoir in the Ariño system is around 1200 m deep.

## 7. Bibliografía

- Alçıçek, H., Bülbül, A., Alçıçek, M.C. (2016): Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Yenice Geot Field (Denizli Basin, Southwestern Anatolia, Turkey). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 309, 118–138.
- Appelo, C.A.J., Postma, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution. In: Balkema, A.A. (Ed.), Rotterdam, 2nd ed.
- Arnorsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H. (1983): The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 567–577.
- Auqué, L.F., Acero, P., Gimeno, M.J., Gómez, J.B., Asta, M.P. (2009): Hydrogeochemical modeling of a thermal system and lessons learned for CO<sub>2</sub> geologic storage. *Chem. Geol.* 268, pp. 324–336.
- Aurell, M., Bádenas, B., Canudo, J.I y Casas, A. (2017): Guía de Geología y Paleontología del Parque Cultural del Río Martín. Edición Renovada. pp. 264-265.
- 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.
- Blasco, M., Auqué, L.F., Gimeno, M.J., Acero, P., Asta, M.P. (2017): Geochemistry, geothermometry and influence of the concentration of mobile elements in the chemical characters of carbonate-evaporitic thermal systems. The case of the Tiermas geothermal system (Spain). *Chem. Geol.* 466, 696–709.
- Blasco, M., Gimeno, M.J., Auqué, L.F. (2018): Low temperature geothermal systems in carbonate-evaporitic rocks: mineral equilibria assumptions and geothermometrical calculations. Insights from the Arnedillo thermal waters (Spain). *Sci. Total Environ.* 615, 526–539.
- Bordonaba, A. P. y Aurell, M. (2001): Hettangiense-Sinemuriense (Jurásico Inferior) en el sector Montalbán-Oliete (Teruel): análisis de facies y evolución tectosedimentaria. *Rev. Soc. Geol. España*, 14 (1-2). pp. 12.
- Bordonaba, A. P. y Aurell, M. (2002): Variación lateral de facies en el Jurásico basal de la Cordillera Ibérica central: Origen diagenético temprano y tectónica sinsedimentaria. *Acta Geológica Hispanica*, v. 37, n°4, p. 355-368.
- Boschetti, T., Cortecchi, G., Toscani, L., Iacumin, P. (2011): Sulfur and oxygen isotope compositions of Upper Triassic sulfates from northern Apennines (Italy): paleogeographic and hydrogeochemical implications. *Geol. Acta* 9, 129–147.
- Casas, A. M., Cortés, A. L., Liesa, C. L., Meléndez, A. y Soria, A. R. (1997): Estructura del borde N. de la Cordillera Ibérica entre la Sierra de Arcos y el anticlinal de Montalbán. *Cuaderno de Geología Ibérica*, n° 23, 243-268.



Celle-Jeanton, H., Travi, Y. (2001): Isotopic typology of the precipitation in the Western Mediterranean region at three different scales. *Geophys. Res. Lett.* 28, 1215–1218.

Clark, I., & Fritz, P. (1997): The environmental isotopes. *Environmental isotopes in hydrogeology*, 2-34.

Craig, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. *Science*. 133, 1702–1703.

CHE (1998). Delimitación de Unidades Hidrogeológica de la Cuenca del Ebro. Plan Hidrológico. Mapas geológicos del dominio y las unidades hidrogeológicas del Dominio del Maestrazgo y los Catalánides. (Fecha de consulta 24/08/2021). Disponible en <http://www.chebro.es/contenido.visualizar.do?idContenido=14353>.

CHE (2008): Plan Hidrológico del Río Martín. Programa Agua. Gobierno de Aragón. Ministerio del Medio Ambiente y Medio Rural y Marino. Versión V.1. pp. 183.

CHE (en línea). Masas de agua subterránea. Cubeta de Oliete (91) (Fecha de consulta: 24/08/2021). Disponible en: <http://www.chebro.es:81/masasAguaSubterra/masasaguasubterra.html>.

CHE. Web de consulta de datos de aguas subterráneas (Fecha de consulta: 25/03/2021). Disponible en: <http://www.datossubterranas.chebro.es:81/WCAS/>

Chiodini, G., Frondini, F., Marini, L. (1995): Theoretical geothermometers and PCO<sub>2</sub> indicators for aqueous solutions coming from hydrothermal systems of medium-low temperature hosted in carbonate-evaporite rocks. Application to the thermal springs of the Etruscan Swell. Italy. *Appl. Geochem.* 10, 337–346.

Chiodini, G., Frondini, F., Marini, L. (1995): Theoretical geothermometers and pCO<sub>2</sub> indicators for aqueous solutions coming from hydrothermal systems of medium-low temperature hosted in carbonate-evaporite rocks. Application to the thermal springs of the Etruscan Swell, Italy. *Appl. Geochem.* 10, 337–346

D'Amore, F., Arnórsson, S. (2000): Geothermometry. In: Arnórsson, S. (Ed.), *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use*. International Atomic Agency, Vienna, pp. 152–199.

D'Amore, F., Fancelli, R., Caboi, R. (1987): Observations of the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia. *Geothermics* 16, 271–282

Entrena, A. (2016): Caracterización estratigráfica de la serie sedimentaria del Valle del río Martín (área de Ariño-Albalate): causas de la evolución paleoambiental durante el Cuaternario. *Trabajo Fin de Máster*, pp. 60.

Fournier, R.O. (1977): Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* 5, 41–50.

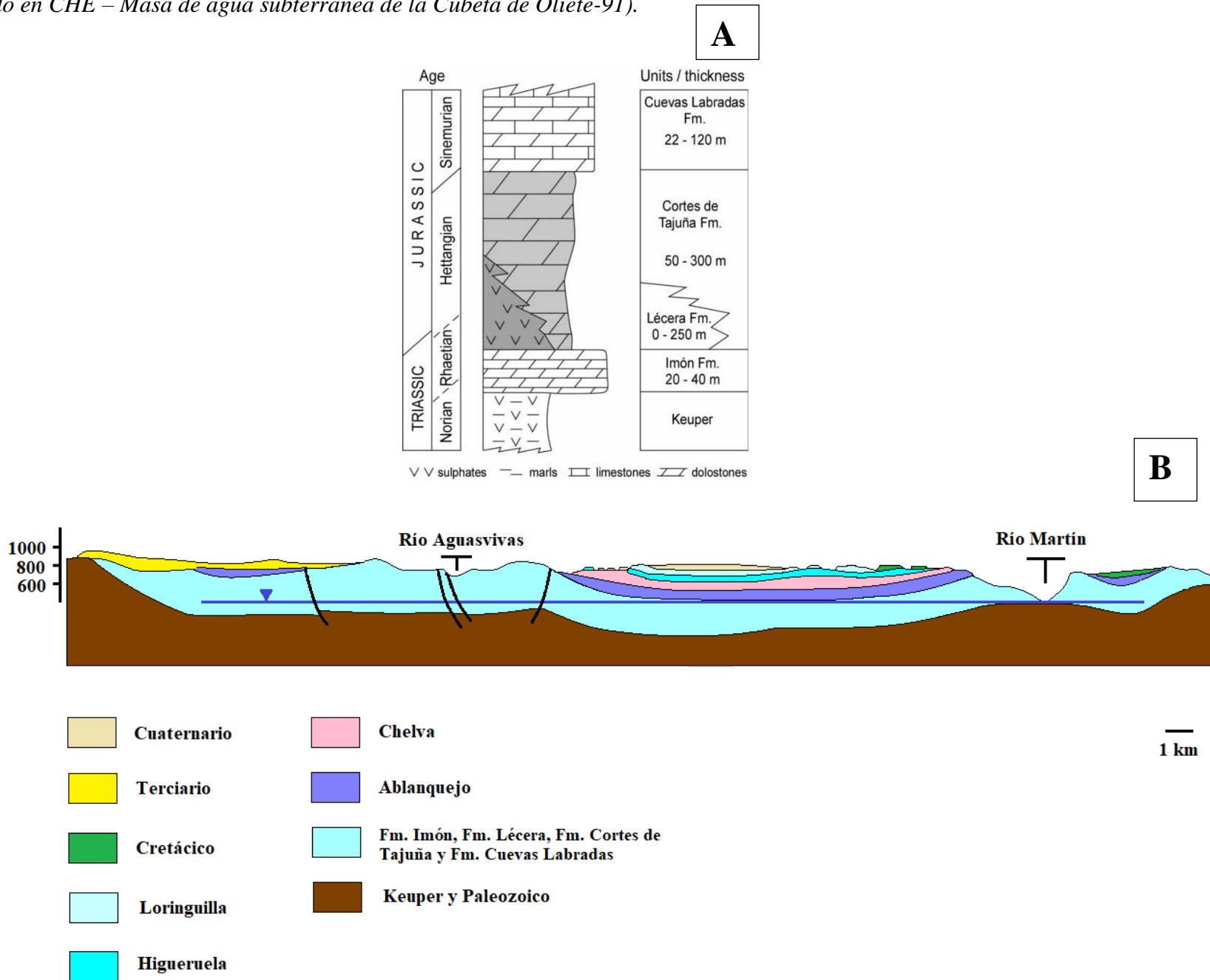
Fournier, R.O. (1979): A revised equation for the Na-K geothermometer. *Geotherm. Resour. Counc. Trans.* 3, 221–224.

- Fournier, R.O. (1982): Water geothermometers applied to geothermal energy. In: D'Amore, F. (Ed.), Co-Ordinator), Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development. UNITAR/UNDO centre on Small Energy Resources, Rome, Italy, pp. 37–69.
- Fronchini, F. (2008): Geochemistry of regional aquifers hosted by carbonate-evaporite formations in Umbria and southern Tuscany (Central Italy). *Appl. Geochem.* 23, 2091–2104
- Giggenbach, W.F., Gonfiantini, R., Jangi, B.L., Truesdell, A.H. (1983): Isotopic and chemical composition of Parbati valley geothermal discharges, N.W. Himalaya. India. *Geothermics* 12, 199–222.
- Gómez, J.J. y Goy, A. (1999): Las unidades carbonatadas y evaporíticas del tránsito Triásico-Jurásico en la región de Lécerca (Zaragoza, España). *Cuadernos de Geología Ibérica*, número 25. pp. 15-25.
- Gómez, J.J., Goy, A. (1998): Las unidades litoestratigráficas del tránsito Triásico-Jurásico en la región de Lécerca. *Geogaceta*, 23, 63-66.
- Halas, S., Pluta, I. (2000): Empirical Calibration Of Isotope Thermometer  $\delta^{18}\text{O}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ )– $\delta^{18}\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) for Low Temperature Brines, in: V Isotope Workshop. European Society for Isotope Research, Kraków, Poland, pp. 68–71.
- Hyeong, K., Capuano, R.M. (2001): Ca/Mg of brines in Miocene/Oligocene clastic sediments of the Texas Gulf Coast: buffering by calcite/disordered dolomite equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3065–3080.
- IDRENA S.A. (1994): Estudio de las aguas minerales y termales de Aragón. Instituto Tecnológico GeoMinero de España, pp. 23.
- IGME-DGA. (1994a): Estudio de las aguas minero-medicinales, minero-industriales, termales y de bebidas envasadas en la Comunidad autónoma de Aragón. II. Inventario de puntos de agua. Tomo II.2. Provincia de Teruel (Fecha de consulta: 18/01/2021). Disponible en: <[http://info.igme.es/SidPDF/053000/165/Reconocimientos%20hidrogeol%C3%B3gicos%20de%20detalle%20provincia%20de%20Teruel/53165\\_0008.pdf](http://info.igme.es/SidPDF/053000/165/Reconocimientos%20hidrogeol%C3%B3gicos%20de%20detalle%20provincia%20de%20Teruel/53165_0008.pdf)>
- IGME-DGA. (1994b): Estudio de las aguas minero-medicinales, minero-industriales, termales y de bebidas envasadas en la Comunidad autónoma de Aragón. IV. Reconocimientos hidrogeológicos de detalle. Tomo IV.2: Provincia de Teruel (Fecha de consulta: 13/02/2021). Disponible en: <[http://info.igme.es/SidPDF/053000/165/Reconocimientos%20hidrogeol%C3%B3gicos%20de%20detalle%20provincia%20de%20Teruel/53165\\_0008.pdf](http://info.igme.es/SidPDF/053000/165/Reconocimientos%20hidrogeol%C3%B3gicos%20de%20detalle%20provincia%20de%20Teruel/53165_0008.pdf)> 226 pp>.
- Michard, G. (1979): Gothermomètres Chimiques. Bur. Rech. Géologiques Minières (2nd Ser.), Sect. III 2. pp. 183–189.
- Nordstrom, D. y Ball, J.W. (1989): Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytic errors. Etat de saturation des minéraux dans les eaux naturelles et sensibilité des tests aux données thermodynamiques et aux erreurs analytiques. *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires*, 42: 269-280.

- 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.
- Ortí, F. y Salvany, J.M<sup>a</sup>. (2004): Coastal salina evaporites of the Triassic-Liassic boundary in the Iberian Peninsula: the Alacón borehole. *Geologica Acta*, Vol. 2, nº 4, 291-304.
- Parkhurst, D.L., 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. In: Geological Survey, U.S. (Ed.), *Techniques and Methods, Book 6*. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado Chap. A43.
- Sánchez, J.A., Coloma, P., Pérez, A y De Leiva, A. (2000): Evaluación del flujo geotérmico en manantiales de Aragón. *Geogaceta* 27. pp. 155-158.
- Tole, M.P., Armannsson, H., Pang, Z., Arnorsson, S. (1993): Fluid/mineral equilibrium calculations for geothermal fluids and chemical geothermometry. *Geothermics* 22, 17–37.
- Tonani, F. (1980): Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration. In *Proceedings of Advances in European Geothermal Research. 2nd Symposium: Strasbourg*, pp. 428-443.
- Truesdell, A.H. (1976): Geochemical techniques in exploration. Summary of section III. *Proceedings of the Second United Nations Symposium on the Development Y Use of Geothermal Resources. San Francisco (California)*, pp. iii–xxix.
- Vogel, J.C. (1993): Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis. In: Ehleringer, J.R., Hall, A.E., Farquhar, G.D. (Eds.), *Stable Isotopes and Plant Carbon - Water Relations*. Academic Press, San Diego (California), pp. 29–38.
- Zeebe, R.E. (2010): A new value for the stable oxygen isotope fractionation between dissolved sulfate ion and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 818–828.

# ANEXOS

**Anexo I:** A: Columna estratigráfica sintética de las unidades del Triásico terminal y Jurásico inferior (Ortí et al., 2004). B: Corte hidrogeológico de la zona de estudio (basado en CHE – Masa de agua subterránea de la Cubeta de Oliete-91).



**Anexo 2A:** Datos fisicoquímicos del sistema termal de Ariño recopilados para este trabajo. La concentración de los componentes viene expresada en mg/L.

Las siglas "AR" corresponden al análisis de las aguas termales de Ariño; las siglas "AL" a las aguas del manantial de Alcaine; las siglas "SAR" a las aguas del pozo de Sierra de Arcos; las siglas "MY" a las aguas del pozo de Moyuela; y las siglas "MO" a las aguas correspondientes al sondeo de abastecimiento de Moneva.

Muestreo	Fecha		Ubicación	T agua(°C)	pH	Conduct. (µS/cm) a 20 °C	Alcalinidad (HCO3-)	Cl	SO42-	F-	Ca	Mg	Na	K	Li	Sr	Ba	SiO2	Al	
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-1	Ariño. Manantial de Los Baños A-1	20.3	7.14	2370	222.00	95	1209.16	0.968	476.8	79.9	56.34	4.51	0.08	9.02	0.012	9.89	0.033	
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-2	Ariño. Manantial de Los Baños A-2	20.9	7.25	2440	221.50	94.6	1155.73	0.925	472.6	77.36	56.28	4.118	0.079	9.13	0.01	9.84	0.023	
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-3	Río Martín A-3	20.3	7.14	2370	235.37	97.6	1014.50		444	75.4	55.8	4.76						
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-4	Río Martín A-4	20.9	7.25	2440	232.35	101	1022.14		443	78	58.2	4.73						
CHE	18/05/1995	AR-5	Ariño. Manantial	21.60	7.10	2124	201.30	86.30	1452.00		513.00	87.60	73.30	3.70					11.10	
CHE	23/10/1995	AR-6	Ariño. Manantial	21.00	7.00	2277	204.96	85.90	1300.00		491.00	82.80	51.50	3.20					11.20	
CHE	13/03/1996	AR-7	Ariño. Manantial	19.70	6.80	2250	207.40	89.00	1401.00		504.00	82.00	58.80	3.80					11.20	
CHE	07/10/1996	AR-8	Ariño. Manantial	20.60	6.80	1754	196.42	99.00	1409.00		483.00	79.60	56.30	3.60						
CHE	12/03/1997	AR-9	Ariño. Manantial	19.70	6.30	2358	206.18	94.50	1393.00		484.00	90.40	59.10	3.70					5.30	
CHE	05/04/1999	AR-10	Ariño. Manantial	22.00	6.90	2400	204.96	85.40	1271.00		441.00	75.70	55.10	3.70					11.50	
CHE	08/09/1999	AR-11	Ariño. Manantial	22.10	7.00	2330	209.84	95.60	1597.00		523.00	91.70	58.00	3.70					10.60	
CHE	29/03/2000	AR-12	Ariño. Manantial	20.90	7.10	2220	204.96	92.70	1414.00		516.00	90.20	59.10	3.40					11.80	
CHE	04/10/2000	AR-13	Ariño. Manantial	21.30	7.00	2310	217.16	95.00	1450.00		502.00	87.30	58.60	3.80					11.20	
CHE	21/03/2001	AR-14	Ariño. Manantial	21.50	7.00	1932	214.72	92.90	1415.00		504.00	87.60	58.20	3.60					11.80	
CHE	26/09/2001	AR-15	Ariño. Manantial	21.70	7.10	2300	207.40	88.90	1400.00		510.00	87.60	58.40	4.00					11.20	
CHE	18/06/2002	AR-16	Ariño. Manantial	21.80	7.10	2300	209.84	89.40	1370.00		509.00	88.90	58.90	3.60					11.20	
CHE	11/12/2002	AR-17	Ariño. Manantial	21.70	7.20	2180	217.16	95.40	1440.00		508.00	87.60	58.90	3.60			0.011		10.70	
CHE	03/11/2003	AR-18	Ariño. Manantial	21.80	7.20	2360	214.72	100.00	1343.00		515.00	98.50	52.70	3.80					13.40	
CHE	25/05/2006	AR-19	Ariño. Manantial	21.50	7.30	2602	247.66	89.00	1496.00		506.00	85.00	55.00	6.00					12.00	0.043
CHE	13/10/2009	AR-20	Ariño. Manantial	21.80	7.00	2360	208.62	92.80	1400.00	1.49	529.00	87.00	57.00	6.00					10.60	
CHE	18/10/2011	AR-21	Ariño. Manantial	19.70	7.10	2520	204.08	89.40	1331.00		525.00	89.90	58.00	3.90					11.10	
CHE	31/01/2013	AR-22	Ariño. Manantial	21.10	7.00	2538	202.52	96.10	1341.00		484.00	86.30	56.80	3.82					12.90	
CHE	13/08/2015	AR-23	Ariño. Manantial	22.10	6.80	2470	219.60	96.00	1500.00		561.00	88.10	55.70	3.60					11.70	
IBERGESA	1982	AR-24	Ariño. Manantial de Los Baños	22.50	7.10	2415	244.00	97.98	1050.00	0.56	420.00	67.00	47.00	5.00					17.12	
San Martín y Armijo (1983)	1983	AR-25	Ariño. Manantial de Los Baños	22.00	7.20	2550	199.10	97.30	1460.10		562.50	81.70	33.10	3.60	0.12					
Fernández (1988)	1987	AR-26	Ariño. Manantial de Los Baños	22.00	6.50	2490	199.50	99.90	1349.60	1.10	506.80	81.70	59.70	3.90					10.28	
Aula Dei	1987	AR-27	Ariño. Manantial de Los Baños	22.00	7.02	2540	199.53	97.98	1349.70	1.10	506.10	81.67	59.80	0.86	0.04				10.28	
Aula Dei	1988	AR-28	Ariño. Manantial de Los Baños	21.50	6.95	2570	203.80	97.85	1440.94		508.01	117.14	51.27	2.93	0.21	7.404			10.28	
ITGE (2 fase)	1991	AR-29	Ariño. Manantial de Los Baños		7.70	2420	124.00	97.00	1363.00		495.00	95.00	38.00	3.00					11.50	
IDRENA	1993	AR-30	Ariño. Manantial de Los Baños	21.40	6.92	2600	202.00	123.00	1250.00	1.00	488.00	94.00	99.00	2.00	0.70				16.50	0
IDRENA	1993	AR-31	Ariño. Manantial de Enmedio	22.70	7.08	2720	193.00	91.00	1510.00	1.00	489.00	96.00	77.00	2.00	0.06				15.30	

Muestreo	Fecha		Ubicación	T agua(°C)	pH	Conduct. (µS/cm) a 20 °C	Alcalinidad (HCO3-)	Cl	SO42-	F-	Ca	Mg	Na	K	Li	Sr	Ba	SiO2	Al
IDRENA	1993	AL-1	Alcaine. Las Fuentes	17.70	6.99	858	213.00	20.00	220.00	0.00	103.00	36.00	12.00	1.00	0.00			10.70	0
San Martín y Armijo (1983)	1983	AL-2	Alcaine. Las Fuentes	19.00	7.40	850	234.20	20.80	204.40		108.90	33.00	9.60	1.80	0.02				
Aula Dei	1988	AL-3	Alcaine. Las Fuentes	17.90	7.32	830	239.80	20.92	220.94	0.37	119.84	36.70	12.41	1.37	0.07	1.095		8.06	
CHE	13/08/2015	AL-4	Alcaine. Manantial	17.50	7.30	801	244.00	24.10	239.00		127.00	35.80	16.70	2.10				8.22	
CHE	31/01/2013	AL-5	Alcaine. Manantial	17.40	7.20	852	241.56	25.40	250.00		124.00	34.50	17.30	2.55				8.93	
CHE	18/10/2011	AL-6	Alcaine. Manantial	18.20	7.30	829	243.10	22.30	222.00		126.00	36.30	15.00	2.31				8.30	
CHE	13/10/2009	AL-7	Alcaine. Manantial	18.20	7.40	794	257.42	24.40	239.00	0.35	119.00	35.00	16.70	2.40				6.80	
CHE	21/06/2006	AL-8	Alcaine. Manantial	17.90	7.20	866	172.02	47.00	272.00		140.00	36.00	17.00	2.00				4.70	0.036
CHE	05/11/2003	AL-9	Alcaine. Manantial	18.00	7.20	763	259.86	24.00	204.00		117.00	45.70	13.90	2.10				9.10	
CHE	18/06/2002	AL-10	Alcaine. Manantial	18.10	7.50	763	240.34	27.00	235.00		110.00	35.00	15.00	0.00				3.60	
SGOP. Sierra de Arcos	16/07/2002	SAR-1	Pozo. Sierra de Arcos	19.10	7.30	1394	306.00	104.80	525.80		202.50	59.40	76.00	5.60					
CHE	02/09/2009	MY-1	Moyuela. Pozo del parque	17.80	7.20	837	324.52	34.90	236.00		130.00	55.80	17.90	4.40					
CHE	01/08/2007	MY-2	Moyuela. Pozo del parque	17.00	7.20	790	301.34	27.00	215.00		121.00	53.00	15.00	3.00				8.10	
CHE	29/11/2005	MY-3	Moyuela. Pozo del parque	14.60	7.80	920	306.22	33.00	188.00		113.00	53.00	19.00	6.00				8.50	0.011
CHE	23/07/2003	MY-4	Moyuela. Pozo del parque	16.60	7.40	808	307.44	33.00	264.00		124.00	53.70	13.50	1.10				9.94	
CHE	16/07/2002	MY-5	Moyuela. Pozo del parque	17.10	7.40	864	402.60	27.10	191.80		114.20	48.30	16.00	2.90					
CHE	22/05/1995	MO-1	Moneva. Sondeo abastecimiento	17.20	7.30	1260	200.08	60.30	569.10		220.40	55.90	37.90	3.70				9.30	
CHE	16/10/1995	MO-2	Moneva. Sondeo abastecimiento	17.20	7.10	1324	207.40	52.60	541.00		213.00	54.60	33.90	3.10				6.00	
CHE	18/03/1996	MO-3	Moneva. Sondeo abastecimiento	17.60	7.00	1304	195.20	57.50	575.00		223.00	54.60	35.60	3.60				9.40	
CHE	23/09/1996	MO-4	Moneva. Sondeo abastecimiento	16.90	7.20	1196	204.96	65.10	635.00		223.00	56.50	38.00	3.30				9.60	
CHE	17/03/1997	MO-5	Moneva. Sondeo abastecimiento	17.90	6.30	1395	239.12	62.00	606.00		229.00	53.10	37.40	3.70				9.00	
CHE	17/02/1999	MO-6	Moneva. Sondeo abastecimiento	15.60	7.60	1407	206.18	56.90	579.00		227.00	55.00	37.30	3.50				11.80	
CHE	05/07/1999	MO-7	Moneva. Sondeo abastecimiento	17.70	7.40	1362	212.28	58.10	630.00		232.00	57.00	37.30	3.50				10.60	
CHE	24/02/2000	MO-8	Moneva. Sondeo abastecimiento	16.90	7.50	1373	230.58	62.30	585.00		236.00	54.10	37.60	3.30				10.50	
CHE	24/07/2000	MO-9	Moneva. Sondeo abastecimiento	20.00	7.63	1179	225.70	61.10	595.00		224.00	56.50	36.90	3.70				9.50	
CHE	07/02/2001	MO-10	Moneva. Sondeo abastecimiento	16.10	7.70	1194	203.74	63.00	574.00		224.00	54.80	38.40	3.80				9.20	
CHE	10/07/2001	MO-11	Moneva. Sondeo abastecimiento	18.70	7.35	1336	214.72	61.10	590.00		224.00	56.20	36.20	3.60				9.50	
CHE	22/05/2002	MO-12	Moneva. Sondeo abastecimiento	16.10	8.00	1334	208.62	62.80	588.00		235.00	59.00	37.70	3.90			0.02	10.80	

Muestreo	Fecha		Ubicación	T agua(°C)	pH	Conduct. (μS/cm) a 20 °C	Alcalinidad (HCO3-)	Cl	SO42-	F-	Ca	Mg	Na	K	Li	Sr	Ba	SiO2	Al
CHE	23/07/2003	MO-13	Moneva. Sondeo abastecimiento	19.60	7.60	1287	214.72	70.00	706.00		240.00	51.20	34.30	1.70				11.72	
CHE	30/11/2005	MO-14	Moneva. Sondeo abastecimiento	15.70	7.80	1439	208.62	73.00	518.00		234.00	61.00	43.00	5.00				8.60	<0.011
CHE	09/08/2006	MO-15	Moneva. Sondeo abastecimiento	19.90	7.20	1456	206.18	63.00	599.00		216.00	53.00	40.00	5.00				12.00	0.044
CHE	01/08/2007	MO-16	Moneva. Sondeo abastecimiento	21.00	7.60	1075	214.72	63.00	535.00		222.00	55.00	36.00	4.00				9.00	
CHE	02/09/2009	MO-17	Moneva. Sondeo abastecimiento	20.70	7.30	1178	230.58	65.60	581.00		233.00	56.10	37.80	3.80					



*Anexo 2B: Datos isotópicos (‰) del sistema termal de Ariño recopilados para este trabajo.*

Muestreo	Fecha		Ubicación	Tritio (UT)	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)	$\delta\text{D}$ (SMOW)	$\delta^{34}\text{S}$ (VCDT)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ (VSMOW)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-1	Ariño. Manantial de Los Baños A-1	1.31	-8.04	-55.28	13.09	15.30	-6.6
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-2	Ariño. Manantial de Los Baños A-2		-8.13	-56.27	13.23	16.40	-6.7
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-3	Río Martín A-3						
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-4	Río Martín A-4						
CHE	18/05/1995	AR-5	Ariño. Manantial						
CHE	23/10/1995	AR-6	Ariño. Manantial						
CHE	13/03/1996	AR-7	Ariño. Manantial						
CHE	07/10/1996	AR-8	Ariño. Manantial						
CHE	12/03/1997	AR-9	Ariño. Manantial						
CHE	05/04/1999	AR-10	Ariño. Manantial						
CHE	08/09/1999	AR-11	Ariño. Manantial						
CHE	29/03/2000	AR-12	Ariño. Manantial						
CHE	04/10/2000	AR-13	Ariño. Manantial						
CHE	21/03/2001	AR-14	Ariño. Manantial						
CHE	26/09/2001	AR-15	Ariño. Manantial						
CHE	18/06/2002	AR-16	Ariño. Manantial						
CHE	11/12/2002	AR-17	Ariño. Manantial						
CHE	03/11/2003	AR-18	Ariño. Manantial						
CHE	25/05/2006	AR-19	Ariño. Manantial						
CHE	13/10/2009	AR-20	Ariño. Manantial						
CHE	18/10/2011	AR-21	Ariño. Manantial						
CHE	31/01/2013	AR-22	Ariño. Manantial						
CHE	13/08/2015	AR-23	Ariño. Manantial						
IBERGESA	1982	AR-24	Ariño. Manantial de Los Baños	8.2					
San Martín y Armijo (1983)	1983	AR-25	Ariño. Manantial de Los Baños						
Fernández (1988)	1987	AR-26	Ariño. Manantial de Los Baños						
Aula Dei	1987	AR-27	Ariño. Manantial de Los Baños						
Aula Dei	1988	AR-28	Ariño. Manantial de Los Baños						
ITGE (2 fase)	1991	AR-29	Ariño. Manantial de Los Baños	7.2	-7.41	-52.1			
IDRENA	1993	AR-30	Ariño. Manantial de Los Baños		-8.4	-57.7			
IDRENA	1993	AR-31	Ariño. Manantial de Enmedio						
IDRENA	1993	AL-1	Alcaine. Las Fuentes	7.5	-8.73	-60.7			

**Anexo 3: Resultados de los cálculos de balance de cargas (expresados como % de error) obtenidos con el código PHREEQC y la base de datos termodinámicos WATEQ4F.**

Muestreo	Fecha		Ubicación	pH	T (°C)	% error
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-1	Ariño. Manantial de Los Baños A-1	7.14	20.3	3.40
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-2	Ariño. Manantial de Los Baños A-2	7.25	20.9	4.99
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-3	Río Martín A-3	7.14	20.3	7.23
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-4	Río Martín A-4	7.25	20.9	7.32
CHE	18/05/1995	AR-5	Ariño. Manantial	7.10	21.60	0.24
CHE	23/10/1995	AR-6	Ariño. Manantial	7.00	21.00	1.64
CHE	13/03/1996	AR-7	Ariño. Manantial	6.80	19.70	-1.06
CHE	07/10/1996	AR-8	Ariño. Manantial	6.80	20.60	-4.38
CHE	12/03/1997	AR-9	Ariño. Manantial	6.30	19.70	-1.59
CHE	05/04/1999	AR-10	Ariño. Manantial	6.90	22.00	-3.30
CHE	08/09/1999	AR-11	Ariño. Manantial	7.00	22.10	-5.87
CHE	29/03/2000	AR-12	Ariño. Manantial	7.10	20.90	0.81
CHE	04/10/2000	AR-13	Ariño. Manantial	7.00	21.30	-3.05
CHE	21/03/2001	AR-14	Ariño. Manantial	7.00	21.50	-1.23
CHE	26/09/2001	AR-15	Ariño. Manantial	7.10	21.70	0.49
CHE	18/06/2002	AR-16	Ariño. Manantial	7.10	21.80	1.77
CHE	11/12/2002	AR-17	Ariño. Manantial	7.20	21.70	-2.00
CHE	03/11/2003	AR-18	Ariño. Manantial	7.20	21.80	3.75
CHE	25/05/2006	AR-19	Ariño. Manantial	7.30	21.50	-5.67
CHE	13/10/2009	AR-20	Ariño. Manantial	7.00	21.80	1.81
CHE	18/10/2011	AR-21	Ariño. Manantial	7.10	19.70	5.25
CHE	31/01/2013	AR-22	Ariño. Manantial	7.00	21.10	-0.27
CHE	13/08/2015	AR-23	Ariño. Manantial	6.80	22.10	0.41
IBERGESA	1982	AR-24	Ariño. Manantial de Los Baños	7.10	22.50	-0.03
San Martín y Armijo (1983)	1983	AR-25	Ariño. Manantial de Los Baños	7.20	22.00	-0.13
Fernandez (1988)	1987	AR-26	Ariño. Manantial de Los Baños	6.50	22.00	0.93
Aula Dei	1987	AR-27	Ariño. Manantial de Los Baños	7.02	22.00	0.83
Aula Dei	1988	AR-28	Ariño. Manantial de Los Baños	6.95	21.50	2.67
ITGE (2 fase)	1991	AR-29	Ariño. Manantial de Los Baños	7.70		2.33
IDRENA	1993	AR-30	Ariño. Manantial de Los Baños	6.92	21.40	7.22
IDRENA	1993	AR-31	Ariño. Manantial de Enmedio	7.08	22.70	-2.92
IDRENA	1993	AL-1	Alcaine. Las Fuentes	6.99	17.70	0.09
San Martín y Armijo (1983)	1983	AL-2	Alcaine. Las Fuentes	7.40	19.00	-0.43
Aula Dei	1988	AL-3	Alcaine. Las Fuentes	7.32	17.90	2.86
CHE	13/08/2015	AL-4	Alcaine. Manantial	7.30	17.50	2.37
CHE	31/01/2013	AL-5	Alcaine. Manantial	7.20	17.40	-0.21

<b>Muestreo</b>	<b>Fecha</b>		<b>Ubicación</b>	<b>pH</b>	<b>T (°C)</b>	<b>% error</b>
CHE	18/10/2011	AL-6	Alcaine. Manantial	7.30	18.20	4.46
CHE	13/10/2009	AL-7	Alcaine. Manantial	7.40	18.20	-1.74
CHE	21/06/2006	AL-8	Alcaine. Manantial	7.20	17.90	5.28
CHE	05/11/2003	AL-9	Alcaine. Manantial	7.20	18.00	6.26
CHE	18/06/2002	AL-10	Alcaine. Manantial	7.50	18.10	-3.52
SGOP. Sierra de Arcos	16/07/2002	SAR-1	Pozo. Sierra de Arcos	7.30	19.10	-1.53
CHE	02/09/2009	MY-1	Moyuela. Pozo del parque	7.20	17.80	3.70
CHE	01/08/2007	MY-2	Moyuela. Pozo del parque	7.20	17.00	5.06
CHE	29/11/2005	MY-3	Moyuela. Pozo del parque	7.80	14.60	6.00
CHE	23/07/2003	MY-4	Moyuela. Pozo del parque	7.40	16.60	-1.25
CHE	16/07/2002	MY-5	Moyuela. Pozo del parque	7.40	17.10	-4.69
CHE	22/05/1995	MO-1	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.30	17.20	-0.89
CHE	16/10/1995	MO-2	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.10	17.20	1.99
CHE	18/03/1996	MO-3	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.00	17.60	1.71
CHE	23/09/1996	MO-4	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.20	16.90	-3.14
CHE	17/03/1997	MO-5	Moneva. Sondeo abastecimiento	6.30	17.90	-2.66
CHE	17/02/1999	MO-6	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.60	15.60	1.88
CHE	05/07/1999	MO-7	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.40	17.70	0.80
CHE	24/02/2000	MO-8	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.50	16.90	-1.01
CHE	24/07/2000	MO-9	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.63	20.00	1.39
CHE	07/02/2001	MO-10	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.70	16.10	-0.21
CHE	10/07/2001	MO-11	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.35	18.70	3.10
CHE	22/05/2002	MO-12	Moneva. Sondeo abastecimiento	8.00	16.10	-8.27
CHE	23/07/2003	MO-13	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.60	19.60	8.52
CHE	30/11/2005	MO-14	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.80	15.70	-2.22
CHE	09/08/2006	MO-15	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.20	19.90	3.08
CHE	01/08/2007	MO-16	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.60	21.00	0.90
CHE	02/09/2009	MO-17	Moneva. Sondeo abastecimiento	7.30	20.70	

*Anexo 4: Índices de saturación y presión parcial de CO<sub>2</sub> (en atmósferas)*

Muestreo	Fecha		Ubicación	IS Calcita	IS Dolomita	IS Anhidrita	IS Yeso	IS Calcedonia	IS Cuarzo	Log pCO <sub>2</sub>
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-1	Ariño. Manantial de Los Baños A-1	0.30	0.11	-0.42	-0.19	-0.17	0.27	-1.90
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-2	Ariño. Manantial de Los Baños A-2	0.42	0.34	-0.44	-0.21	-0.18	0.26	-2.00
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-3	Río Martín A-3	0.32	0.16	-0.50	-0.26			-1.87
Propio (UZ)	09/10/2020	AR-4	Río Martín A-4	0.43	0.40	-0.50	-0.26			-1.98
CHE	18/05/1995	AR-5	Ariño. Manantial	0.24	0.01	-0.35	-0.12	-0.14	0.30	-1.89
CHE	23/10/1995	AR-6	Ariño. Manantial	0.14	-0.20	-0.39	-0.16	-0.13	0.32	-1.79
CHE	13/03/1996	AR-7	Ariño. Manantial	-0.07	-0.66	-0.36	-0.12	-0.11	0.34	-1.59
CHE	07/10/1996	AR-8	Ariño. Manantial	-0.10	-0.70	-0.37	-0.14			-1.60
CHE	12/03/1997	AR-9	Ariño. Manantial	-0.59	-1.64	-0.38	-0.14	-0.43	0.01	-1.09
CHE	05/04/1999	AR-10	Ariño. Manantial	0.01	-0.44	-0.43	-0.20	-0.13	0.31	-1.67
CHE	08/09/1999	AR-11	Ariño. Manantial	0.16	-0.14	-0.31	-0.08	-0.16	0.28	-1.77
CHE	29/03/2000	AR-12	Ariño. Manantial	0.24	0.02	-0.35	-0.12	-0.10	0.34	-1.89
CHE	04/10/2000	AR-13	Ariño. Manantial	0.16	-0.15	-0.35	-0.12	-0.13	0.31	-1.76
CHE	21/03/2001	AR-14	Ariño. Manantial	0.16	-0.14	-0.36	-0.13	-0.11	0.33	-1.76
CHE	26/09/2001	AR-15	Ariño. Manantial	0.26	0.05	-0.36	-0.13	-0.13	0.31	-1.88
CHE	18/06/2002	AR-16	Ariño. Manantial	0.27	0.07	-0.37	-0.14	-0.14	0.30	-1.87
CHE	11/12/2002	AR-17	Ariño. Manantial	0.37	0.27	-0.35	-0.12	-0.15	0.29	-1.96
CHE	03/11/2003	AR-18	Ariño. Manantial	0.38	0.35	-0.37	-0.14	-0.06	0.38	-1.97
CHE	25/05/2006	AR-19	Ariño. Manantial	0.51	0.55	-0.34	-0.11	-0.10	0.34	-2.01
CHE	13/10/2009	AR-20	Ariño. Manantial	0.18	-0.13	-0.35	-0.12	-0.16	0.28	-1.78
CHE	18/10/2011	AR-21	Ariño. Manantial	0.24	0.00	-0.37	-0.13	-0.11	0.33	-1.90
CHE	31/01/2013	AR-22	Ariño. Manantial	0.12	-0.21	-0.39	-0.15	-0.07	0.38	-1.79
CHE	13/08/2015	AR-23	Ariño. Manantial	0.02	-0.47	-0.31	-0.08	-0.12	0.32	-1.55
IBERGESA	1982	AR-24	Ariño. Manantial de Los Baños	0.30	0.11	-0.50	-0.27	0.04	0.48	-1.80
San Martín y Armijo (1983)	1983	AR-25	Ariño. Manantial de Los Baños	0.38	0.22	-0.31	-0.08			-2.00
Fernández (1988)	1987	AR-26	Ariño. Manantial de Los Baños	-0.35	-1.19	-0.37	-0.14	-0.17	0.26	-1.29
Aula Dei	1987	AR-27	Ariño. Manantial de Los Baños	0.17	-0.16	-0.37	-0.14	-0.18	0.26	-1.81
Aula Dei	1988	AR-28	Ariño. Manantial de Los Baños	0.09	-0.16	-0.36	-0.13	-0.17	0.27	-1.74
ITGE (2 fase)	1991	AR-29	Ariño. Manantial de Los Baños	0.66	0.93	-0.37	-0.15	-0.16	0.26	-2.69
IDRENA	1993	AR-30	Ariño. Manantial de Los Baños	0.06	-0.30	-0.42	-0.18	0.04	0.48	-1.71

Muestreo	Fecha		Ubicación	IS Calcita	IS Dolomita	IS Anhidrita	IS Yeso	IS Calcedonia	IS Cuarzo	Log pCO2
IDRENA	1993	AR-31	Ariño. Manantial de Enmedio	0.19	-0.02	-0.35	-0.13	-0.01	0.43	-1.88
IDRENA	1993	AL-1	Alcaine. Las Fuentes	-0.33	-0.87	-1.45	-1.20	-0.11	0.34	-1.73
San Martín y Armijo (1983)	1983	AL-2	Alcaine. Las Fuentes	0.16	0.08	-1.45	-1.21			-2.10
Aula Dei	1988	AL-3	Alcaine. Las Fuentes	0.11	-0.04	-1.40	-1.15	-0.24	0.22	-2.01
CHE	13/08/2015	AL-4	Alcaine. Manantial	0.11	-0.08	-1.35	-1.10	-0.22	0.23	-1.99
CHE	31/01/2013	AL-5	Alcaine. Manantial	-0.01	-0.32	-1.34	-1.09	-0.19	0.27	-1.89
CHE	18/10/2011	AL-6	Alcaine. Manantial	0.12	-0.04	-1.38	-1.14	-0.23	0.22	-1.99
CHE	13/10/2009	AL-7	Alcaine. Manantial	0.21	0.16	-1.37	-1.13	-0.31	0.14	-2.06
CHE	21/06/2006	AL-8	Alcaine. Manantial	-0.10	-0.54	-1.27	-1.02	-0.47	-0.02	-2.04
CHE	05/11/2003	AL-9	Alcaine. Manantial	0.02	-0.12	-1.45	-1.21	-0.18	0.27	-1.86
CHE	18/06/2002	AL-10	Alcaine. Manantial	0.25	0.27	-1.40	-1.16	-0.59	-0.14	-2.19
SGOP. Sierra de Arcos	16/07/2002	SAR-1	Pozo. Sierra de Arcos	0.33	0.40	-0.96	-0.72			-1.90
CHE	02/09/2009	MY-1	Moyuela. Pozo del parque	0.13	0.15	-1.38	-1.14			-1.77
CHE	01/08/2007	MY-2	Moyuela. Pozo del parque	0.07	0.02	-1.43	-1.19	-0.22	0.23	-1.80
CHE	29/11/2005	MY-3	Moyuela. Pozo del parque	0.61	1.10	-1.51	-1.26	-0.17	0.29	-2.41
CHE	23/07/2003	MY-4	Moyuela. Pozo del parque	0.27	0.41	-1.35	-1.10	-0.13	0.33	-2.00
CHE	16/07/2002	MY-5	Moyuela. Pozo del parque	0.37	0.61	-1.50	-1.25			-1.88
CHE	22/05/1995	MO-1	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.30	0.24	-0.84	-0.59	-0.11	0.34	-2.17
CHE	16/10/1995	MO-2	Moneva. Sondeo abastecimiento	-0.03	-0.41	-0.91	-0.67	-0.35	0.10	-1.88
CHE	18/03/1996	MO-3	Moneva. Sondeo abastecimiento	-0.14	-0.64	-0.88	-0.63	-0.16	0.29	-1.80
CHE	23/09/1996	MO-4	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.06	-0.24	-0.85	-0.60	-0.15	0.31	-1.98
CHE	17/03/1997	MO-5	Moneva. Sondeo abastecimiento	-0.74	-1.87	-0.85	-0.61	-0.19	0.27	-1.01
CHE	17/02/1999	MO-6	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.46	0.52	-0.87	-0.62	-0.04	0.42	-2.39

Muestreo	Fecha		Ubicación	IS Calcita	IS Dolomita	IS Anhidrita	IS Yeso	IS Calcedonia	IS Cuarzo	Log pCO2
CHE	05/07/1999	MO-7	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.44	0.47	-0.86	-0.61	-0.11	0.35	-2.24
CHE	24/02/2000	MO-8	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.57	0.83	-0.87	-0.63	-0.19	0.25	-2.36
CHE	24/07/2000	MO-9	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.55	0.72	-0.88	-0.63	-0.16	0.30	-2.50
CHE	07/02/2001	MO-10	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.26	0.19	-0.87	-0.63	-0.17	0.28	-2.11
CHE	10/07/2001	MO-11	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.87	1.36	-0.86	-0.61	-0.09	0.37	-2.80
CHE	22/05/2002	MO-12	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.53	0.66	-0.79	-0.55	-0.09	0.35	-2.35
CHE	23/07/2003	MO-13	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.68	1.00	-0.90	-0.66	-0.18	0.28	-2.59
CHE	30/11/2005	MO-14	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.10	-0.14	-0.88	-0.64	-0.09	0.36	-1.96
CHE	09/08/2006	MO-15	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.55	0.78	-0.91	-0.67	-0.23	0.22	-2.35
CHE	01/08/2007	MO-16	Moneva. Sondeo abastecimiento	0.29	0.25	-0.86	-0.63			-2.01
CHE	02/09/2009	MO-17	Moneva. Sondeo abastecimiento							

*Anexo 5: Geotermómetros químicos e isotópicos*

**GEOTERMÓMETROS QUÍMICOS**

Geotermómetro	Calibrado	Autores
SiO <sub>2</sub> - Cuarzo	$T = \frac{1315}{5.205 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15$	Truesdell (1976)
	$T = \frac{1309}{5.19 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15$	Fournier (1977) y Fournier and Potter (1982)
	$T = \frac{1322}{0.435 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15$	Michard (1979)
SiO <sub>2</sub> - Calcedonia	$T = \frac{1032}{4.69 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15$	Fournier (1977)
	$T = \frac{1112}{4.91 - \log(\text{SiO}_2)} - 273.15$	Arnorsson <i>et al.</i> (1983)
K - Mg	$T = \frac{4410}{13.95 - \log\left(\frac{K^2}{Mg}\right)} - 273.15$	Giggenbach <i>et al.</i> (1983)
Ca - K	$T = \frac{1930}{2.92 + \log\left(\frac{Ca^{0.5}}{K}\right)} - 273.15$	Tonani (1980)
Na-K	$T = \frac{1217}{1.483 + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273.15$	Fournier (1979)
Ca - Mg	$T = \frac{979.8}{3.1170 - \log\left(\frac{Ca}{Mg}\right) + 0.07003 \log \Sigma eq} - 273.15$	Chodini <i>et al.</i> (1995)

**GEOTERMÓMETROS ISOTÓPICOS**

Geotermómetro	Calibrado	Autores
SO <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> O ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}}$ )	$T = \left( \frac{2.41 \times 10^6}{1000 \ln \alpha_{\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}} + 5.77} \right) - 273.15$	Halas and Pluta (2000)
	$T = \left( \frac{2.68 \times 10^6}{1000 \ln \alpha_{\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}} + 7.45} \right) - 273.15$	Zeebe (2010)
SO <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> O ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}}$ )	$T = \left( \frac{3.31 \times 10^6}{1000 \ln \alpha_{\text{CaSO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}} + 4.69} \right) - 273.15$	Boschetti <i>et al.</i> (2011)