

Proyecto GC-GEOTERMIA_01

VOLUMEN III. Estudio geoquímico de las emanaciones difusas en la atmósfera del suelo de Gran Canaria con fines de exploración geotérmica.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. DESGASIFICACIÓN DIFUSA EN SISTEMAS VOLCÁNICOS	1
2. OBJETIVOS	6
3. METODOLOGÍA	7
3.1. MEDIDAS "IN SITU" Y TOMA DE MUESTRAS	8
3.1.1. MEDIDA DEL FLUJO DIFUSO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂)	8
3.1.3. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE VAPOR DE MERCURIO (Hg ⁰) Y SULFURO DE HIDRÓGENO (H ₂ S)	14
3.1.4. MEDIDA DE LA TEMPERATURA DEL SUELO	15
3.2. TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA E ISOTÓPICA DE LOS GASES DEL SUELO	16
3.2.1. TOMA DE MUESTRAS DE LOS GASES DEL SUELO	16
3.2.2. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL GAS DEL SUELO POR MICROMATOGRAFÍA DE GASES	17
3.2.3. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA E ISOTÓPICA DEL GAS DEL SUELO POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS TIPO CUADRUPOLO.	17
3.2.4. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL CARBONO ¹³ C/ ¹² C EN EL GAS DEL SUELO POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE RELACIONES ISOTÓPICAS	18
3.3. TRATAMIENTO Y PROCESADO DE DATOS	19
3.3.1. CARACTERIZACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS (MÉTODO DE PROBABILIDAD ACUMULADA O DE SINCLAIR)	19
3.3.2. MAPAS DE DISTRIBUCIÓN ESPACIAL (SIMULACIÓN GAUSIANA)	21
3.3.3. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES APLICADO A DATOS GEOQUÍMICOS	25
4. RESULTADOS	27
4.1. FLUJO DIFUSO DE CO ₂ Y TEMPERATURA DEL SUELO	28
4.2. ACTIVIDAD DEL GAS RADÓN EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	35
4.3. CONCENTRACIÓN DE H ₂ S Y VAPOR DE MERCURIO (Hg ⁰) EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	42
4.4. CONCENTRACIÓN DE CO ₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	42
4.4.1. RELACIÓN CO ₂ /Ar EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	47
4.4.2. RELACIÓN CO ₂ /O ₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	50
4.4.3. RELACIÓN CO ₂ /Ne EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	53
4.5. FIRMA ISOTÓPICA DEL CARBONO DEL CO ₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	56
4.6. CONCENTRACIÓN DE He EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	63
4.6.1. RELACIÓN He/CO ₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	68
4.6.2. RELACIÓN He/Ar EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	71
4.7. CONCENTRACIÓN DE H ₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	73
4.7.1. RELACIÓN H ₂ /CO ₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	78
4.7.2. RELACIÓN CH ₄ /CO ₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO	81
4.8. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)	84
5. DISCUSIÓN	99
6. CONCLUSIONES	106
7. REFERENCIAS	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación de los distintos tipos de emisión de gases presentes en un volcán.	2
Figura 3.1. Estudio geoquímico de emanaciones difusas en la atmósfera del suelo en la isla de Gran Canaria. En rojo, se muestran los 600 puntos de muestreo de la campaña de Atidama (2012). En azul, quedan representados los 3000 puntos de muestreo del presente estudio (año 2017).	7
Figura 3.2. Esquema de la medida de flujo difuso de CO ₂ a través del método de acumulación (izquierda) y medida de flujo difuso de dióxido de carbono (CO ₂) in-situ en la campaña de campo en Gran Canaria (derecha).	8
Figura 3.3. Obtención de la pendiente de la curva medida del flujo difuso de CO ₂ .	9
Figura 3.4. Esquema idealizado de la cámara de acumulación, volumen de control de geometría regular.	10
Figura 3.5. Esquema de funcionamiento del sensor SARAD RTM 2010 para la medida de las actividades de radón y torón (izquierda) y medida in situ de radón y torón durante la campaña de campo en Gran Canaria (derecha).	13
Figura 3.6. Esquema del análisis in situ de la concentración de vapor de mercurio (Hg ⁰) y sulfuro de hidrógeno (H ₂ S) en la atmósfera del suelo (izquierda) y medida in situ de Hg ⁰ y H ₂ S en la campaña de campo en Gran Canaria (derecha).	14
Figura 3.7. Cuerpo de termopar conectado a las sondas de temperatura, usado para las medidas de temperatura del suelo a 15 y 40 cm de profundidad.	16
Figura 3.8. Esquema de la toma de muestra de gas del suelo (izquierda) y toma de muestra in si-tu durante la campaña de campo en Gran Canaria (derecha).	17
Figura 3.9. Análisis de muestras del gas del suelo por micro-cromatografía de gases (micro-GC) y espectrometría de masas tipo cuadrupolar (QMS).	18
Figura 3.10. Análisis de muestras de gas del suelo por espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS).	19
Figura 3.11. Ejemplo de un diagrama estadístico gráfico propuesto por Sinclair (1974).	20
Figura 3.12. Principales parámetros para definir un variograma.	24
Figura 3.13. Representación gráfica del PCA.	25
Figura 4.1A. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de flujo difuso de CO ₂ (g m ⁻² d ⁻¹) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	29
Figura 4.1B. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de flujo difuso de CO ₂ (g m ⁻² d ⁻¹) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	29

Figura 4.2A. Mapa de distribución espacial de los valores de flujo difuso de CO ₂ (g m ⁻² d ⁻¹) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	32
Figura 4.2B. Mapa de distribución espacial de los valores de flujo difuso de CO ₂ (g m ⁻² d ⁻¹) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	33
Figura 4.3. Representación gráfica de los valores de temperatura del suelo a 40 cm de profundidad vs. los valores de temperatura ambiente medidos durante la campaña realizada en 2012 (A) y 2017 (B) en la isla de Gran Canaria.	34
Figura 4.4A. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de actividad de gas ²²² Rn (Bq m ⁻³) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	35
Figura 4.4B. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de actividad de gas ²²² Rn (Bq m ⁻³) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	36
Figura 4.5A. Mapa de distribución espacial de los valores de actividad de gas ²²² Rn (Bq m ⁻³) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	38
Figura 4.5B. Mapa de distribución espacial de los valores de actividad de gas ²²² Rn (Bq m ⁻³) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	39
Figura 4.6A. Mapa de distribución espacial de la relación ²²² Rn/ ²²⁰ Rn medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	40
Figura 4.6B. Mapa de distribución espacial de la relación ²²² Rn/ ²²⁰ Rn medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	41
Figura 4.7A. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de CO ₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	43
Figura 4.7B. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de CO ₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	44
Figura 4.8A. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de CO ₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	45
Figura 4.8B. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de CO ₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo	46

realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

Figura 4.9A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO_2/Ar medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012. 48

Figura 4.9B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO_2/Ar medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017. 49

Figura 4.10A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO_2/O_2 medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012. 51

Figura 4.10B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO_2/O_2 medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017. 52

Figura 4.11A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO_2/Ne medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012. 54

Figura 4.11B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO_2/Ne medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017. 55

Figura 4.12A. Diagrama binario de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ vs. la inversa de la concentración de CO_2 para la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012. 56

Figura 4.12B. Diagrama binario de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ vs. la inversa de la concentración de CO_2 para la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017. 57

Figura 4.13A. Mapa de distribución espacial de los valores de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012. 59

Figura 4.13B. Mapa de distribución espacial de los valores de $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017. 60

Figura 4.14A. Mapa de distribución espacial de los valores de contribución volcánico-hidrotermal en el CO_2 medido durante la campaña de geoquímica de gases en la isla de Gran Canaria en 2012. 61

Figura 4.14B. Mapa de distribución espacial de los valores de contribución volcánico-hidrotermal en el CO_2 medido durante la campaña de geoquímica de gases en la isla de Gran Canaria en 2017. 62

Figura 4.15A. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de He (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012. 64

Figura 4.15B. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de He (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	65
Figura 4.16A. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de He (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	66
Figura 4.16B. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de He (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	67
Figura 4.17A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación He/CO ₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	69
Figura 4.17B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación He/CO ₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	70
Figura 4.18. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación He/Ar medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	72
Figura 4.19A. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de H ₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	74
Figura 4.19B. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de H ₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	75
Figura 4.20A. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de H ₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	76
Figura 4.20B. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de H ₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	77
Figura 4.21A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación H ₂ /CO ₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	79
Figura 4.21B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación H ₂ /CO ₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	80
Figura 4.22A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CH ₄ /CO ₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo	82

realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

Figura 4.22B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CH_4/CO_2 medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	83
Figura 4.23. Autovalores del PCA obtenidos en la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en el año 2012 (izquierda) y 2017 (derecha).	84
Figura 4.24. Mapa de la variación relativa de la Componente 1 (PCA1) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	86
Figura 4.25. Mapa de la variación relativa de la Componente 2 (PCA2) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	87
Figura 4.26. Mapa de la variación relativa de la Componente 3 (PCA3) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	88
Figura 4.27. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA1 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	90
Figura 4.28. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA2 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	91
Figura 4.29. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA3 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	92
Figura 4.30. Mapa de la variación relativa de la Componente 1 (PCA1) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	93
Figura 4.31. Mapa de la variación relativa de la Componente 2 (PCA2) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	94
Figura 4.32. Mapa de la variación relativa de la Componente 3 (PCA3) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	95
Figura 4.33. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA1 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	96
Figura 4.34. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA2 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	97
Figura 4.35. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA3 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	98
Figura 4.36A. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N_2 , CO_2 y O_2 medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	100
Figura 4.36B. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N_2 , CO_2 y O_2 medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	100

Figura 4.37A. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N ₂ , CO ₂ y Ar medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	101
Figura 4.37B. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N ₂ , CO ₂ y Ar medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	101
Figura 4.38. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N ₂ , He y CO ₂ medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	103
Figura 4.39. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N ₂ , He y Ar medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	103
Figura 4.40. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de CH ₄ , CO ₂ y Ar medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Constante de la cámara en función de la temperatura y presión para la medida del flujo de CO ₂ expresada en (g s ppm ⁻¹ m ⁻² d ⁻¹).	12
Tabla 3.2. Relación entre la concentración de gas succionado por el instrumento, el tiempo de respuesta y el factor de bombeo.	15
Tabla 4.1A. Resumen estadístico simple de las variables físico-químicas medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	27
Figura 4.1B. Resumen estadístico simple de las variables físico-químicas medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	28
Tabla 4.2A. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de flujo difuso de CO ₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	30
Tabla 4.2B. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de flujo difuso de CO ₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	30
Tabla 4.3A. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de actividad de gas radón (²²² Rn) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	36
Tabla 4.3B. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de actividad de gas radón (²²² Rn) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.	36
Tabla 4.4. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de concentración de CO ₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	43
Tabla 4.5A. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de concentración de He medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.	63
Tabla 4.5B. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de concentración de He medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en	64

el año 2017.

Tabla 4.6A. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de concentración de H_2 medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012. 73

Tabla 4.6B. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de concentración de H_2 medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017. 74

1. INTRODUCCIÓN

Las zonas volcánicamente activas del planeta generalmente están relacionadas con áreas potencialmente interesantes desde el punto de vista geotérmico, debido a que la actividad volcánica tiene la capacidad de generar zonas con recursos de media y alta entalpía. El archipiélago canario, debido a su vulcanismo reciente, es el único territorio español con el potencial de albergar recursos geotérmicos de alta entalpía (Comisión Europea, 1999). No obstante, son muy pocos los esfuerzos llevados a cabo para desarrollar recursos geotérmicos en el archipiélago. Desde los años 70 hasta los 90, el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) realizó una intensa investigación sobre los recursos geotérmicos en el país, incluyendo estudios en las islas de Lanzarote, Gran Canaria, Tenerife y La Palma. Estos trabajos abarcaron desde el análisis geoquímico e isotópico de los gases del terreno, hasta estudios volcano-estructurales, magnetotélúricos e hidroquímicos (Albert-Beltrán et al., 1990; IGME 1977, 1979, 1993a, 1993b, 1993c, 1993d, 1993e, 1993f, 1993g y 1993h; Valentín et al. 1990). El resultado de estas publicaciones culminó con la realización de un sondeo en la isla de Tenerife y dos en la isla de Gran Canaria, cuyos resultados no fueron del todo satisfactorios (IGME, 1993h). En la actualidad, el interés en el desarrollo de la energía geotérmica en Canarias ha experimentado un progresivo aumento, principalmente a través de los esfuerzos de los cabildos insulares.

1.1. DESGASIFICACIÓN DIFUSA EN SISTEMAS VOLCÁNICOS

En las áreas volcánicas, la emisión de gases de origen endógeno es un proceso constante que ocurre a través del edificio volcánico. La emisión de estos gases tiene lugar tanto en los períodos eruptivos como en etapas de calma volcánica o reposo, pudiéndose clasificar en dos tipos: “emisiones visibles” a través de penachos, fumarolas y hervideros y “emisiones no visibles o desgasificación difusa” que ocurren a través de los flancos de los edificios volcánicos y/o de las zonas de mayor permeabilidad vertical como fallas y fracturas (Fig. 1.1) (Allard et al., 1991; Baubron et al., 1990; Burton et al., 2013; Chiodini et al., 1996; Gerlach et al., 2001; Hernández et al., 2001a, 2001b, 2003, 2006, 2012b; Lamberti et al., 2019; Padrón et al., 2012a; Pérez et al., 2013; Salazar et al., 2001). La emanación difusa de gases volcánicos consiste esencialmente en la emisión de dióxido de carbono (CO_2) y otros gases minoritarios como helio (He), hidrógeno (H_2) y radón (^{222}Rn). Diferentes autores han destacado que la desgasificación difusa puede ser el proceso dominante de liberación de gases, incluso en sistemas volcánicos inactivos (Fridriksson et al., 2006; Hernández et al. 2012a, 2015; Lamberti et al., 2019; Mori et al., 2001; Padrón et al., 2012b; Padrón et al., AÑO; Melián et al., 2014).

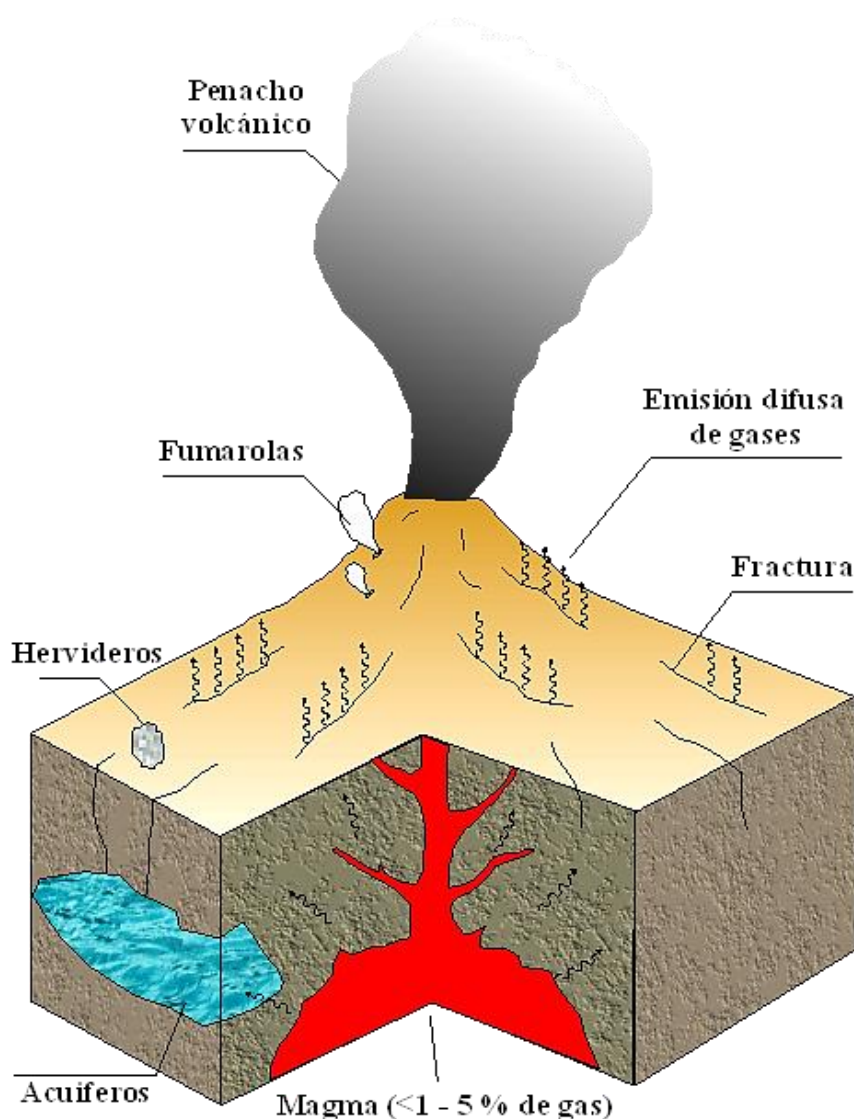


Figura 1.1. Representación de los distintos tipos de emisión de gases presentes en un volcán.

El CO_2 es, junto con el vapor de agua, la principal especie volátil de los sistemas volcánico-hidrotermales, presentando así un importante papel en los procesos físico-químicos de los mismos. Posee una reducida solubilidad en fundidos silicatados y esto hace que sea de los primeros volátiles en escapar del magma a presiones moderadas (Barnes & Allison, 1988; Baubron et al., 1991; Gerlach, 1989; Gerlach & Tylor, 1990; Giggenbach, 1987, 1992; Pan et al, 1991; Stolper & Holloway, 1988; Symonds et al., 1996). No obstante, la presencia de CO_2 en terrenos volcánicos puede ser también consecuencia del metamorfismo térmico de rocas ricas en carbonato (CO_3^{2-}), de procesos biogénicos o de la mezcla de dicho gas presente en diferentes reservorios (Gerlach & Graeber, 1985; Irwin & Barnes, 1980). Por este motivo, la mayoría de los estudios realizados en el ámbito de la desgasificación difusa en sistemas volcánicos prestan atención principalmente al CO_2 , evidenciando una importante relación entre el flujo difuso de CO_2 y las características volcano-estructurales y con dinámica eruptiva

(Aiuppa et al., 2019; Allard et al., 1987, 1991; Bini et al., 2019; Carbonelle et al., 1985; Baubron et al., 1990, 1991; Cardellini et al., 2003a; Chiodini et al., 1996, 2015; Farrar et al., 1995; Frondini et al., 2004; Giammanco et al., 1995; Granieri et al., 2014; Hernández et al., 1998, 2001a, 2001b, 2003, 2006; Lamberti et al., 2019; Melián et al., 2004a; Notsu et al., 2005; Padrón et al., 2007a, 2008; Pérez, 1992; Pérez et al., 1996, 2004, 2006; Robertson et al., 2016; Salazar et al., 2001, 2003).

Los estudios de desgasificación difusa de CO₂ en áreas volcánicamente activas tienen especial interés en la exploración de recursos geotérmicos ya que estas emanaciones gaseosas están generalmente asociadas a zonas donde existe flujo y gradiente de calor (Bertrami et al., 1990; Bloomberg et al., 2014; Finlayson, 1992; Fridriksson et al., 2006; Granieri et al., 2014; Hanson et al., 2014; Jolie et al., 2015; Rissmann et al., 2012; Rodríguez et al., 2015b; Voltattorni et al., 2010). Esta metodología, además de presentar un bajo costo en comparación con otras más convencionales, es de muy sencilla aplicación y permite delimitar las zonas donde se produce una emisión anómala de gases a la superficie. Estas zonas están generalmente caracterizadas por una alta permeabilidad y pueden estar relacionadas con descargas de fluidos asociados a sistemas hidrotermales de alta temperatura (Bloomberg et al., 2014; Granieri et al., 2014; Hanson et al., 2014; Rissmann et al., 2012).

La determinación de la relación de los isótopos estables del carbono en el CO₂, ¹³C/¹²C, es una herramienta ampliamente utilizada en geoquímica para caracterizar el origen de los gases procedentes de las emisiones volcánico-hidrotermales. La proporción de isótopo estable de un elemento se representa a través de la notación delta (δ), en relación a un estándar. Así, para el carbono:

$$\delta^{13}C - CO_2 (\text{‰}) = \left\{ \frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{muestra}}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C} \right)_{\text{estándar}}} - 1 \right\} \cdot 1000$$

Para el estándar internacional del carbono, que es el Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB), la relación ¹³C/¹²C_{VPDB} es de 1,122x10⁻².

Las especies químicas pueden presentar fraccionamiento isotópico por diversos procesos naturales debido a causas cinéticas como reacciones químicas, a procesos de difusión o a situaciones de equilibrio dinámico. En los procesos naturales, como por ejemplo la fotosíntesis, se tiende al enriquecimiento en ¹²C de los compuestos orgánicos biológicamente sintetizados, mientras que las reacciones de intercambio entre el CO₂ gas y las especies acuosas carbonatadas tienden al enriquecimiento en ¹³C. Debido a estos procesos, la abundancia isotópica de ¹³C en el “carbono terrestre” varía aproximadamente hasta en un 10%. El carbono biogénico en su gran mayoría presenta valores de δ¹³C-CO₂ entre -24 y -30‰, el carbono de origen hidrotermal suele

presentar una firma isotópica $\geq -3\text{‰}$, mientras que el carbono de origen magmático oscila entre -5 y -7‰ .

Aunque de forma minoritaria, el H_2 es una especie presente en la mayoría de las emisiones volcánicas (Giggenbach, 1987) y participa en las reacciones redox que tienen lugar en los gases magmáticos. Este gas puede ser producido en la corteza terrestre por diferentes procesos. La fuente principal es probablemente la reacción del agua con el FeO en el magma, aunque también se puede generarse mediante la reacción del agua con carbono de origen mantélico o por la descomposición de materia orgánica en reacciones del agua con superficies “frescas” de rocas debido a actividad tectónica en zonas de fallas activas (Sato, 1988). Debido a su bajo peso y baja solubilidad en el agua subterránea y fluidos hidrotermales, el H_2 generado dentro de la corteza se mueve rápidamente y es liberado a la atmósfera. Estas características hacen al H_2 uno de los mejores indicadores geoquímicos de actividad magmática y geotérmica en profundidad. Durante las últimas décadas se han hecho esfuerzos para medir concentración y flujo de H_2 en una variedad de fluidos volcánicos (Sato, 1988), incluyendo aguas termales (Hirabayashi et al, 1986), gases de la atmósfera del suelo (Giammanco et al, 1998, Melián et al., 2007) y gases magmáticos de alta temperatura (Giggenbach 1996).

El He también es un gas minoritario en las emisiones de origen volcánico. Puede ser producido en profundidad, principalmente debajo de capas sedimentarias, como producto de la desintegración en varias series de descomposición radiactiva en forma de partículas alfa. La presencia de anomalías de gas He en superficie está relacionada principalmente con la migración de fluidos de origen profundo controlada por las características tectónicas de la zona. Debido a su inercia química, estabilidad física, baja solubilidad en agua en condiciones ambientales y baja capacidad de adsorberse, el He se considera un indicador geoquímico casi ideal (Pogorski y Quirt, 1981). En los estudios sobre los gases que forman la atmósfera del suelo, generalmente el contenido en He se presenta como la diferencia con el contenido de He en la atmósfera (5230 ± 10 ppb). El enriquecimiento en He en la atmósfera del suelo, asociado a la presencia de fallas o reservorios de hidrocarburos, sistemas hidrotermales o cámaras magmáticas puede ser del orden de miles de ppb. La concentración de dicho gas en la atmósfera superficial del suelo proporciona información sobre la localización y características de la fuente de gas y de la fracturación de la corteza terrestre (D'Alessandro et al., 1997; Duddridge et al., 1991; Durrance & Gregory, 1988; Jones et al., 1983; Padrón et al., 2003).

Otro gas interesante para el estudio del potencial geotérmico de una determinada zona es el radón (^{222}Rn). Se trata de un gas noble procedente de la cadena de desintegración radiactiva del radio (Ra) y se produce continuamente en el interior de la corteza (Tanner, 1978), siendo generalmente transportado a la superficie por otros

gases que se encuentran en mayor concentración en el suelo como CO_2 , N_2 y CH_4 (Etiope & Lombardi, 1995; Etiope & Martinelli, 2002; Parello et al., 1995; Shapiro et al., 1982; Yang et al., 2003, 2005). La intrusión de magma o el aumento de temperatura en los sistemas volcánico-hidrotermales son también posibles fuentes de Rn. Este gas cuenta con características geoquímicas que lo hacen muy atractivo para los estudios ambientales y de ciencias de la tierra, ya que tiene la capacidad de migrar a grandes distancias en la tierra y en la atmósfera, puede ser medido con gran precisión y en concentraciones muy bajas y puede ser utilizado como trazador de diferentes procesos ambientales y geológicos. Las concentraciones de uranio (U) y torón (Th) en las rocas de la corteza y en los materiales del suelo determinan la cantidad de Rn producido en el suelo y detectado en superficie. Los materiales basálticos que conforman la mayoría de las áreas volcánicas tienen un contenido medio de 0,8 ppm de U y 5 ppm de Th (^{220}Rn), progenitores originales del ^{222}Rn y ^{220}Rn (Etiope & Martinelli, 2002; Fleischer & Magro-Campeo, 1978; Gingrich & Fischer, 1976; Hernández, 1997; Shapiro et al., 1982). El Rn existe en el fluido geotermal y la emisión de éste en superficie puede ser detectada debido a sus características radiactivas, que permiten su detección con instrumentos relativamente pequeños en concentraciones muy bajas. Cabe destacar que el ^{222}Rn también ha sido muy usado como elemento traza en el estudio geoquímico de sistemas volcánico-geotermiales (Belin, 1959; Del Pezzo et al., 1981; Cigolini et al., 2009; Díaz Lagos et al., 2019; Giammanco et al., 2007; Harley et al., 2005; Hernández et al., 2004a; Imme et al., 2006a; Heiligmann et al., 1997; Laiolo et al., 2012; 2016; Padilla et al., 2013; Padrón et al., 2003; Pérez et al., 1992, 2004; Sciarra et al., 2019; Semprini y Kruger, 1984; Whitehead, 1984;). Son muchos los estudios realizados en el campo geotermal en el que se han encontrado concentraciones altas de ^{222}Rn , tanto en aguas termales como en los gases del horizonte edáfico (Díaz Lagos et al., 2019). Siendo así, la prospección geoquímica de esta especie en el horizonte edáfico ha sido una técnica de apoyo muy importante en la identificación de las áreas más idóneas para la perforación de sondeos en campañas de exploración geotérmica (Whitehead et al., 1983).

Por otra parte, la prospección geoquímica de elementos volátiles como el mercurio (Hg) en el horizonte edáfico ha sido utilizada como un instrumento muy útil para la detección de zonas anómalas de flujo de calor y de ascenso de fluidos hacia la superficie a través de zonas con mayor permeabilidad (Bagnato et al., 2007, 2009, 2018; Ferrara et al., 2000; Hernández et al., 2004b; Kalinchuk et al., 2019; Lecinsky et al., 1987; Marumoto et al., 2017; Matlick & Buseck, 1975; Melián et al., 2004a; Murray, 1997; Nakagawa, 1999; Padrón et al., 2003; Pérez, 1992; Phelps & Buseck, 1980; Shiikawa, 1983; Tomiyasu et al., 2000; Van Kooten, 1987; Varekamp & Buseck, 1983, 1984; Wang et al., 2006;). La movilidad de estos fluidos es un fenómeno complejo, donde la temperatura es un factor determinante. El Hg en sistemas hidrotermales es transportado principalmente en forma de complejos con azufre (Hg-S). El mercurio

elemental (Hg^0) se encuentra en concentraciones anómalas en emisiones geotermales, lo que sugiere que el Hg^0 está presente en la fase líquida del sistema geotérmico. Cuando se genera la fase vapor en el sistema geotermal, el Hg^0 se particiona favorablemente en la fase vapor, siendo transportado a niveles superficiales, y generando la deposición de Hg en el horizonte edáfico o su emisión a la atmósfera (Varekamp & Buseck, 1984).

Asimismo, las especies del azufre, como el dióxido de azufre (SO_2) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S), constituyen después del H_2O y el CO_2 los componentes más importantes de las emisiones volcánicas. El equilibrio entre ambas especies se consigue muy rápido y es controlada por las condiciones redox del sistema a baja temperatura y presión. El par redox H_2S/SO_2 se considera el principal agente reductor de los sistemas volcánicos y, por ello, muchos han sido los estudios que se han enfocado en la determinación tanto de SO_2 (Arellano et al., 2017; Boichu et al., 2010; Burton et al., 2015; Fickel & Delgado Granados, 2017; Hayer et al., 2016; Henley et al., 2016; Hidalgo et al., 2016; Kalacheva et al., 2016; Kern et al., 2014; Nadeau et al., 2014; Schiavo et al., 2019; Shinohara et al., 2011; Smekens & Gouhier, 2018; Smekens et al., 2015; Stebel et al., 2019; Stoiber et al., 1987; Werner et al., 2013) como de H_2S (Deering et al., 2019; Inguaggiato et al., 2005; Kalacheva et al., 2016; Kikawada et al., 2017; Melián et al., 2004c, 2006b; Olmos et al., 2005; Shinohara et al., 2011). El estudio del H_2S en suelo en sistemas volcánico-hidrotermales es interesante desde el punto de vista geotérmico. No obstante, investigaciones realizadas en sistemas como el Teide o Cerro Negro (Melián et al., 2004c, 2006b; Olmos et al., 2005) demuestran que los valores significativos de H_2S se concentran en las zonas de alta permeabilidad del suelo, asociadas, generalmente a la presencia de fumarolas.

En las Islas Canarias, las manifestaciones geotérmicas superficiales no son tan evidentes como en otros sistemas volcánicos insulares activos a escala global. Cuando las evidencias de descargas de fluidos hidrotermales son escasas o inexistentes y se desconocen las dimensiones del campo geotérmico, los trabajos de geoquímica de gases del suelo proporcionan una extraordinaria ayuda en la primera fase de exploración.

2. OBJETIVOS

El objetivo fundamental del presente volumen es evaluar el potencial geotérmico en la isla de Gran Canaria mediante el estudio geoquímico de las emanaciones difusas de gases y volátiles en la atmósfera del suelo. Con este estudio se pretende reducir la incertidumbre espacial en el área seleccionada para la realización de sondeos exploratorios que posibilite el posterior desarrollo de la energía geotérmica en la isla.

3. METODOLOGÍA

Las campañas de campo relacionadas con este estudio se llevaron a cabo entre los meses de agosto y septiembre de 2012 en la zona SE de Gran Canaria en el denominado dominio minero de Atidama; y entre junio y noviembre de 2017 en la zona central, N y NE de Gran Canaria (Fig. 3.1). Las áreas de trabajo seleccionadas tienen una extensión de aproximadamente 102 km² (año 2012) y 603 km² (año 2017), siendo éstas las zonas en las que se concentra el volcanismo más reciente (holocénico) de la isla. Durante el estudio, se realizaron un total de 3600 medidas (600 correspondientes al año 2012 y 3000 al año 2017) con el objetivo de obtener una distribución espacial lo más homogénea y representativa posible. La separación media entre los puntos de medida fue de 250 m en ambos casos, con el fin de poder detectar anomalías de emisión de gases a una escala relativamente pequeña.

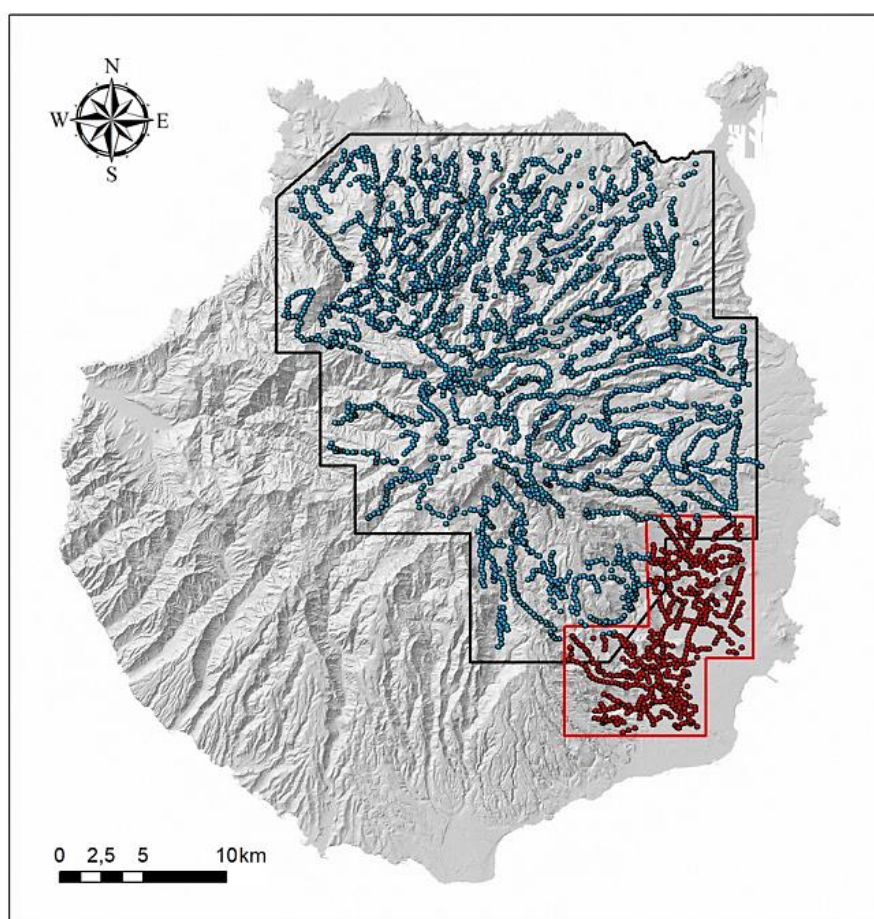


Figura 3.1. Estudio geoquímico de emanaciones difusas en la atmósfera del suelo en la isla de Gran Canaria. En rojo, se muestran los 600 puntos de muestreo de la campaña de Atidama (2012). En azul, quedan representados los 3000 puntos de muestreo del presente estudio (año 2017).

En cada uno de los puntos de muestreo se realizaron las siguientes medidas *in situ*:

- Flujo difuso de CO₂ en la superficie del suelo.
- Actividad de los gases radón (²²²Rn) y torón (²²⁰Rn) en la atmósfera del suelo.
- Concentración de vapor de mercurio (Hg⁰) y sulfuro de hidrógeno (H₂S) en la atmósfera del suelo.
- Temperatura del suelo a 15 y 40 cm de profundidad.

Asimismo, en cada punto de muestreo se recolectaron muestras de gas del suelo para la determinación posterior de su composición química e isotópica. A continuación se explica cada una de las metodologías seguidas.

3.1. MEDIDAS “IN SITU” Y TOMA DE MUESTRAS

3.1.1. MEDIDA DEL FLUJO DIFUSO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

En las campañas de campo llevadas a cabo para el presente estudio se procedió a la medida de flujo difuso de CO₂ en cada uno de los 3600 puntos de muestreo. Las medidas se realizaron in-situ utilizando dos equipos portátiles de espectrofotometría de infrarrojo (IR) no dispersivo (NDIR) con sendos sensores modelos LICOR 820 y LICOR 840. En todas ellas se siguió el método de la cámara de acumulación propuesta por Parkinson (1981) y posteriormente adaptada por Chiodini et al. (1998) para su utilización en zonas volcánicas e hidrotermales (Fig. 3.2). Este método permite estimar el flujo difuso de CO₂ a través de la pendiente establecida entre la concentración del componente gaseoso y el tiempo.

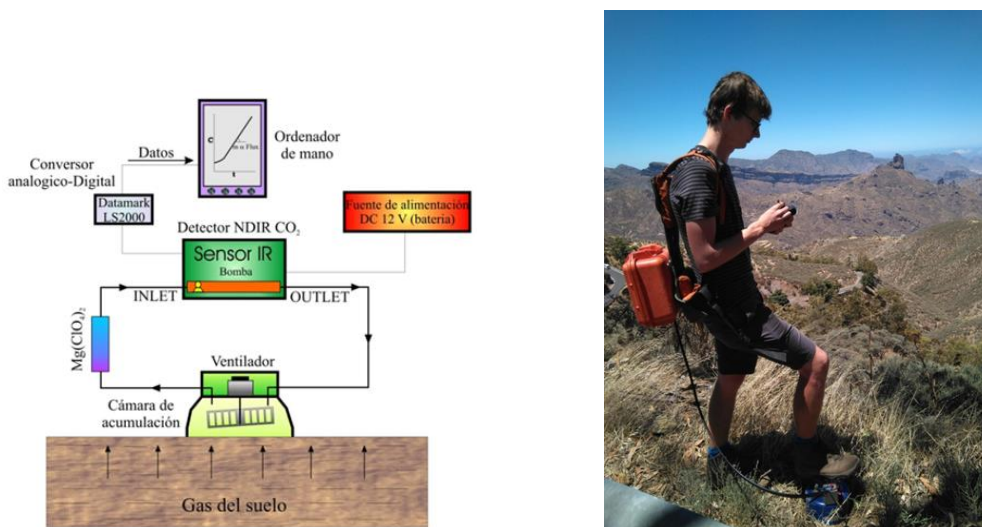


Figura 3.29. Esquema de la medida de flujo difuso de CO₂ a través del método de la cámara de acumulación (izquierda) y medida de flujo difuso de dióxido de carbono (CO₂) *in-situ* en la campaña de campo en Gran Canaria (derecha).

En esta metodología, el gas que sale de manera continua de la superficie edáfica está cubierto por una cámara y se va acumulando en ella, haciéndolo circular en un circuito cerrado gracias a una bomba a través del espectrofotómetro de IR y regresando de nuevo a la cámara. De esta manera, la concentración de CO₂ dentro de la cámara de acumulación va incrementando con el tiempo. Con el objetivo de facilitar la homogenización del gas contenido en la cámara, se utiliza una pequeña hélice. También, entre la cámara y el detector de IR se coloca una trampa de gel de sílice para atrapar el vapor de agua proveniente del suelo, minimizando la interferencia analítica que ésta produce en la medida de la concentración de CO₂ y el daño que la condensación del agua produciría en el instrumento. Al inicio de la medida, el incremento de la concentración del gas es casi lineal (Fig. 3.3). A partir de un cierto periodo de tiempo, la concentración de CO₂ que se ha acumulado alcanza el equilibrio dinámico con el gas del suelo por lo que tiende a estabilizarse, obteniendo una zona estable en la curva.

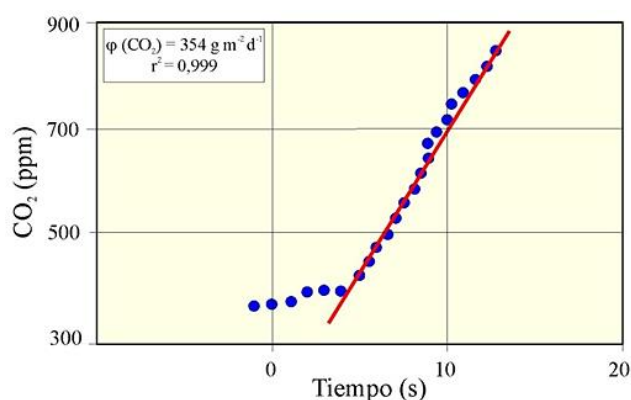


Figura 3.3. Obtención de la pendiente de la curva medida del flujo difuso de CO₂.

Las ecuaciones matemáticas que fundamentan el empleo del método de la cámara de acumulación para las medidas del flujo difuso de CO₂ hacen uso de un balance de masas dentro de la misma y consideran un volumen de control de geometría regular (Fig. 3.4). Para ello, las condiciones a tener en cuenta para el establecimiento de las ecuaciones son:

- A es el área de la cámara de acumulación (expresada en m²), H la altura (expresada en m) y V el volumen de la misma o volumen de control (expresada en m³). El volumen de control representa la cámara de acumulación, abierta únicamente por el lado que se sitúa sobre la superficie del suelo.
- C(t) es la concentración de gas *i-ésimo* (expresada en mol L⁻¹) en el interior del volumen de control en el tiempo t (expresado en s), C(t+dt) la concentración de gas *i-ésimo* (expresada en mol L⁻¹) en el interior del volumen de control en el tiempo t+dt, C_s la concentración de gas *i-ésimo* en la interfase suelo-aire (supuesta

constante y expresada en mol L^{-1}) y C_a la concentración de gas *i-ésimo* en la atmósfera.

- c) Φ_{IN} es el flujo volumétrico del gas *i-ésimo* desde el suelo hacia el interior de la cámara (expresado en $\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$) y Φ_{OUT} el flujo volumétrico del gas *i-ésimo* que se escapa desde la cámara hacia el agua (expresado en $\text{L m}^{-2} \text{d}^{-1}$), en condiciones (p, T) conocidas.

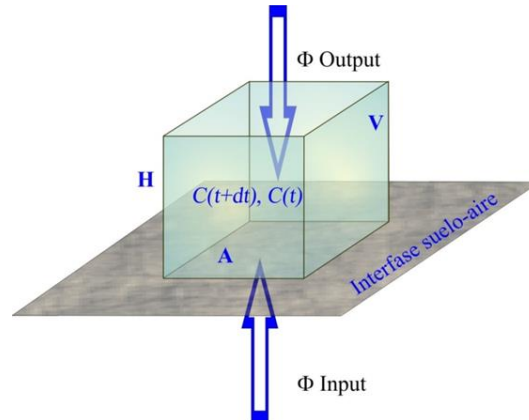


Figura 3.10. Esquema idealizado de la cámara de acumulación, volumen de control de geometría regular.

El balance de masa en el interior del volumen de control está dado por la siguiente ecuación diferencial:

$$[1] \quad V \cdot C(t + dt) = V \cdot C(t) + \Phi_{\text{IN}} \cdot A \cdot C_s \cdot dt - \Phi_{\text{OUT}} \cdot A \cdot C(t) \cdot dt$$

Teniendo en cuenta que:

$$[2] \quad V = A \cdot H$$

Dividiendo la ecuación [1] por A, parámetro extraído de la ecuación [2], obtendremos que:

$$[3] \quad C(t + dt) - C(t) = \frac{1}{H} \cdot (\Phi_{\text{IN}} \cdot C_s - \Phi_{\text{OUT}} \cdot C(t)) \cdot dt = dC(t)$$

Si se considera que en el interior de la cámara de acumulación no existe sobrepresión porque sobre ella se ha practicado un pequeño orificio para compensar la presión entre su interior y la presión exterior, se cumple que:

$$[4] \quad \Phi_{\text{IN}} = \Phi_{\text{OUT}} = \Phi$$

De este modo:

$$[5] \quad \frac{dC(t)}{dt} + \frac{\Phi}{H} \cdot (C_s - C(t)) = 0$$

que es una ecuación diferencial lineal de primer orden cuya solución, en los términos más sencillos, es:

$$[6] \quad C(t) = C_s + (C_a - C_s) \cdot \exp\left(-\frac{\phi}{V} \cdot t\right)$$

solución que resulta de resolver la ecuación [5] con unos límites de integración C_a y C_s .

En la práctica sólo se registra una porción de la curva $C(t)$ versus t , con objeto de estudiar su pendiente en los primeros momentos de la medida. La pendiente de esta curva medida en los momentos iniciales es proporcional al flujo de gas i -ésimo desde el agua hacia la cámara.

La primera derivada de la ecuación [6] conduce a:

$$[7] \quad \frac{dC(t)}{dt} = \frac{\phi}{V_s} \cdot (C_s - C_a) \cdot \exp\left(-\frac{\phi}{V} \cdot t\right)$$

Tomando el límite de la expresión [6] cuando el tiempo tiende a cero:

$$[8] \quad \lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{dC(t)}{dt} \right] = \frac{\phi}{V_s} \cdot (C_s - C_a) \lim_{t \rightarrow 0} \left\{ \exp\left(-\frac{\phi}{V} \cdot t\right) \right\}$$

Teniendo en cuenta que el término exponencial puede aproximarse mediante un polinomio de MacLaurin simple:

$$[9] \quad e^{-ax} = 1 - ax + \frac{(ax)^2}{2!} - \frac{(ax)^3}{3!} + \dots$$

Si se considera la aproximación de McLaurin de primer orden en el polinomio [9], la ecuación [8] puede reducirse a:

$$[10] \quad \lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{dC(t)}{dt} \right] \equiv \frac{\Delta C}{\Delta t} \equiv \text{"pendiente"} \approx \frac{(C_s - C_a)}{V} \cdot \phi$$

obteniendo la expresión general para la estimación del flujo del gas i -ésimo:

$$[11] \quad \phi \approx \frac{V}{(C_s - C_a)} \cdot [\text{pendiente}]_{t \rightarrow 0}$$

La ecuación [11] expresa la relación de proporcionalidad existente entre la pendiente de la curva $C(t)$ versus t calculada cuando el tiempo tiende a cero, es decir, en los momentos iniciales de la acumulación en el interior de la cámara. Ésta pendiente viene expresada por lo general en unidades de ppm s^{-1} . Para poder evitar la dependencia de esta magnitud con las condiciones de presión y temperatura existentes durante la medida, la pendiente se expresa en unidades de masa. La constante, también denominada constante de la cámara ya que depende de la geometría de la misma, establece la relación entre las dimensiones de flujo másico ($g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$) y el flujo volumétrico obtenido durante la medida (ppm s^{-1}). De esta forma la constante de la

cámara se puede calcular mediante la transformación de ppm a $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ según la ecuación:

$$[12] \quad \phi_{\text{CO}_2} \left(\frac{\text{g}_{\text{CO}_2}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right) = \phi_{\text{CO}_2} \left(\frac{\text{ppm}_{\text{CO}_2}}{\text{s}} \right) \cdot \left[\left(\frac{\text{mL}_{\text{CO}_2}}{\text{ppm}_{\text{CO}_2} \cdot \text{L}} \right) \cdot \left(\frac{\text{L}_{\text{CO}_2}}{1000 \text{ mL}_{\text{CO}_2}} \right) \cdot \left(\frac{1000 \text{ L}}{\text{m}^3} \right) \right] \cdot \left(\frac{84600 \text{ s}}{\text{d}} \right) \cdot \left[\frac{V(\text{m}^3)}{A(\text{m}^2)} \cdot Z \left(\frac{\text{g}_{\text{CO}_2}}{\text{L}_{\text{CO}_2}} \right) \cdot \left(\frac{1000 \text{ L}_{\text{CO}_2}}{\text{m}^3_{\text{CO}_2}} \right) \right]$$

donde V es el volumen y A el área de la cámara respectivamente y Z es la densidad del CO_2 , que, según la ley de los gases ideales, viene dada por la expresión:

$$[13] \quad Z_{\text{CO}_2} = \left(\frac{PM_{\text{CO}_2} (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot P (\text{atm})}{R (\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot T (\text{K})} \right)$$

donde PM es el peso molecular del CO_2 , P es la presión atmosférica expresada en atm, R es la constante de los gases ideales ($0,0821 \text{ atm L mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta en grados Kelvin.

La constante de la cámara depende fundamentalmente de la presión y la temperatura donde se realizan las medidas y, también, de la dimensiones de la cámara. En la Tabla 3.1 se muestran los valores tabulados para el tipo de cámara que se ha utilizado en este estudio, con unas dimensiones de 9,1 cm de altura y 19,75 cm de diámetro interno. A partir de esta tabla se puede obtener una ecuación que permite calcular en función de la temperatura ambiente y la altura de cada punto de muestreo el valor de la constante de la cámara. La ecuación utilizada es:

$$K_a = (+ 4,656 \cdot 10^{-6} \cdot H - 5,020 \cdot 10^{-2}) \cdot T - 1,435 \cdot 10^{-3} \cdot H + 15,05$$

Tabla 3.1. Constante de la cámara en función de la temperatura y la presión para la medida del flujo de CO_2 expresada en ($\text{g s ppm}^{-1} \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

Elevación (m)	Temperatura (°C)								Presión (mBar)
	0	5	10	15	20	25	30	35	
0	15,3	15,0	14,7	14,5	14,2	14,0	13,8	13,5	1013
500	14,4	14,1	13,9	13,6	13,4	13,2	13,0	12,8	954
1000	13,6	13,3	13,1	12,9	12,6	12,4	12,2	12,0	899
1250	13,2	12,9	12,7	12,5	12,3	12,1	11,9	11,7	873
1500	12,8	12,5	12,3	12,1	11,9	11,7	11,5	11,3	848
1750	12,4	12,2	12,0	11,8	11,6	11,4	11,2	11,0	823
1000	12,0	11,8	11,6	11,4	11,2	11,0	10,8	10,7	799
1250	11,7	11,5	11,3	11,1	10,9	10,7	10,5	10,4	776
1500	11,3	11,1	10,9	10,8	10,6	10,4	10,2	10,1	753
1750	11,0	10,8	10,6	10,4	10,3	10,1	9,9	9,8	731
3000	10,7	10,5	10,3	10,1	10,0	9,8	9,6	9,5	710
3250	10,4	10,2	10,0	9,8	9,7	9,5	9,4	9,2	689
3500	10,1	9,9	9,7	9,6	9,4	9,2	9,1	8,9	669

3750	9,8	9,6	9,4	9,3	9,1	9,0	8,8	8,7	649
4000	9,5	9,3	9,2	9,0	8,9	8,7	8,6	8,4	630

3.1.2. MEDIDA DE LA ACTIVIDAD DE LOS GASES RADÓN (^{222}Rn) Y TORÓN (^{220}Rn)

La determinación de la actividad del ^{222}Rn es una medida radiométrica que se realiza mediante un experimento de conteo. Para ello, se empleó un sensor SARAD GmbH RTM 2010-2. La medida se realizó a partir del bombeo del gas del suelo a través de una sonda de acero inoxidable insertada a 40 cm de profundidad, que consecuentemente, transfiere el gas al sensor (Fig. 3.5). El fundamento teórico de dicho equipo se basa en un detector electrostático alfa que permite la medida de los isótopos radiactivos ^{222}Rn y ^{220}Rn sobre la superficie de un detector de silicio.

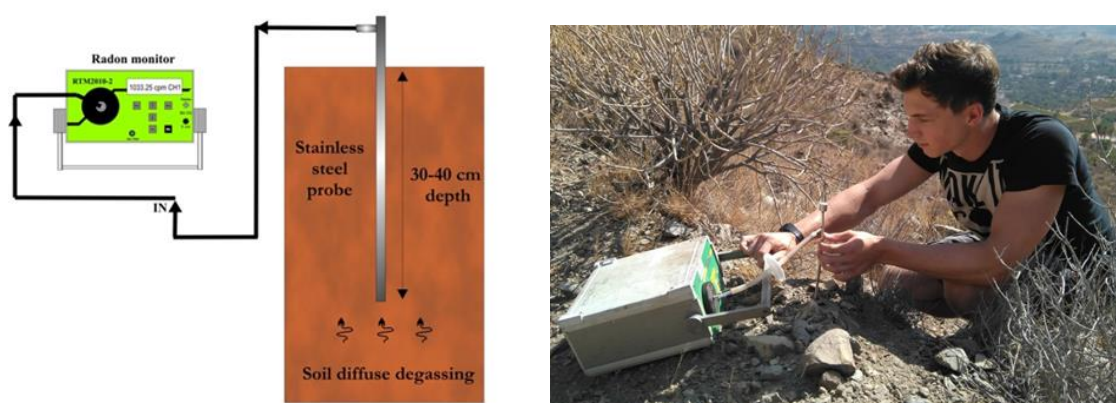


Figura 3.5. Esquema de funcionamiento del sensor SARAD RTM 2010 para la medida de las actividades de radón y torón (izquierda) y medida *in-situ* de radón y torón durante la campaña de campo en Gran Canaria (derecha).

El equipo utilizado es un instrumento portátil con una alta sensibilidad que no se ve afectada por la humedad de la muestra de gas del suelo. Dicha sensibilidad combinada con los análisis de espectroscopía alfa en un tiempo de respuesta corto, hace posible medir el ^{222}Rn , incluso a concentraciones bajas.

La actividad del gas torón se determinó simultáneamente a la del gas radón. En este caso, el producto de desintegración directo es el ^{216}Po , usado para calcular la actividad del isótopo de torón. La vida media del ^{216}Po es menor de un segundo y, por lo tanto, el estado de equilibrio entre la concentración del gas y la actividad recolectada en el detector se evidencia de manera instantánea.

El volumen interno del sensor es de 90 cm^3 y permite la medida de ambos gases entre 0 y 10 MBq m^{-3} , con una sensibilidad de $1,5/3,2\text{ cpm (kBq m}^{-3})^{-1}$ para el radón y de $1,5\text{ cpm (kBq m}^{-3})^{-1}$ para el torón.

3.1.3. MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE VAPOR DE MERCURIO (Hg^0) Y SULFURO DE HIDRÓGENO (H_2S)

La concentración de vapor de Hg^0 y de H_2S en la atmósfera del suelo se midió *in situ* mediante una técnica potenciométrica, utilizando instrumentos portátiles Jerome 431-X (para la medida de Hg^0) y 631-X (para la medida de H_2S). El funcionamiento de los dos instrumentos se basa en el mismo principio. Los sensores cuentan con dos láminas de oro, una que actúa como referencia, y otra que queda expuesta a la muestra. La muestra es succionada al interior del instrumento por una pequeña bomba, y el Hg^0 o el H_2S se depositan sobre la lámina dando lugar a un pequeño cambio en la resistencia eléctrica que se mide entre las dos láminas, que están configuradas en un puente de Wheatstone. Estos pequeños cambios en la resistencia eléctrica del sistema están relacionados con la concentración de Hg^0 o de H_2S en la muestra. La lectura de la concentración de vapor de Hg^0 en la muestra viene dada como mg/m^3 , mientras que la del H_2S se expresa en ppm.

Para la realización de la medida, en cada punto se insertó una sonda metálica a 40 cm de profundidad y se tomaron 60 cm^3 de gas de la atmósfera del suelo con una jeringa hipodérmica, que posteriormente se inyectaron en dichos analizadores para conocer el contenido de Hg^0 y H_2S en la muestra. El equipo impulsa el gas desde la jeringa hasta el interior del instrumento mediante una pequeña bomba, haciéndolo pasar a través de un filtro de polvo (Fig. 3.6). El equipo Jerome 631-X tiene un rango de análisis entre 0,003 y 50 ppm y el Jerome 431-X entre 0,003 y $0,999\text{ mg m}^{-3}$. Las medidas se realizan después de comprobar la respuesta del analizador con aire atmosférico, libre de Hg^0 y/o H_2S .

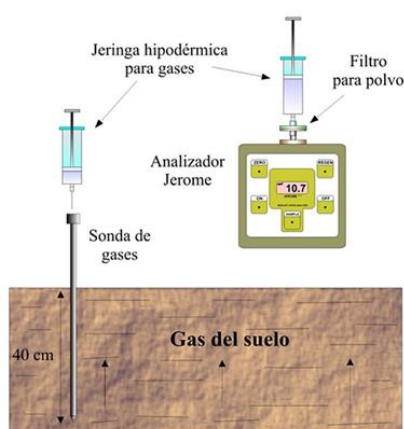


Figura 3.6. Esquema del análisis *in-situ* de la concentración de vapor de mercurio (Hg^0) y sulfuro de hidrógeno (H_2S) en la atmósfera del suelo (izquierda) y medida *in situ* de Hg^0 y H_2S en la campaña de campo en Gran Canaria (derecha).

Los instrumentos utilizados tienen en consideración el volumen succionado por la bomba y el tiempo de succión de la misma. Debido a que el volumen de inyección es variable, aunque conocido en cada uno de los casos, es necesario aplicar un factor para corregir la concentración final obtenida tanto para el Hg^0 como para el H_2S . Este factor dependerá del caudal de flujo de la bomba y del volumen muestreado (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Relación entre la concentración de gas succionado por el instrumento, el tiempo de respuesta y el factor de bombeo.

Concentración (ppm)	Tiempo de respuesta (s)	Factor de Bombeo
10-50	13	32,5
1-9,9	16	40,0
0,1-0,99	25	62,5
0,001-0,099	30	75,0
<i>Caudal de la bomba: 150 mL min⁻¹</i>		

Teniendo en cuenta la Tabla 3.2, la concentración final para H_2S y vapor de Hg^0 se obtendrá de acuerdo a las siguientes fórmulas:

1. $[H_2S]_{\text{corregida}} = [H_2S]_{\text{campo}} \times \left(\frac{\text{Factor de bombeo}}{\text{Volumen inyectado}} \right)$
2. $[Hg^0]_{\text{corregida}} = [Hg^0]_{\text{campo}} \times \left(\frac{150}{\text{Volumen inyectado}} \right)$

Para obtener la concentración final de Hg^0 , previamente se ha de pasar la concentración obtenida en campo en $mg\ m^{-3}$ a ppb mediante la siguiente fórmula:

$$[Hg^0]_{\text{campo}} (\text{ppb}) = \frac{([Hg^0]_{\text{campo}} (mg\ m^{-3}) \times 1000 \times 1000 \times 8,314 \times (273,15 + T_{\text{amb}} (^{\circ}C)(K)))}{(200,59 \times \text{Presión (Pa)})}$$

3.1.4. MEDIDA DE LA TEMPERATURA DEL SUELO

La medida de temperatura del suelo se realizó en los 3600 puntos de muestreo. Dichas medidas fueron efectuadas con dos sondas de temperatura termopar tipo K a dos profundidades diferentes: 15 y 40 cm. Además, en cada punto se midió la temperatura ambiente (Fig. 3.7). Con los valores de temperatura registrados, se calculó el gradiente térmico del suelo ($T_{40}-T_{15}$) y el gradiente térmico $T_{40}-T_{\text{aire}}$.

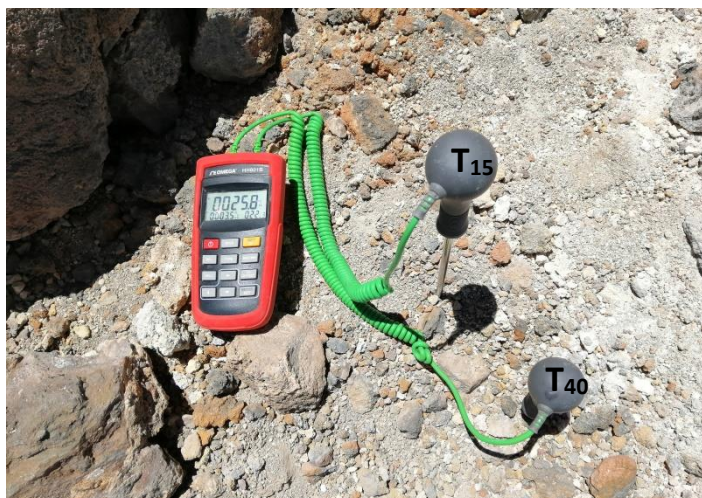


Figura 3.7. Cuerpo de termopar conectado a las sondas de temperatura, usado para las medidas de temperatura del suelo a 15 y 40 cm de profundidad.

3.2. TOMA DE MUESTRAS Y ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA E ISOTÓPICA DE LOS GASES DEL SUELO

3.2.1. TOMA DE MUESTRAS DE LOS GASES DEL SUELO

En cada punto de muestreo, se recolectaron muestras de gas del suelo para su posterior análisis, tanto en el laboratorio trasladado a la isla de Gran Canaria como en el laboratorio de geoquímica del Instituto Tecnológico y de Energías Renovables (ITER) en la isla de Tenerife. En total se extrajeron tres alícuotas de gas: una para el análisis de CO₂, H₂, N₂ y O₂ mediante microcromatografía de gases (micro-GC), otra para el análisis de He, ³⁶Ar, ³⁸Ar y ⁴⁰Ar por espectrometría de masas con analizador cuadrupolar (QMS) y otra para el análisis isotópico de la relación $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ mediante espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS).

Para la toma de muestras se utilizó una sonda metálica hueca de acero inoxidable de aproximadamente 3 mm de diámetro interno, insertada a 40 cm de profundidad. La parte superior de la sonda cuenta con un septum a través del cual se inserta un latiguillo con una aguja que se conecta con una jeringa hipodérmica de 60 cm³ de capacidad, con la cual se extrae la muestra (Fig. 3.8). De forma previa a la extracción del gas, se eliminó el aire atmosférico del interior de la sonda, descartando los primeros 20 cm³ de gas. Posteriormente, se extrajeron otros 60 cm³ con la jeringa y se hicieron fluir en un vial cerrado de 12 cm³ mediante dos agujas, de forma que por una se introducía el gas y por la otra se iba desplazando el aire atmosférico que contenía el vial (Hinkle and Kilburn, 1979).

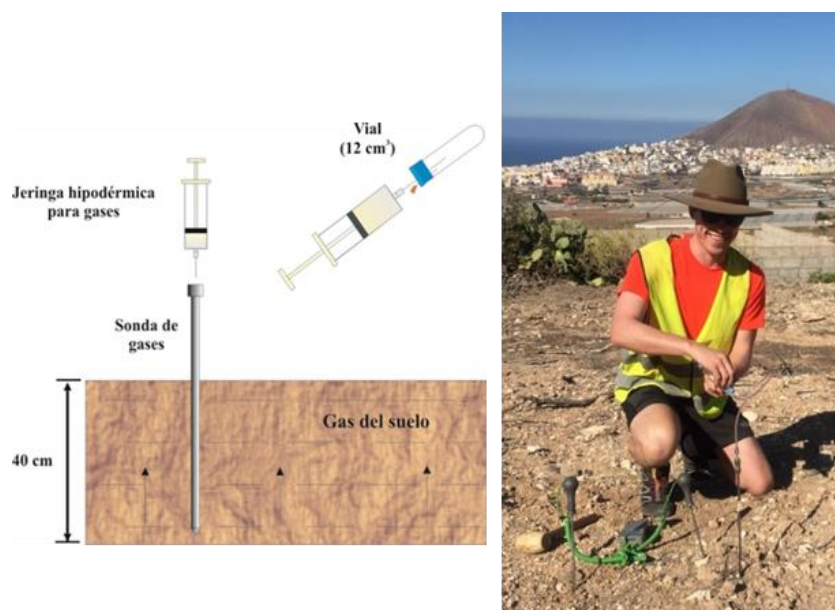


Figura 3.8. Esquema de la toma de muestra de gas del suelo (izquierda) y toma de muestra in si-tu durante la campaña de campo en Gran Canaria (derecha).

3.2.2. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL GAS DEL SUELO POR MICROMATOGRAFÍA DE GASES

Las muestras de gas del suelo recolectadas durante la campaña fueron analizadas mediante micro-GC utilizando un equipo Varian modelo CP4900. La separación cromatográfica de He, Ne, H₂, O₂ y N₂ se realizó en una columna de tamiz molecular MolSieve de 5 Å y 20 m de longitud a 80°C, mientras que la de CO₂, CH₄, H₂S y H₂O se llevó a cabo en una columna PoraPlot-Q de 10 m de longitud a 40°C. En ambas columnas se utilizó argón (Ar) como gas portador y un detector de conductividad térmica. El tiempo necesario para el análisis de cada muestra fue de aproximadamente 4 min. Para la cuantificación de las muestras, se realizó una calibración externa con estándares de composición conocida (Fig. 3.9).

3.2.3. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA E ISOTÓPICA DEL GAS DEL SUELO POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS TIPO CUADRUPOLO.

El análisis de la concentración de He, ⁴⁰Ar, ³⁸Ar y ³⁶Ar se realizó mediante un equipo de QMS modelo Pfeiffer-Omnistar 422, que permite la detección de He con una sensibilidad de ±300 ppb (Fig. 3.9). La inyección de la muestra se realizó a través de un tubo capilar termostatzado a 150°C por succión debida al alto vacío existente en el interior del instrumento (aproximadamente 100 millones de veces inferior a la presión atmosférica). La muestra es ionizada por una pareja de filamentos (fuente de ionización), generando especies químicas (átomos, moléculas y fracciones de

moléculas) con carga positiva. Cada compuesto se fragmenta e ioniza siguiendo un patrón definido y reproducible, generando así fragmentos o restos moleculares cargados con una determinada relación masa/carga eléctrica. Las moléculas se separan según su distinta relación masa/carga, se mide la intensidad de corriente en cada masa y se multiplica por un factor de calibración que se determina mediante una calibración interna con un estándar. En este caso, se utilizaron muestras de aire como estándar, al que se le asignó una concentración de He de 5,24 ppm (Holland & Emerson, 1987; Gluekauf, 1946).

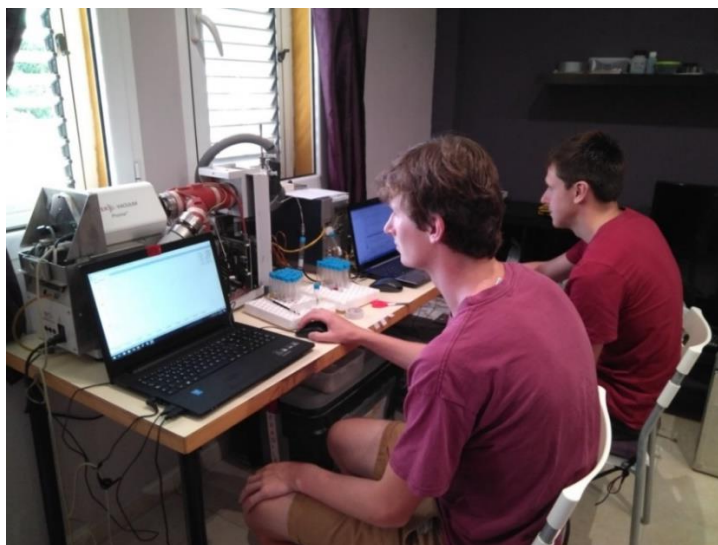


Figura 3.9. Análisis de muestras del gas del suelo por micro-cromatografía de gases (micro-GC) y espectrometría de masas tipo cuadrupolar (QMS).

3.2.4. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL CARBONO $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ EN EL GAS DEL SUELO POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE RELACIONES ISOTÓPICAS

El análisis de la composición isotópica del carbono en el CO_2 de las muestras de gas del suelo se realizó mediante el empleo de un IRMS modelo MAT 253 de Thermo Finnigan equipado con un sistema Thermo Fisher GasBench II y un automuestreador CombiPAL A200S (Fig. 3.10). La relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ se expresó como $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ referido al estándar VPDB con una incertidumbre de $\pm 0,1\%$. El sistema de inyección de gas utiliza una aguja de dos puertos que agrega un flujo suave de helio al vial de muestra para desplazar el gas de muestra e introducirlo en el equipo, según el sistema descrito por Nelson, 2000.



Figura 3.10. Análisis de muestras de gas del suelo por espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS).

3.3. TRATAMIENTO Y PROCESADO DE DATOS

En el tratamiento de los datos obtenidos y para la obtención de los mapas de distribución espacial de los gases y volátiles estudiados y la estimación de las tasas de emisión, se han aplicado diversas metodologías estadísticas que se describen en los siguientes apartados.

3.3.1. CARACTERIZACIÓN ESTADÍSTICA DE LOS DATOS (MÉTODO DE PROBABILIDAD ACUMULADA O DE SINCLAIR)

Un paso previo para la elección del método de interpolación idóneo para realizar los mapas de distribución espacial de una especie, es la caracterización estadística de los datos. Por tanto, será de gran importancia realizar un análisis estadístico-gráfico con objeto de separar las diferentes poblaciones geoquímicas, información que nos permitirá inferir el grado de perturbación del sistema volcánico en profundidad.

Generalmente, las distribuciones muestrales en este tipo de estudios están compuestas por más de una población o modo. Por ello, y con el objetivo de diferenciar la existencia de distintas poblaciones geoquímicas entre el total de las observaciones realizadas en cada una de las especies a determinar, se realizó el tratamiento estadístico-gráfico o método Sinclair de los resultados obtenidos (Sinclair, 1974; Tennant & White, 1959). El método Sinclair permite distinguir posibles poblaciones geoquímicas que están representadas por distribuciones normales. El

diagrama nos permite de una forma visual simple, comprobar si un grupo de datos procede de una población normal. Para ello se representan en el eje abscisas y en escala logarítmica los datos de concentración de las especies estudiadas y en ordenadas el porcentaje de frecuencia acumulada (Fig. 3.11). Una distribución muestral normal unimodal se representa como una recta en dicha gráfica (Sinclair, 1974). Si los datos proceden de una población normal polimodal y existen dos o más poblaciones solapadas, la gráfica resultante se presenta en forma de curva en S. Las inflexiones de esta curva definen las regiones de solapamiento de estas poblaciones, de manera que si identificamos los puntos de inflexión podemos separar las distintas poblaciones. En esta curva sinusoidal se pueden trazar distintas rectas (con deformación en sus extremos) que permitan separar las diferentes poblaciones. De la intersección de las distintas rectas se obtiene el porcentaje de datos de cada población.

Por tanto, el método de Sinclair (Sinclair, 1974; Tennant & White, 1959) se reduce a identificar las inflexiones y los puntos donde se solapan dichas poblaciones. Estos puntos reciben el nombre de valores “umbrales”. El trazado de las rectas que definen cada población es complicado y en cierta manera subjetivo, dependiendo de la destreza y experiencia del analista. A pesar de que existe una serie de directrices para la correcta elaboración de estos gráficos (Sinclair, 1974), el proceso de partición puede tener más de una solución. Éste es uno de los inconvenientes de la utilización de esta técnica, y en el caso que nos ocupa, se une el hecho de que el proceso de flujo de las aguas subterráneas puede ser afectado por distintos factores, dado que los procesos naturales puede tener un comportamiento más complejo que un log-normal. Aun así, estos diagramas son una herramienta útil para interpretar los procesos de hidroquímica de las aguas subterráneas.

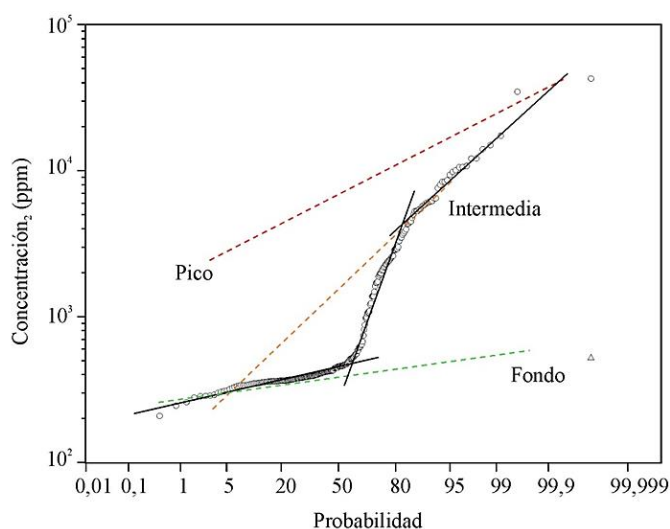


Figura 3.11. Ejemplo de un diagrama estadístico gráfico propuesto por Sinclair (1974).

Una vez realizada la identificación de los valores umbrales y del número de poblaciones que se solapan, se debe proceder a separar y caracterizar cada una de dichas poblaciones. Para ello es preciso representar por separado y extrapolar los porcentajes de participación en una distribución muestral al 100%. Las diferentes poblaciones también presentan un aspecto de “S” característico, debido a que sus valores en los extremos son el resultado de una mezcla o solapamiento entre las diferentes poblaciones contiguas.

El siguiente paso es la caracterización estadística de cada una de las poblaciones debiendo identificar para ello el valor mediano (que coincide con la media geométrica) de la variable en estudio. La determinación de la media geométrica se realiza mediante la proyección de la intercepción del 50% del nivel de frecuencias acumulativo sobre las coordenadas que reflejan los niveles de la especie en estudio.

El análisis de Sinclair permite conocer la probabilidad de encontrar cada una de las poblaciones (P). El valor de la variable y el peso de cada una de las distintas poblaciones identificadas se puede expresar como:

$$P_m = f_I P_I + f_{II} P_{II} + f_{III} P_{III}$$

donde P_I , P_{II} y P_{III} representan la probabilidad de encontrar las poblaciones I, II y III respectivamente, y f_I , f_{II} y f_{III} la frecuencia acumulada de cada una de estas poblaciones.

La existencia de distintas poblaciones geoquímicas refleja la influencia de los distintos procesos físico-químicos (externos e internos) que actúan a distinta escala en el proceso de desgasificación. Generalmente, se distinguen tres poblaciones: población I o población de fondo, población II o población pico y una población intermedia entre las dos anteriores. La población de fondo suele ser reflejo de la actividad biológica existente en los primeros horizontes edáficos, mientras que la población pico está directamente relacionada con la emisión de gases de origen profundo.

3.3.2. MAPAS DE DISTRIBUCIÓN ESPACIAL (SIMULACIÓN GAUSIANA)

En general las variables naturales presentan una importante heterogeneidad espacial, lo que no implica que sea imposible encontrar un patrón de distribución espacial de las mismas. La geoestadística se ha convertido en una herramienta muy útil para la elaboración de mapas de distribución espacial. Permite analizar los patrones de distribución de una variable en una zona a partir de los muestreos puntuales realizados, interpolando los valores de dichas variables en los lugares no muestreados. Con la finalidad de evaluar la distribución espacial de las distintas especies, se

construyeron los mapas de distribución espacial de cada una de ellas utilizando una simulación estocástica que genera una serie de representaciones equiprobables de la distribución espacial de la especie en estudio. La generación de las representaciones se realiza a través de un algoritmo de simulación gaussiana (sGs) mediante el programa GSLIB (Deutsch & Journel, 1998). El método estadístico de interpolación probabilística utilizado es el kriging, que aplica un modelo de variograma teórico generado en base al variograma experimental obtenido de los datos de estudio. Este método es ampliamente aceptado por la comunidad científica internacional para la realización de estudios de variables naturales y en particular en el campo de la prospección geoquímica de gases (Abasov et al., 1990; Cardellini et al., 2003a, 2003b; Chiodini y Frondini, 2001; Chiodini et al., 2004; Christensen et al., 1993; Hernández et al., 2011, 2012, 2015, 2017; Journel, 1998; Melián et al., 2012, 2014, 2019; Pérez et al., 2012, 2013; Rodríguez et al., 2015a, 2015b; Schaug et al., 1993).

El programa GSLIB (Deutsch & Journel, 1998) simula los valores de una variable en los puntos de la malla que deseamos estudiar. El tratamiento de datos aplicado en este estudio consiste en los siguientes pasos:

- Transformación de los datos originales a una distribución normal o gaussiana, lo que implica que los datos presentan un valor medio de cero y de varianza la unidad. Los datos generados en este tipo de estudios por lo general no presentan una distribución normal. Mediante la aplicación del *nscore* del programa GSLIB se obtiene un modelo multi-gaussino $[Y(u)]$ que transforma los datos a una distribución normal.
- Declusterización de los datos para cada una de las especies (declus del programa GSLIB), de forma que se otorga mayor peso a los puntos localizados en las áreas con menor densidad de datos.
- Generación del variograma experimental con los datos normalizados (gamv del programa GSLIB) y definición del variograma teórico (vmodel del programa GSLIB).
- Obtención de N simulaciones equiprobables de la zona de estudio basadas en el algoritmo sGs provisto por el programa GSLIB (sgsim). Para este paso es necesario definir el número de simulaciones N que se desean realizar, los límites del área de estudio y el espaciado de la malla. También es necesario tener en cuenta el modelo de variograma definido en el apartado anterior. En este paso se realiza la transformación inversa de la variable generada en la normalización $[Y(u)]$ y se convierten los datos transformados con el *nscore* a los valores originales, existiendo así N alternativas de simulación que generan N equiprobables realizaciones. La transformación de estos datos puede originar fluctuaciones que estén relacionadas con la discrepancia entre las realizaciones estadísticas y los parámetros del modelo (Deutsch & Journel, 1998). Estas

fluctuaciones también pueden estar relacionadas con la dimensión del área de estudio y del rango utilizado en el variograma (Goovaerts, 1999; Rautman & Istok, 1996).

- Representación del mapa de distribución espacial promedio de la variable de estudio.

El variograma experimental se define como la media aritmética de todos los cuadrados de las diferencias entre pares de valores experimentales separados una distancia h (Journel & Huijbregts, 1978), o lo que es lo mismo, la varianza de los incrementos de la variable regionalizada en las localizaciones separadas una distancia h .

$$Var\{Z(x+h) - Z(x)\} = 2g(h)$$

Por lo general se utiliza el semivariograma definido por la expresión, que puede ser calculado mediante la ecuación:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} \{Z(X_i) - Z(X_i + h)\}^2$$

donde $Z(X_i)$ son los valores experimentales en los puntos X_i , en los que tanto X_i como X_i+h tienen datos; $N(h)$ es el número de pares de datos separados por la distancia h . De esta forma se puede observar la dispersión de los datos a diferentes distancias. Esta es una de las expresiones más útiles encontrada en los estudios geoestadísticos (Armstrong & Carignan, 1997; Chica-Olmo, 1987; Weerts & Bierkens, 1993). Una vez obtenido el variograma experimental, se debe trabajar con el variograma teórico, puesto que es imposible trabajar con un variograma experimental carente de ecuación matemática definida.

Para cada variable de estudio el variograma experimental puede ser ajustado según un modelo teórico. Los modelos más usados son el esférico, el exponencial, el gaussiano, el potencial, el lineal y el de efecto *nugget* puro. Sus formas y expresiones pueden ser consultadas en Isaaks & Srivastava (1989), Deutsch & Journel (1998) y/o Moral (2003). La elección de uno u otro modelo suele ser subjetiva y depende de la experiencia del operador, aunque existe una serie de criterios estadísticos que pueden ayudar a su elección (Cressie, 1985). Hay que tener en cuenta que la elección del variograma teórico no se debe hacer en función del mejor ajuste de una función a una serie de puntos, sino que se debe seleccionar el modelo que mejor explique el patrón de variabilidad espacial de la variable en estudio.

Normalmente el variograma es una función monótona creciente, que alcanza un valor límite denominado meseta (Fig. 3.12). La meseta se alcanza a un valor h denominado rango, que determina la zona de influencia en torno a un punto. A partir de este valor la autocorrelación es nula. El variograma explica la dependencia espacial entre los puntos, que por lo general, disminuye a medida que aumenta el valor de h , siendo

independiente de h a partir del rango. Por definición, el variograma es cero en $h=0$, pero con frecuencia este presenta un valor positivo que se denomina efecto *nugget*. El efecto *nugget* se presenta debido a la variabilidad existente a una distancia menor a la considerada como h . Esta variabilidad puede tener su origen en errores experimentales o del muestreo. Cuando el variograma tiende a la horizontal, es decir, carece de estructura espacial, los variogramas son denominados como de efecto *nugget*.

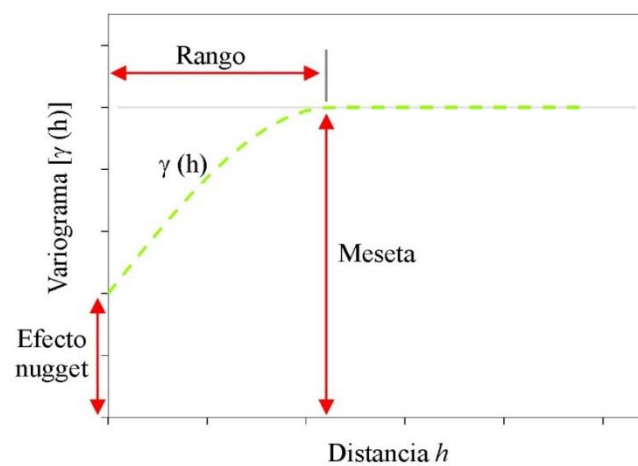


Figura 3.12. Principales parámetros para definir un variograma.

La aplicación del método de interpolación permitirá:

1. Definir un mapa de distribución espacial de la concentración o flujo de la especie en estudio. Este mapa representará el valor promedio de las N simulaciones en cada nodo de la malla que delimitan el área de estudio.
2. Estimar la emisión de una especie en el área de estudio. Esto se puede realizar de forma sencilla mediante la multiplicación del valor de concentración o flujo de dicha especie en cada una de las celdas interpoladas por la superficie de la celda. La suma de todas las celdas proporciona el valor de emisión de la especie dada en el área de estudio.
3. Definir la incertidumbre en el cálculo de la emisión estimada, que vendrá dada por la desviación estándar de la emisión calculada para las N simulaciones.

Esta serie de representaciones equiprobables permite obtener la medida de la incertidumbre a través de las distintas representaciones generadas (Goovaerts, 2001). Este es uno de los avances más importantes en el tratamiento de datos con este tipo de algoritmos, ya que permite cuantificar la incertidumbre en el cálculo de la emisión de una especie determinada. Hay que tener en cuenta que en los métodos de interpolación uno de los principales factores que afecta es la regularidad de la red de

puntos muestreada en el área de estudio. Por ello, este es uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta a la hora de diseñar el trabajo de campo a realizar y de elegir el método de interpolación.

3.3.3. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES APLICADO A DATOS GEOQUÍMICOS

El análisis de componentes principales (PCA, de *principal component analysis* en inglés) es una técnica de análisis exploratorio de datos que permite transformar un conjunto de variables correlacionadas (observaciones), en otro conjunto de variables linealmente independientes (componentes principales).

En general, las variables geoquímicas medidas en cada punto reflejan la contribución de diferentes procesos físico-químicos. Cada variable resulta de una combinación, posiblemente no-lineal, de diferentes factores. El objetivo de la PCA es separar la contribución de cada factor, proporcionando como resultado combinaciones lineales de las variables originales, que estén lo menos linealmente correlacionadas entre ellas. En la Figura 3.13 se resume, de forma sencilla, el sentido de la PCA, donde se representan los valores de dos variables geoquímicas medidas en diferentes puntos.

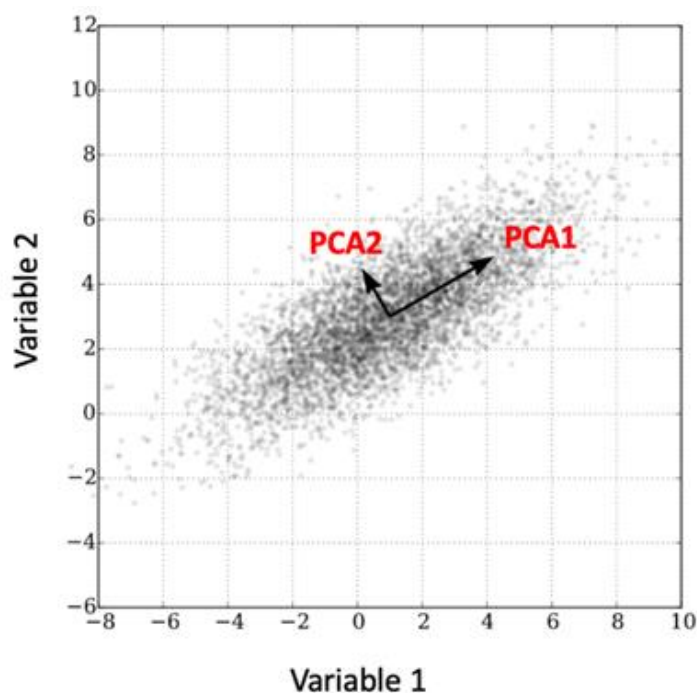


Figura 3.13. Representación gráfica del PCA.

Atendiendo a la Figura 3.13, resulta claro que las dos variables están correlacionadas. La aplicación de la PCA a estos datos pone en evidencia la existencia de dos componentes: una componente relevante, PCA1, que expresa la máxima varianza presente en los datos originales y la otra componente, PCA2, ortogonal a la anterior, que tiene en cuenta la varianza residual.

El resultado del PCA consta, para cada componente, de un valor de varianza explicada y de un vector de combinación lineal. Los valores de varianza explicada expresan el porcentaje de la varianza total del dato que está expresado por cada una de las componentes. En el mejor de los casos, el 100% de la varianza estaría explicada solo por una componente y en el peor, estaría repartida equitativamente entre las componentes. Una manera de estimar la calidad del resultado de un PCA es mediante la anchura espectral (Sw , de *spectral width* en inglés) definida como:

$$Sw = \frac{2}{N-1} \frac{\sum_{i=1}^N (i-1)\lambda_i}{\sum \lambda_i},$$

donde N es el número máximo de componentes, es decir, el número total de variables observadas por cada punto y λ_i la varianza explicada por cada componente. Un valor de Sw próximo a 0 indica que los datos estén bien descritos usando pocas componentes principales, es decir, el PCA representa una descripción más eficaz respecto a los datos originales. Valores de Sw próximos a 1, mostrarían que las componentes principales no proporcionan una representación mejor que el dato original, de tal forma que todos los autovalores están distribuidos de la misma manera.

Desde un punto de vista práctico, generalmente el PCA no puede aplicarse directamente a los datos brutos ya que estos están expresados en diferentes unidades y pueden tener un rango de variación muy diferente entre ellos. Por esta razón antes de aplicar el PCA, es necesario normalizar cada variable observada a través de la siguiente fórmula:

$$x^* = \frac{x - \mu_x}{\sigma_x},$$

donde X es la variable considerada y μ_x y σ_x representan su valor promedio y su desviación estándar, respectivamente. Además, si el rango de variación de una variable cubre diferentes órdenes de magnitud es necesario cambiar la variable con su logaritmo previamente a la aplicación de la fórmula anterior (Jolliffe, 2011).

4. RESULTADOS

Las Tablas 4.1A y 4.1B presentan el resumen estadístico simple de los parámetros físico-químicos medidos durante la campaña de geoquímica de gases realizada en el domino minero de Atidama en el año 2012 y en la zona central, N y NE de la isla de Gran Canaria durante el año 2017, respectivamente.

Tabla 4.1A. Resumen estadístico simple de las variables físico-químicas medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

VARIABLE	UNIDAD	MÍNIMO	MÁXIMO	MEDIA	MEDIANA
Flujo difuso de CO ₂	g m ⁻² d ⁻¹	<0,5	53,0	2,0	0,3
T suelo a 11 cm de profundidad	°C	12,9	47,8	31,9	31,7
T suelo a 40 cm de profundidad	°C	21,7	45,0	31,9	31,8
T ambiente	°C	20,8	49,7	30,9	30,6
Actividad gas ²²² Rn	kBq m ⁻³	<L.D.	213,0	3,1	1,2
Relación ²²² Rn/ ²²⁰ Rn	-	0,0	27,9	1,0	0,3
Vapor de Hg ⁰	mg m ⁻³	0,0	0,0	0,0	0,0
H ₂ S	ppm	0,0	1,2	0,0	0,0
He	ppm	5,2	6,1	5,2	5,2
Ne	ppm	14,1	20,5	18,1	18,0
H ₂	ppm	0,7	7,2	1,6	1,4
O ₂	%	10,2	20,8	20,1	20,1
N ₂	%	75,9	80,8	78,9	78,9
CH ₄	ppm	1,7	7,4	2,4	2,3
CO ₂	ppm	382,6	33873,0	925,5	532,5
δ ¹³ C-CO ₂	‰	-22,8	-2,2	-9,8	-8,6

L.D.: límite de detección

Tabla 4.1B. Resumen estadístico simple de las variables físico-químicas medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

VARIABLE	UNIDAD	MÍNIMO	MÁXIMO	MEDIA	MEDIANA
Flujo difuso de CO ₂	g m ⁻² d ⁻¹	<0,5	109,0	6,0	4,0
T suelo a 11 cm de profundidad	°C	11,9	47,1	25,5	25,0
T suelo a 40 cm de profundidad	°C	12,8	44,8	25,1	27,4
T ambiente	°C	12,9	48,2	27,0	26,3
Actividad gas ²²² Rn	kBq m ⁻³	<L.D.	58,4	9,0	7,3
Relación ²²² Rn/ ²²⁰ Rn	-	0,0	212,6	2,3	0,5
Vapor de Hg ⁰	mg m ⁻³	0,0	0,1	0,0	0,0
H ₂ S	ppm	0,0	0,3	0,0	0,0
He	ppm	5,2	76,9	6,0	5,6
Ne	ppm	9,4	27,9	18,2	17,9
H ₂	ppm	0,5	31,2	0,8	0,5
O ₂	%	16,7	21,5	20,7	20,7
N ₂	%	75,6	81,0	77,7	77,7
CH ₄	ppm	1,7	80,7	1,8	1,7
CO ₂	ppm	394,3	37078,7	2027,1	1302,5
δ ¹³ C-CO ₂	‰	-28,0	-4,2	-16,5	-17,0

L.D.: límite de detección

4.1. FLUJO DIFUSO DE CO₂ Y TEMPERATURA DEL SUELO

Los valores de flujo difuso de CO₂ medidos en las zonas de estudio oscilaron entre valores inferiores al límite de detección (L.D.) del instrumento (<0,5 g m⁻² d⁻¹) y un máximo de 53 g m⁻² d⁻¹ y 109 g m⁻² d⁻¹ con valores medios de 2 g m⁻² d⁻¹ y 6 g m⁻² d⁻¹, respectivamente, para las campañas realizadas en el año 2012 y 2017.

Con el fin de distinguir la existencia de diferentes poblaciones geoquímicas en los datos de flujo de CO₂ se realizó el análisis estadístico-gráfico de Sinclair (Sinclair, 1974). Las Figuras 4.1A y 4.1B, correspondientes al análisis estadístico-gráfico de Sinclair de las campañas de 2012 y 2017 respectivamente, confirman la existencia de dos distribuciones Log-normales solapadas (normal I y normal II) y, por lo tanto, la existencia de tres poblaciones geoquímicas para ambos estudios: fondo, pico e intermedia.

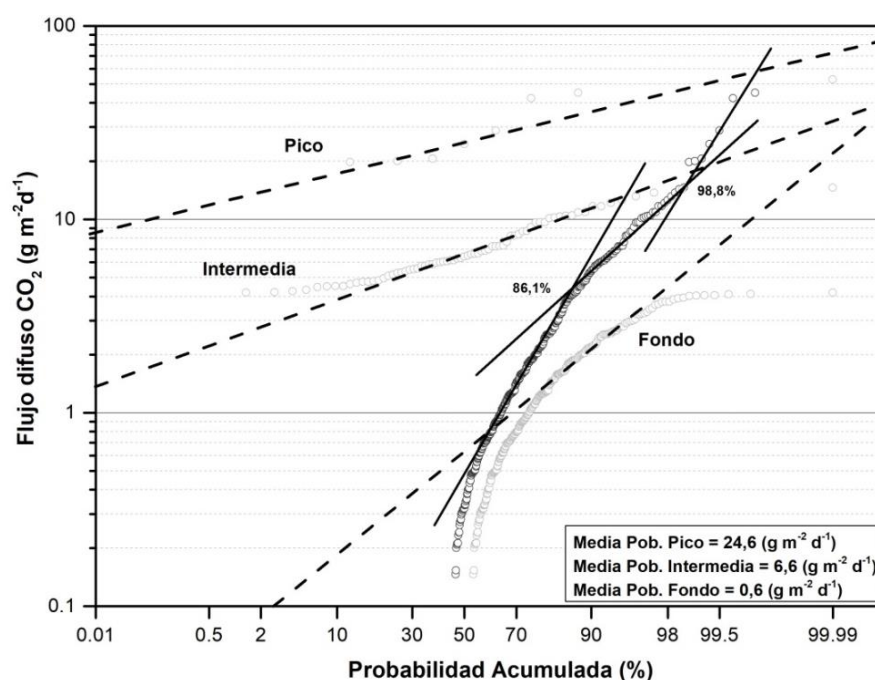


Figura 4.1A. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de flujo difuso de CO₂ (g m⁻² d⁻¹) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

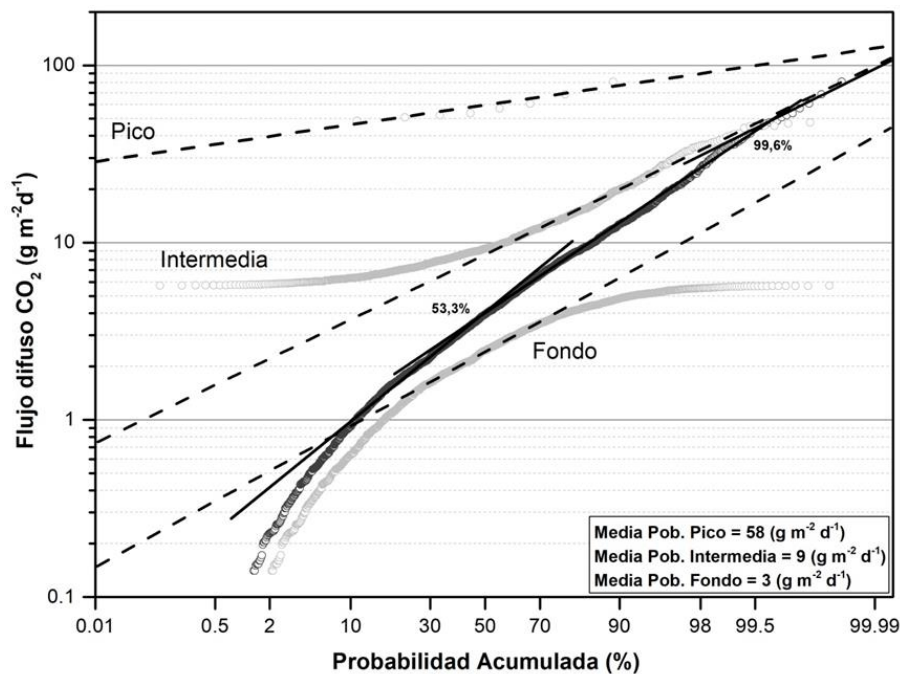


Figura 4.1B. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de flujo difuso de CO₂ (g m⁻² d⁻¹) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

Las tablas 4.2A y 4.2B muestran un resumen de los valores obtenidos para cada población geoquímica en ambas campañas.

Tabla 4.2A. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de flujo difuso de CO₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

	$\bar{X}$ (g m ⁻² d ⁻¹)	$\bar{X} + \sigma$ (g m ⁻² d ⁻¹)	$\bar{X} - \sigma$ (g m ⁻² d ⁻¹)	%	Nº puntos
Población I (fondo)	0,6	1,6	0,2	86,1	520
Población II (intermedia)	6,6	10,2	4,4	12,7	72
Población III (pico)	24,6	33,4	18,8	1,2	8
TOTAL				100	600

Tabla 4.2B. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de flujo difuso de CO₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

	$\bar{X}$ (g m ⁻² d ⁻¹)	$\bar{X} + \sigma$ (g m ⁻² d ⁻¹)	$\bar{X} - \sigma$ (g m ⁻² d ⁻¹)	%	Nº Puntos
Población I (Fondo)	3	5	1	53,0	1.949
Población II (Intermedia)	9	16	5	46,6	1.042
Población III (Pico)	58	71	48	0,4	9
TOTAL				100,0	3.000

El valor medio observado de la población de fondo (población I) para la campaña de 2012 fue de 0,6 g m⁻² d⁻¹ y representa el 86,1% del total de los datos; mientras que para la campaña de 2017 se observa un valor medio superior de 3 g m⁻² d⁻¹ y representa el 53,0% del total de los datos. La población de fondo del flujo difuso de CO₂ representa generalmente el CO₂ producido por procesos superficiales de origen biogénico, tales como la degradación de la materia orgánica, la respiración de las plantas, etc. La media geométrica de dicha población proporciona información de los valores de emisión medios en el supuesto de que no existiera una perturbación de origen profundo. Estos valores medios de la población de fondo son muy similares a los valores obtenidos en otros estudios realizados en sistemas volcánicos canarios que no presentan manifestaciones obvias en superficie: Cumbre Vieja en La Palma (2,4 g m⁻² d⁻¹), El Hierro (1,6 g m⁻² d⁻¹), Dorsal NO de Tenerife (1,9 g m⁻² d⁻¹), Dorsal NE de Tenerife (2,4 g m⁻² d⁻¹), Dorsal NS de Tenerife (1,0 g m⁻² d⁻¹) y Timanfaya en Lanzarote (0,4 g m⁻² d⁻¹). La población pico (población III) está representada por el 1,2% y el 0,4% del total de los datos y presenta un valor medio de 24,6 g m⁻² d⁻¹ y 58 g m⁻² d⁻¹,

respectivamente para 2012 y 2017. La existencia de una población pico sugiere la presencia de un aporte adicional de una fuente de origen endógeno. Los valores medios observados para la población pico en ambas campañas se encuentran dentro del rango de valores obtenidos en otros sistemas volcánicos canarios como El Hierro ($26,5 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), Dorsal NO de Tenerife ($23,0 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), Dorsal NE de Tenerife ($38,7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y Dorsal NS de Tenerife ($13,4 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Sin embargo, son muy bajos comparados con Cumbre Vieja en La Palma ($153,7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), siendo éste un resultado coherente ya que la isla de La Palma es una de las islas más activas del archipiélago, albergando 14 erupciones históricas en los últimos 500 años. Del mismo modo, cabe resaltar que los valores medios para la población pico en Gran Canaria son superiores al obtenido para Timanfaya en Lanzarote ($4,2 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), lo que puede estar relacionado con el hecho de que Lanzarote es la isla más antigua junto con Fuerteventura, encontrándose ambas en una etapa de desmantelamiento.

En base a los datos obtenidos de flujo difuso de CO_2 , se han construido los mapas de distribución espacial que se muestran en las Figuras 4.2A y 4.2B. Los valores obtenidos en las 100 simulaciones fueron promediados para la construcción de los mapas de distribución espacial. La Figura 4.2A muestra el mapa de distribución espacial de los valores de flujo difuso de CO_2 para la zona de Atidama, donde se puede observar que la mayor parte del área de estudio presenta valores por encima del valor medio de la población de fondo ($0,6 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, Fig. 4.1A). Las anomalías se localizan cerca de los dos sondeos realizados por el IGME en los años 80 (S-1 y S-2). La distribución espacial de las anomalías de flujo difuso de CO_2 para la campaña realizada en 2017 (Fig. 4.2B) muestra que la mayor parte del área de estudio presenta valores bajos de flujo difuso de CO_2 por debajo de $6 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, cifra cercana al valor medio de la población de fondo (Fig. 4.1B). Las principales anomalías de flujo de CO_2 ($>12 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) están localizadas al O y en la zona central del área de estudio.

En general, los valores anómalos de flujo difuso de CO_2 se encuentran en buena correlación con las características geológicas y estructurales de la zona de estudio, observándose una buena concordancia en la dirección NO-SE que se corresponde con la dirección predominante de la tectónica local.

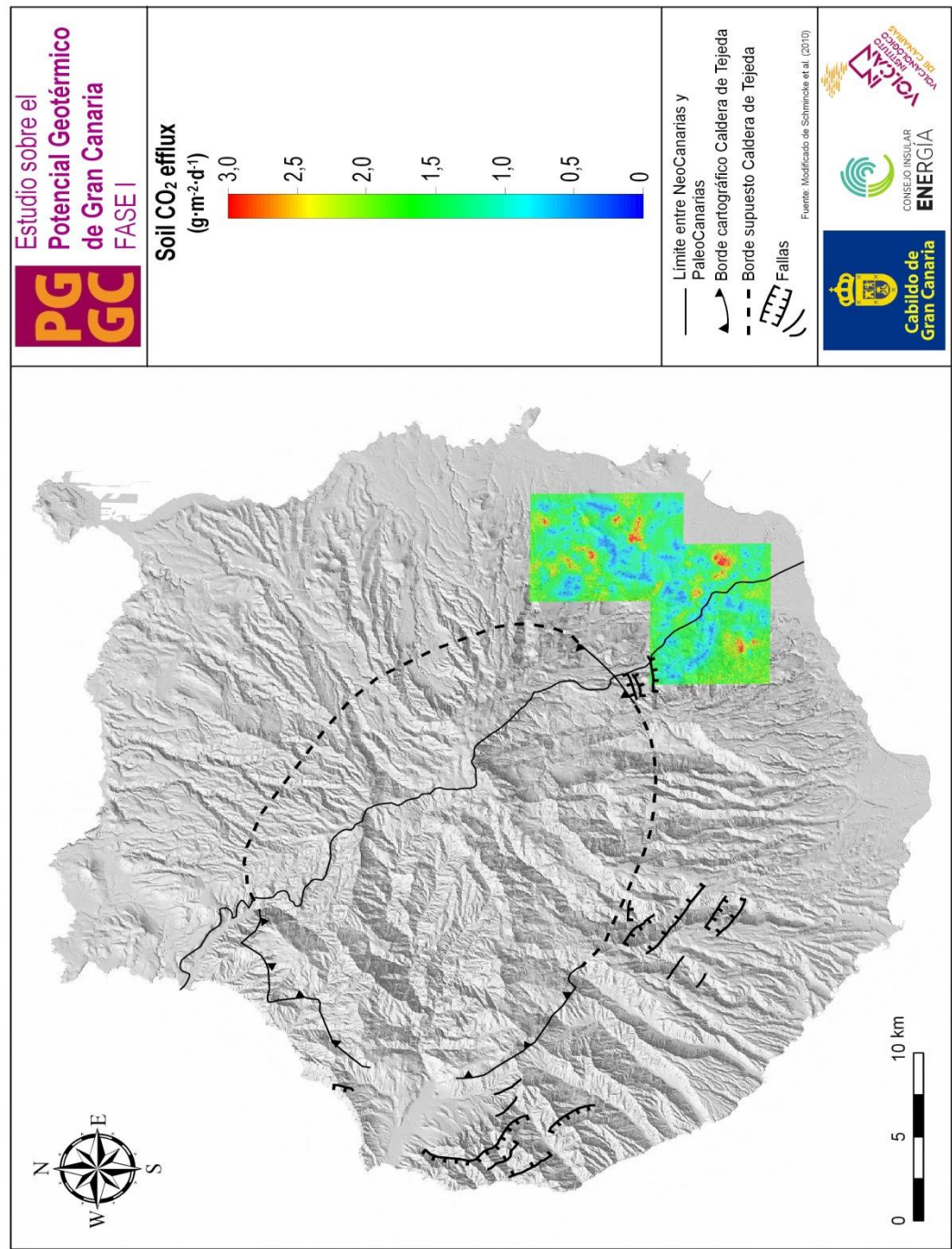


Figura 4.2A. Mapa de distribución espacial de los valores de flujo difuso de CO₂ (g m⁻² d⁻¹) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

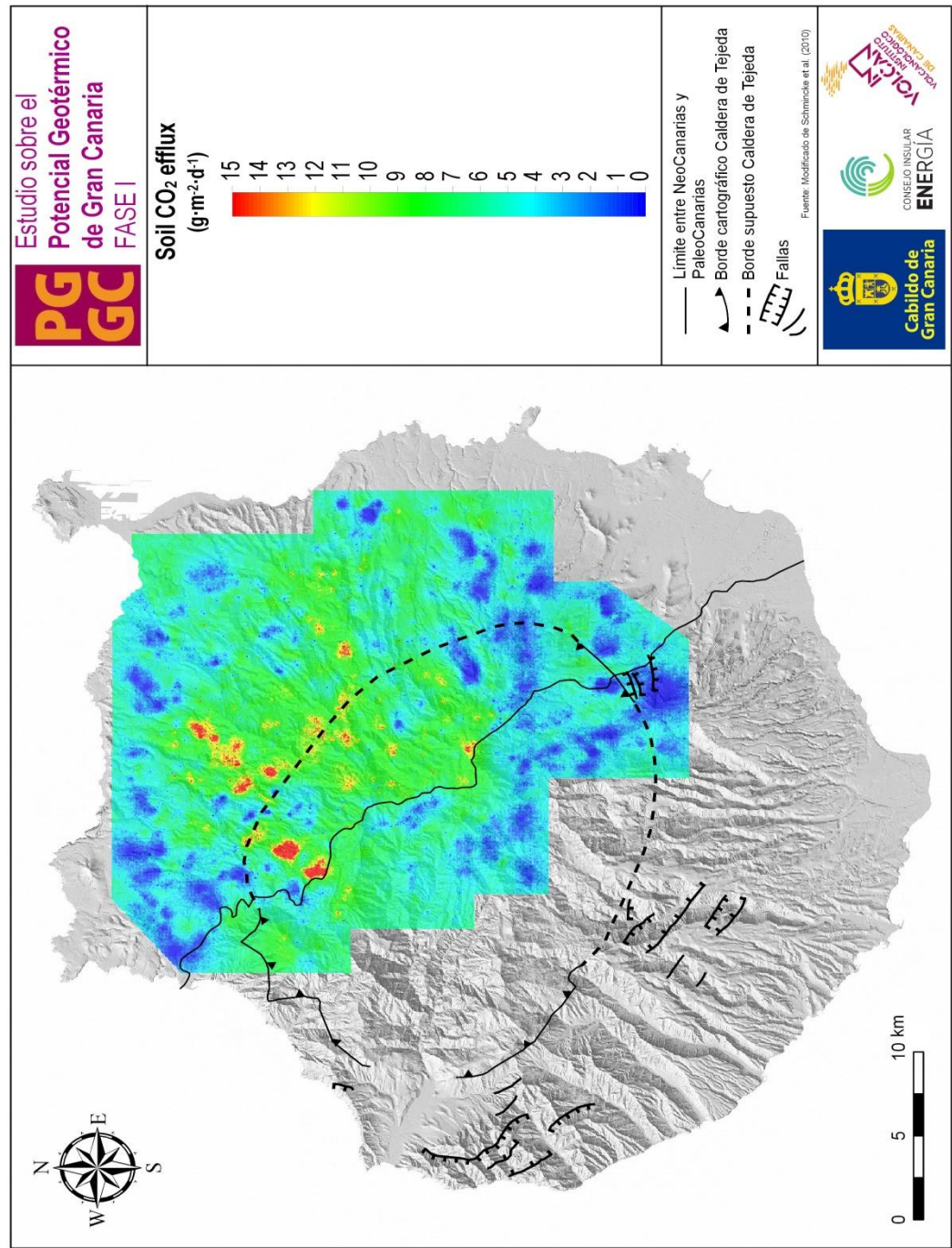


Figura 4.2B. Mapa de distribución espacial de los valores de flujo difuso de CO₂ (g m⁻² d⁻¹) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

Los bajos valores de flujo difuso de CO₂ medidos en la isla de Gran Canaria sugieren que el mecanismo de transporte de los gases en esta área es fundamentalmente difusivo, en detrimento del transporte advectivo, donde la masa gaseosa se mueve desde zonas de alta presión a zonas de presión más baja y que se encuentra claramente vinculado con fenómenos térmicos.

En base al algoritmo sGs utilizado para la construcción del mapa de flujo difuso de CO₂ de la zona de estudio en la isla de Gran Canaria, se ha estimado la emisión de CO₂ a la atmósfera para ambas áreas de estudio (102 km² y 603 km², respectivamente para las campañas de 2012 y 2017) en $144 \pm 3 \text{ t d}^{-1}$ y $3509 \pm 57 \text{ t d}^{-1}$. El valor normalizado de la emisión de CO₂ por unidad de área es de $1,4 \text{ t km}^{-2} \text{ d}^{-1}$ y $5,8 \text{ t km}^{-2} \text{ d}^{-1}$, respectivamente para cada año. Estos valores de emisión difusa de CO₂ por unidad de área estimados para la zona de estudio en la isla de Gran Canaria representa un valor relativamente alto comparado con otros estudios realizados en sistemas volcánicos canarios que no presentan manifestaciones obvias en superficie ligadas a posibles sistemas magmático-hidrotermales: Cumbre Vieja en La Palma ($3,6 \text{ t km}^{-2} \text{ d}^{-1}$), El Hierro ($4,1 \text{ t km}^{-2} \text{ d}^{-1}$), Dorsal NO de Tenerife ($4,1 \text{ t km}^{-2} \text{ d}^{-1}$) y Dorsal NE de Tenerife ($6,5 \text{ t km}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Los sistemas volcánicos anteriores son más recientes y se encuentran en una etapa geológica más activa que el sistema volcánico de Gran Canaria.

Por otra parte, los valores de temperatura del suelo medidos a 11 y 40 cm de profundidad oscilaron entre 10 y 50°C para ambas profundidades y ambas campañas, con un valor medio de 32°C para la zona estudiada en 2012 y de 25°C para la zona estudiada en 2017. En la Figuras 4.3A se puede observar que existe modulación de la temperatura del suelo por la temperatura ambiente en ambas zonas de estudio de la isla de Gran Canaria. Esto es, existe una correlación positiva directa entre ellas, ya que cuánto más elevada es la temperatura ambiente, mayor es la temperatura del suelo.

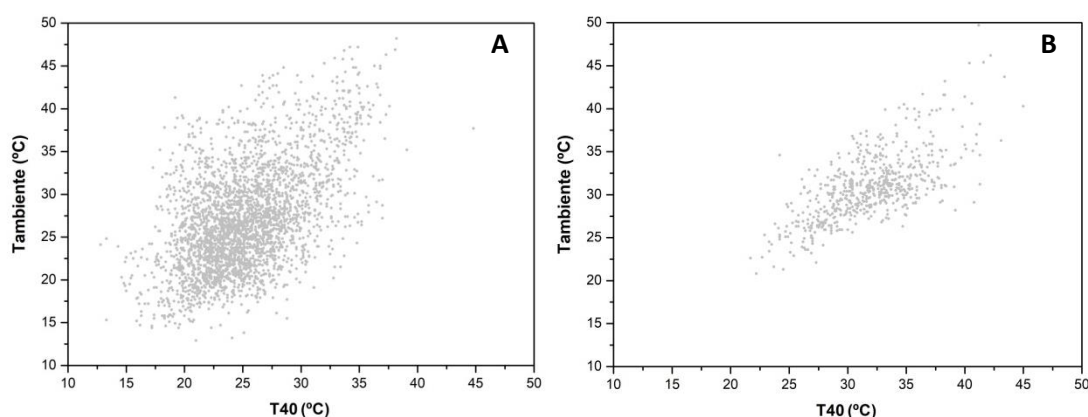


Figura 4.3. Representación gráfica de los valores de temperatura del suelo a 40 cm de profundidad vs. los valores de temperatura ambiente medidos durante la campaña realizada en 2012 (**A**) y 2017 (**B**) en la isla de Gran Canaria.

4.2. ACTIVIDAD DEL GAS RADÓN EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

Los valores de la actividad del ^{222}Rn medidos en la zona de estudio variaron entre valores no detectados por el instrumento (L.D. $\approx 60 \text{ Bq m}^{-3}$) hasta 213 kBq m^{-3} y $58,4 \text{ kBq m}^{-3}$, siendo el valor promedio de $3,1 \text{ kBq m}^{-3}$ y $9,0 \text{ kBq m}^{-3}$, respectivamente para las campañas de 2012 y 2017. Mediante el tratamiento estadístico-gráfico de los datos, se observan tres poblaciones geoquímicas: fondo, pico e intermedia, según se muestra en las Figuras 4.4A y 4.4B. La población de fondo o población I está representada por el 26,3% y el 15,5% de los datos y tiene un valor promedio de $0,2 \text{ kBq m}^{-3}$ y $2,3 \text{ kBq m}^{-3}$, para las campañas de 2012 y 2017 respectivamente. La población III o pico representa el 4,2% y el 0,2% de los datos y tiene un valor promedio de $17,9 \text{ kBq m}^{-3}$ y $54,7 \text{ kBq m}^{-3}$; y la población intermedia, formada por valores de mezcla entre las dos poblaciones anteriores, está representada por un 69,5% y un 84,3% de los datos con un valor promedio de $1,6 \text{ kBq m}^{-3}$ y $8,5 \text{ kBq m}^{-3}$. Las Tablas 4.3A y 4.3B muestran un resumen de los valores obtenidos para cada población.

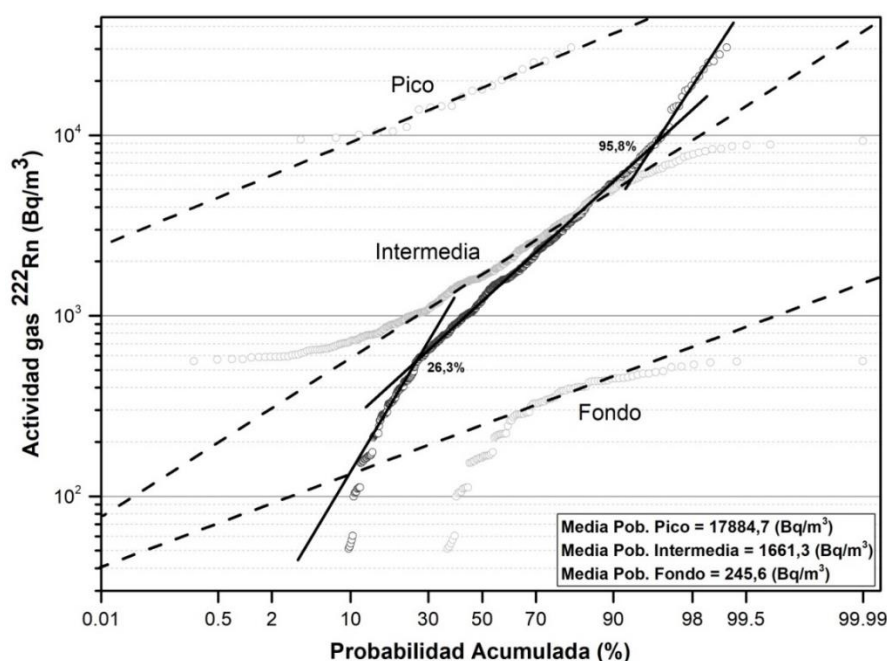


Figura 4.4A. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de actividad de gas ^{222}Rn (Bq m^{-3}) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

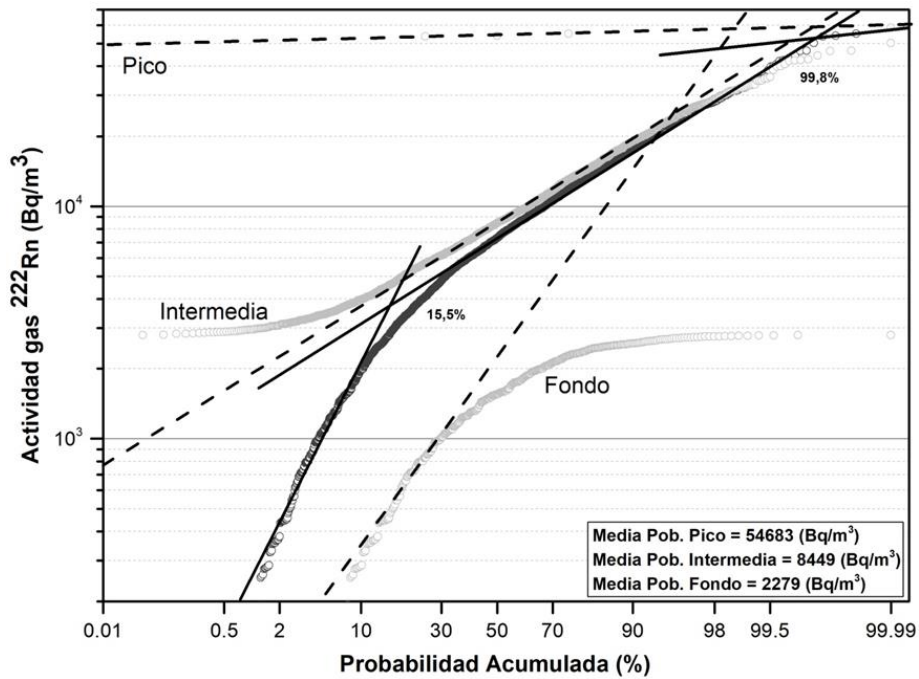


Figura 4.4B. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de actividad de gas ^{222}Rn (Bq m^{-3}) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

Tabla 4.3A. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de actividad de gas radón (^{222}Rn) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

	$\bar{X}$ (kBq m^{-3})	$\bar{X} + \sigma$ (kBq m^{-3})	$\bar{X} - \sigma$ (kBq m^{-3})	%	Nº Puntos
Población I (Fondo)	0,2	0,4	0,1	26,3	155
Población II (Intermedia)	1,6	3,9	0,7	69,5	409
Población III (Pico)	17,9	31,1	10,6	4,2	26
TOTAL				100,0	590

Tabla 4.4B. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de actividad de gas radón (^{222}Rn) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

	$\bar{X}$ (kBq m^{-3})	$\bar{X} + \sigma$ (kBq m^{-3})	$\bar{X} - \sigma$ (kBq m^{-3})	%	Nº Puntos
Población I (Fondo)	2,3	9,8	0,5	15,5	445
Población II (Intermedia)	8,5	16,3	4,4	84,3	2422
Población III (Pico)	54,7	55,7	52,7	0,2	4
TOTAL				100,0	2871

Los diagramas de probabilidad acumulada muestran dos posibles orígenes para la contribución del ^{222}Rn . La población de fondo hace referencia a la radioactividad alfa natural producida por los suelos de la zona de estudio. Los valores medidos son superiores a los obtenidos en otras islas del archipiélago canario como en El Hierro (602 Bq m^{-3} , Padilla et al., 2013) o en la Dorsal NS de Tenerife (666 Bq m^{-3} , Rodríguez et al., 2015a) y similares a los valores obtenidos en la Caldera de Las Cañadas en Tenerife ($1,8 \text{ kBq m}^{-3}$, Hernández et al., 2004a). La presencia de la población pico indicaría una ligera contribución más profunda que pudiera estar relacionada con estructuras de permeabilidad vertical que favorecen el ascenso de fluidos de origen profundo.

El mapa de distribución espacial de la actividad del ^{222}Rn para la campaña realizada en el dominio minero de Atidama durante el año 2012 (Fig. 4.5A) muestra los valores más elevados en el S de la zona de estudio ($> 9 \text{ kBq m}^{-3}$). Esta anomalía coincide con la localización del sondeo 1 (S-1) realizado por el IGME durante los años 80 en la parte de NeoCanarias. Por su parte, el mapa de distribución espacial de la actividad del ^{222}Rn para la campaña realizada en el año 2017 (Fig. 4.5B) muestra los valores más elevados en el norte de la zona de estudio ($> 20 \text{ kBq m}^{-3}$) y en el centro de la isla ($> 16 \text{ kBq m}^{-3}$). Las anomalías detectadas en ambas campañas no muestran relación clara con la estructura volcano-tectónica de la isla.

Respecto a la relación $^{222}\text{Rn}/^{220}\text{Rn}$, los valores están comprendidos entre 0 y 28, con un valor promedio de 1 para la campaña de 2012. Para la campaña de 2017, los valores de esta relación oscilan entre 0 y 213, con un valor promedio de 2. La mayor parte de las relaciones $^{222}\text{Rn}/^{220}\text{Rn}$ medidas fueron bajas, lo que indica que el gas se produce principalmente en zonas someras de la corteza. El mapa de distribución espacial de la relación $^{222}\text{Rn}/^{220}\text{Rn}$ de la zona estudiada en 2012 (Fig. 4.6A) muestra una ligera anomalía al S del área de estudio. Por el contrario, en el mapa de distribución espacial de la relación $^{222}\text{Rn}/^{220}\text{Rn}$ para la campaña de 2017 (Fig. 4.6B) se observa que las anomalías tienen una distribución aleatoria a lo largo de la zona de estudio.

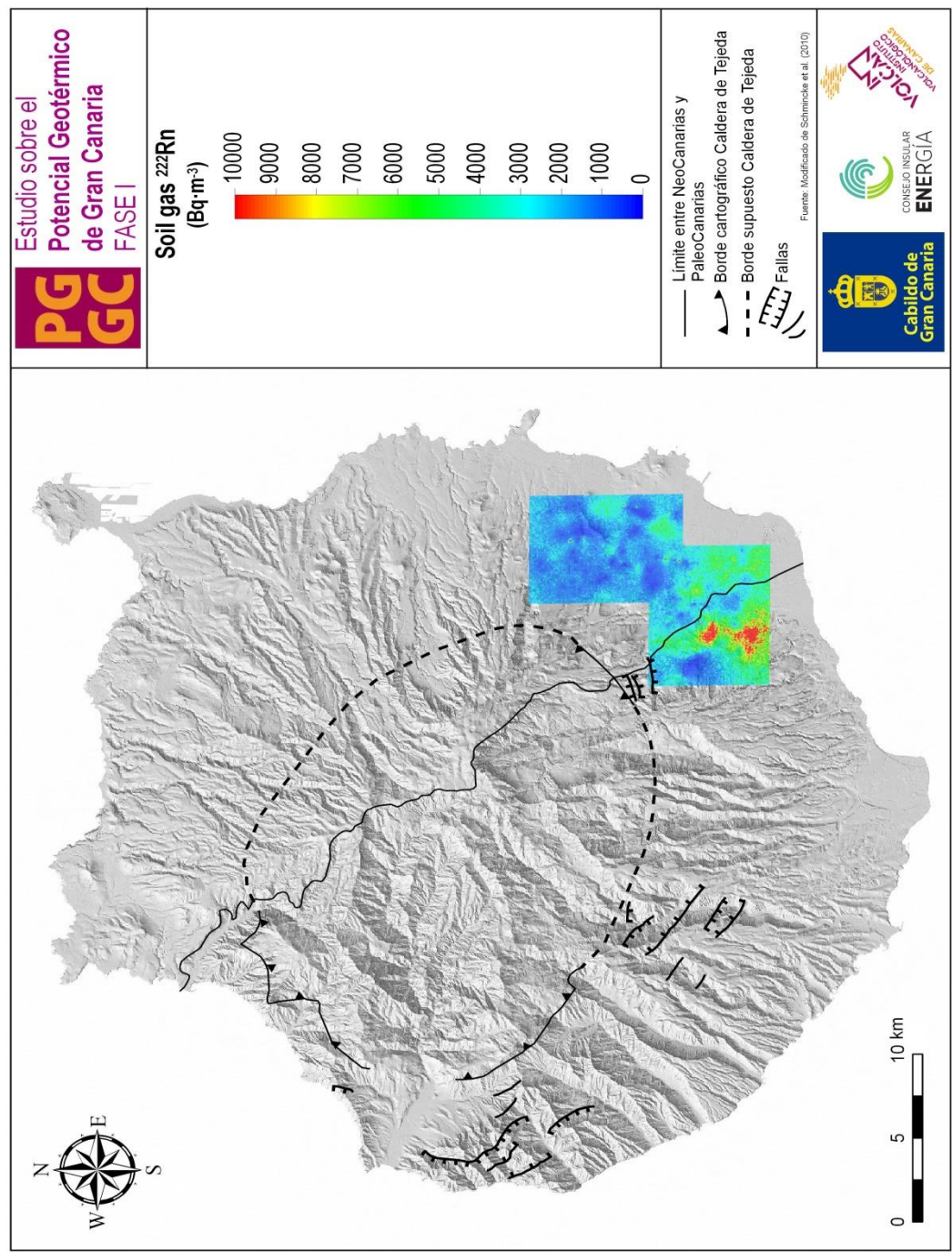


Figura 4.5A. Mapa de distribución espacial de los valores de actividad de gas ^{222}Rn ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

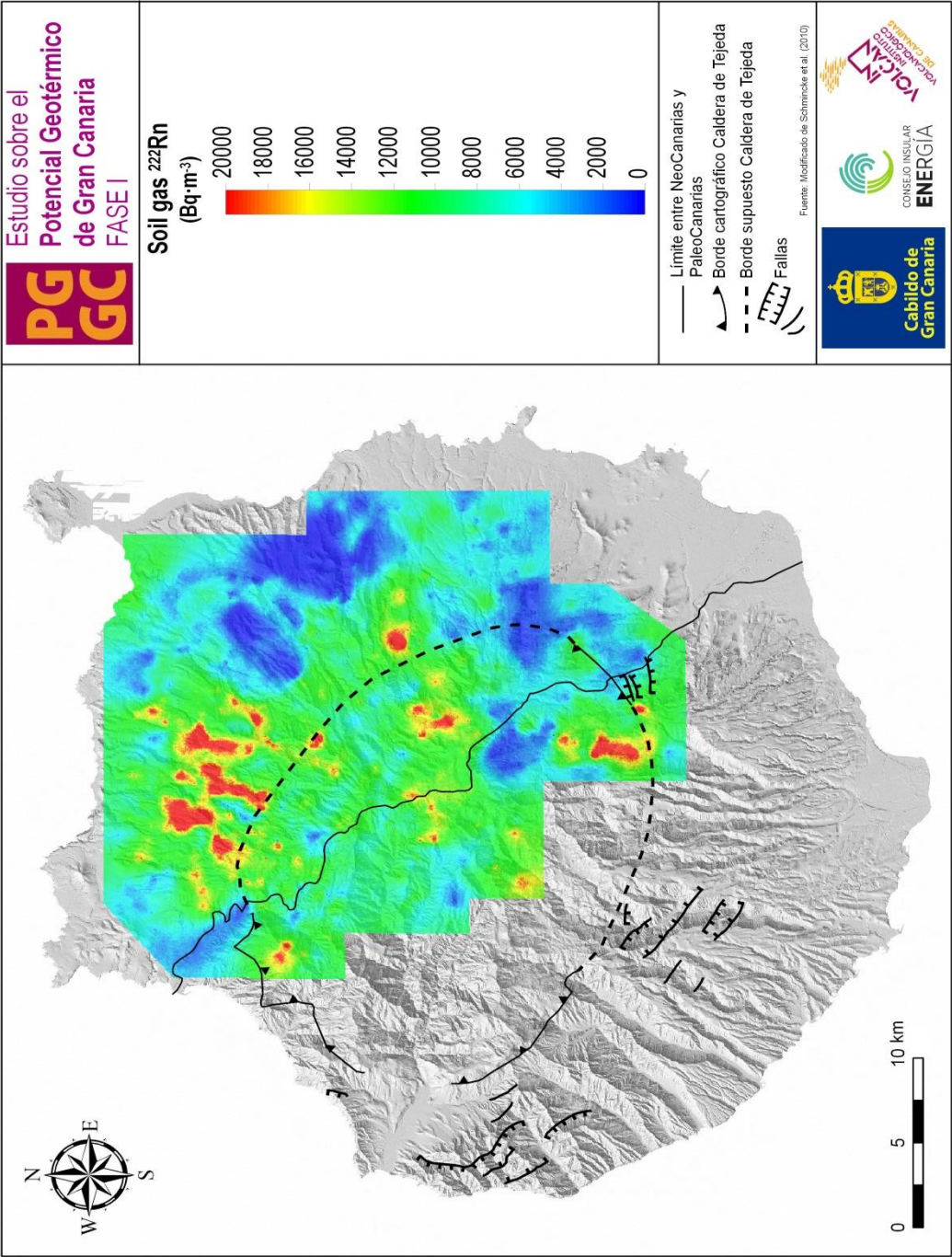


Figura 4.5B. Mapa de distribución espacial de los valores de actividad de gas ^{222}Rn ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

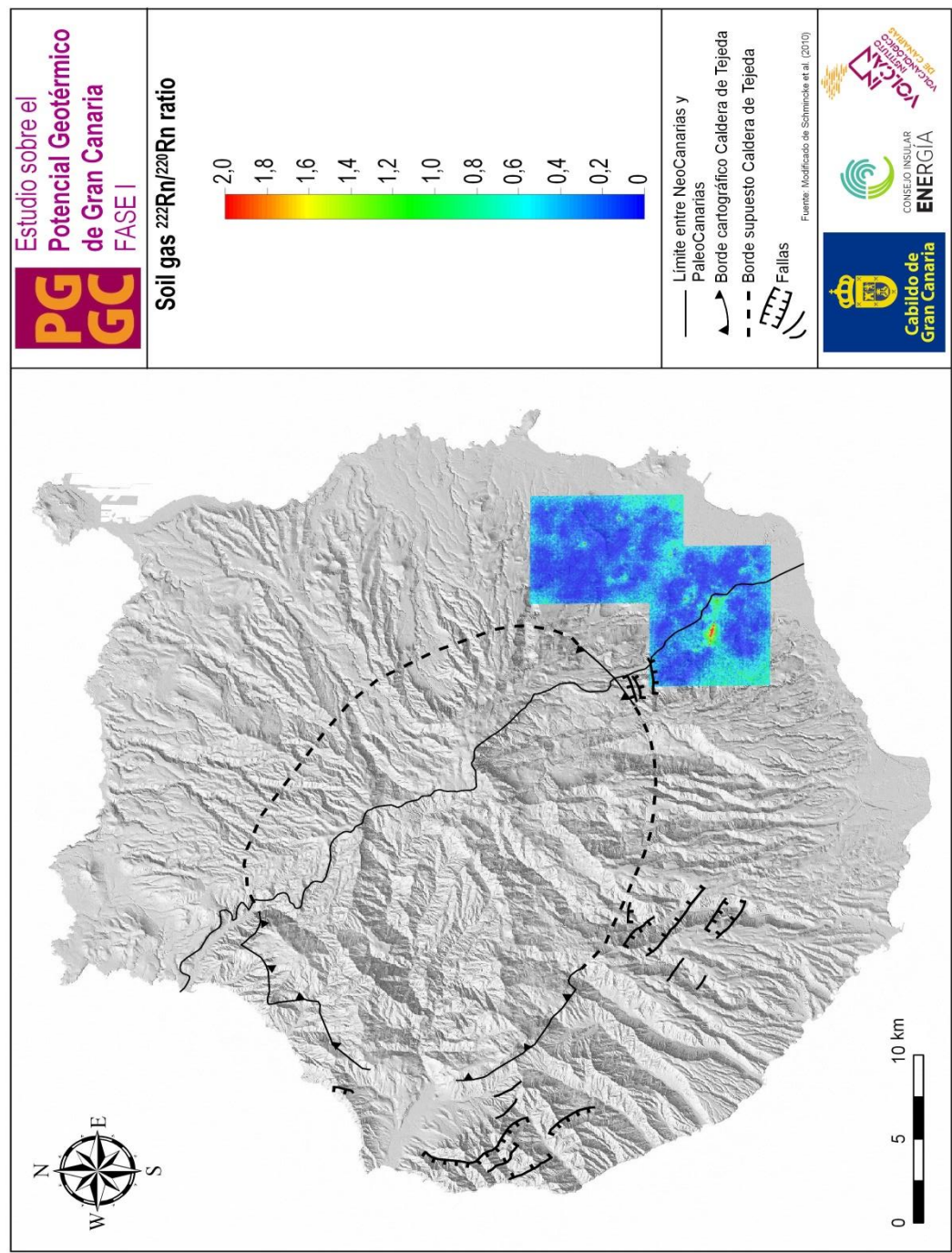


Figura 4.6A. Mapa de distribución espacial de la relación $^{222}\text{Rn}/^{220}\text{Rn}$ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

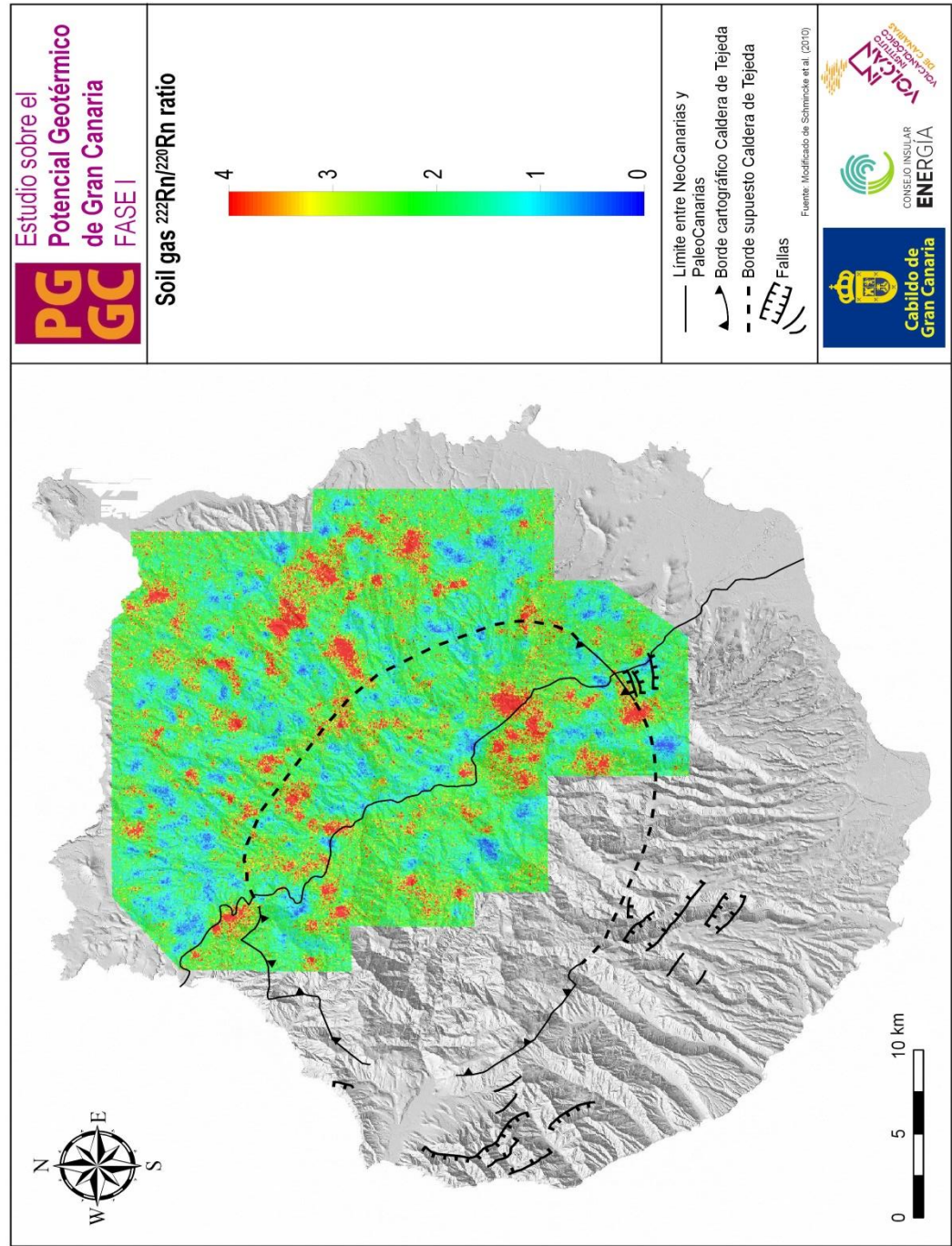


Figura 4.6B. Mapa de distribución espacial de la relación $^{222}\text{Rn}/^{220}\text{Rn}$ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.3. CONCENTRACIÓN DE H₂S Y VAPOR DE MERCURIO (Hg⁰) EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

Durante la campaña realizada en la zona de Atidama en el año 2012, los valores de concentración de H₂S oscilaron entre 0,001 ppm (L.D. del equipo) y 1,2 ppm, una vez hecha la corrección en función del volumen absorbido por el equipo y el factor de bombeo, como se explicó en el apartado de metodología. En la campaña de 2017, solamente 48 puntos mostraron valores de concentración de H₂S por encima del L.D. detección del equipo (0,001 ppm), de los cuales el máximo fue 0,3 ppm. Teniendo en cuenta los valores obtenidos para la concentración de H₂S en la atmósfera del suelo de la isla de Gran Canaria, no se ha elaborado el mapa de distribución espacial debido al bajo número de puntos de observación con valores significativos.

De los 600 puntos de medidas realizados en la campaña de Atidama, solamente 4 de ellos presentan valores de vapor de mercurio (Hg⁰) por encima del L.D. del equipo (0,003 mg m⁻³). Estos valores variaron entre 0,004 y 0,005 mg m⁻³ (123 y 161 ppb, tras aplicar la corrección en función del volumen absorbido por el equipo y el factor de bombeo). Los valores de vapor de mercurio (Hg⁰) medidos en la atmósfera del suelo durante la campaña realizada en el año 2017 oscilaron entre los no detectados (0,003 mg/m³) y 0,1 mg m⁻³ (2,2 ppb tras aplicar la corrección). De los 2977 puntos muestreados, sólo se midieron valores por encima del L.D. en 90 de ellos. En este caso, tampoco se ha realizado el mapa de distribución espacial debido al bajo número de puntos con valores significativos.

4.4. CONCENTRACIÓN DE CO₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

Los valores de concentración de CO₂ medidos en la atmósfera del suelo en la zona de Atidama varían entre 0,04 y 3,39%, con un valor promedio de 0,09%. El tratamiento estadístico de los datos muestra la existencia de dos distribuciones log-normales solapadas (normal I y normal II) y, por lo tanto, la existencia de tres poblaciones geoquímicas: fondo, pico e intermedia (Fig. 4.7A). La población de fondo o población I está representada por el 56,6% de los datos y tiene un valor promedio de 459,4 ppm. La población III o pico representa el 13,8% de los datos y tiene un valor promedio de 1352,5 ppm; y la población intermedia formada por valores de mezcla entre las dos poblaciones anteriores, está representada por un 29,6% de los datos y tiene un valor promedio de 650,5 ppm. La Tabla 4.4 muestra un resumen de los valores obtenidos para cada población.

Tabla 4.4. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de concentración de CO₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

	$\bar{X}$ (ppm)	$\bar{X} + \sigma$ (ppm)	$\bar{X} - \sigma$ (ppm)	%	Nº Puntos
Población I (Fondo)	459,4	507,2	421,9	56,6	299
Población II (Intermedia)	650,5	820,8	507,2	29,6	205
Población III (Pico)	1352,5	3725,1	523,9	13,8	96
TOTAL				100,0	600

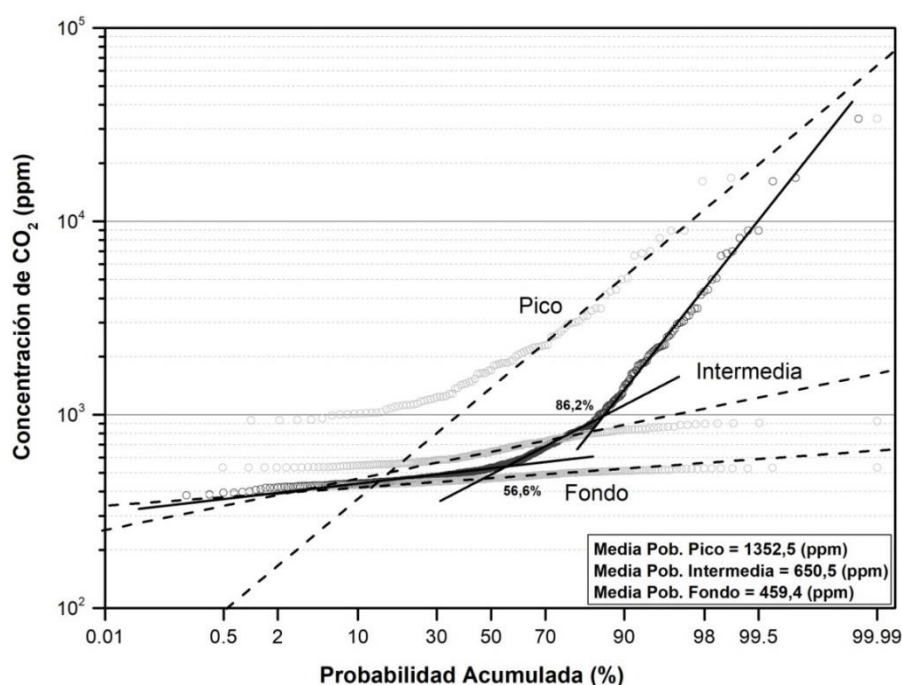


Figura 4.7A. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de CO₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

Para la campaña de 2017 los valores de concentración de CO₂ se encuentran en un rango entre 0,04 y 3,71%, con un valor promedio de 0,2%. El tratamiento estadístico de los datos muestra la existencia de una única población log-normal (Fig. 4.7B), lo que sugiere una única fuente predominante de producción para el CO₂ que presenta un valor promedio de 0,1%.

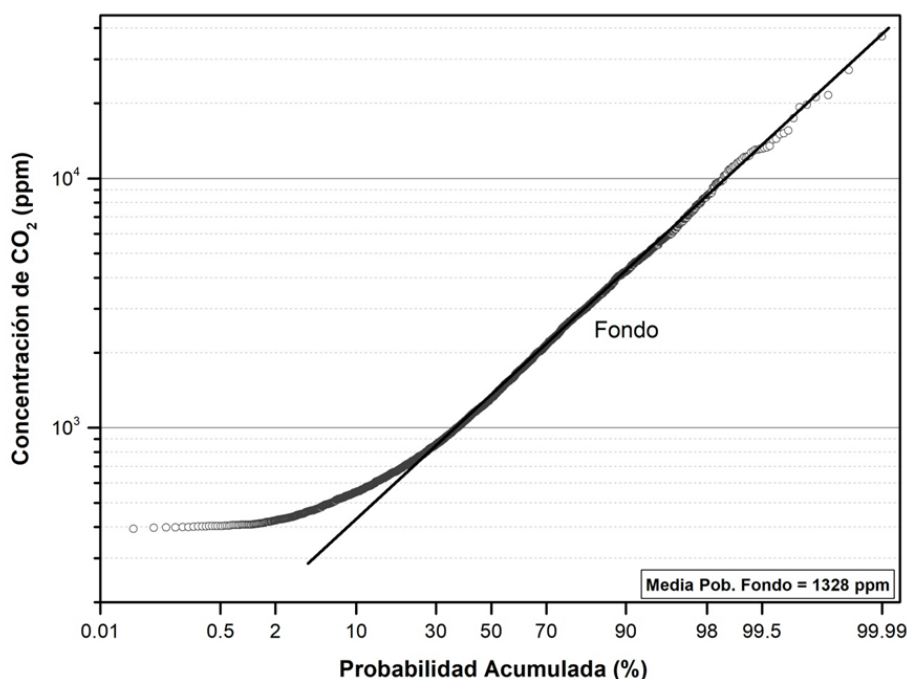


Figura 4.7B: Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de CO₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

El mapa de distribución espacial de los valores de concentración de CO₂ medidos en la zona del dominio minero de Atidama en 2012 (Fig 4.8A) muestra que las anomalías se encuentran al N y SE del área de estudio (PaleoCanarias). Estas anomalías también aparecen en el mapa de distribución espacial de flujo difuso de CO₂.

En la Figura 4.8B se muestra el mapa de distribución espacial de los valores de concentración de CO₂ medidos en la atmósfera del suelo durante la campaña de 2017. Las anomalías se encuentran en el norte y en la zona central del área de estudio, coincidiendo con las regiones de mayor vegetación dentro de la isla y la estructura interna de la Caldera de Tejeda. Estas anomalías también aparecen en los mapas de distribución espacial de flujo difuso de CO₂ y de actividad de ²²²Rn.

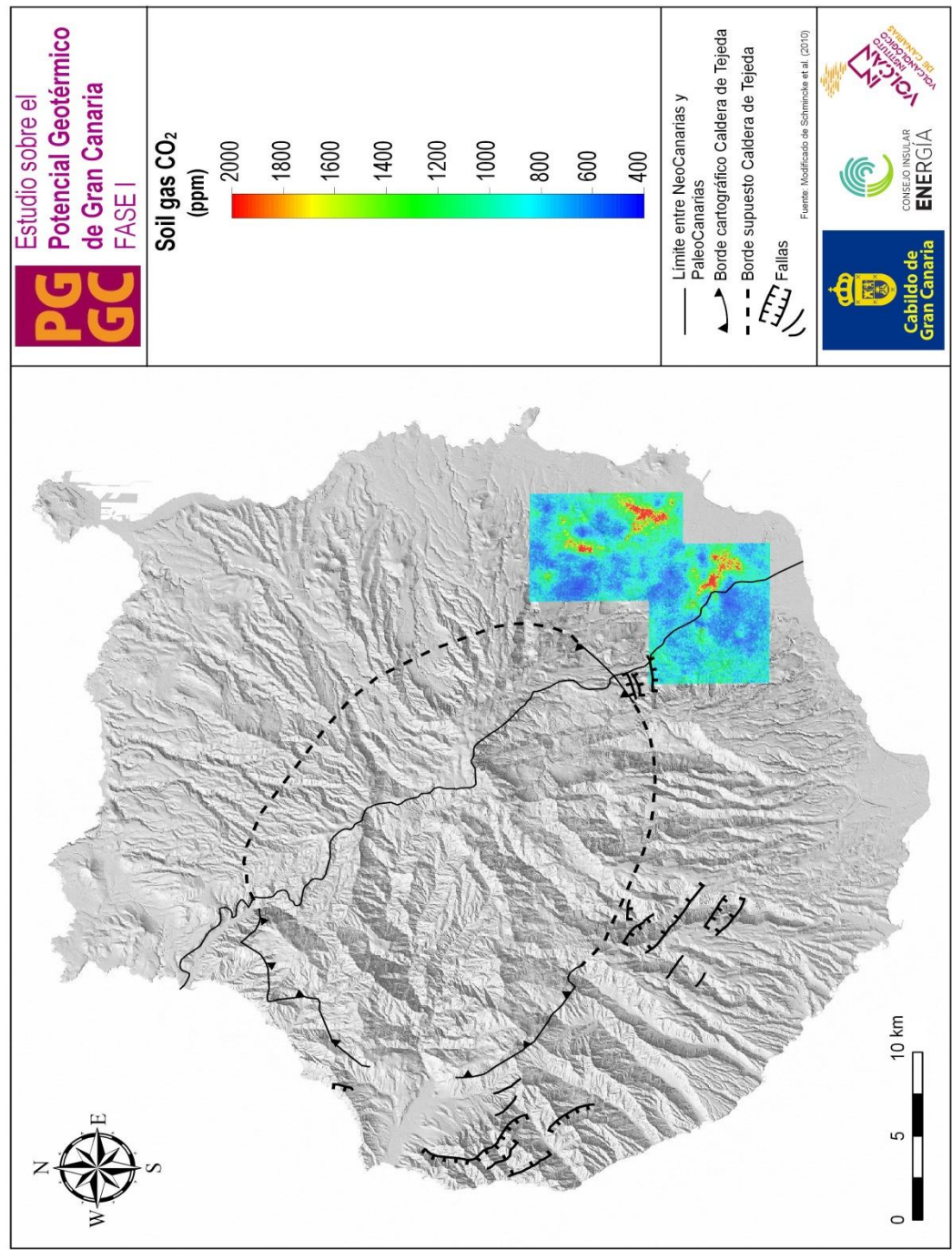


Figura 4.8A. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de CO₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

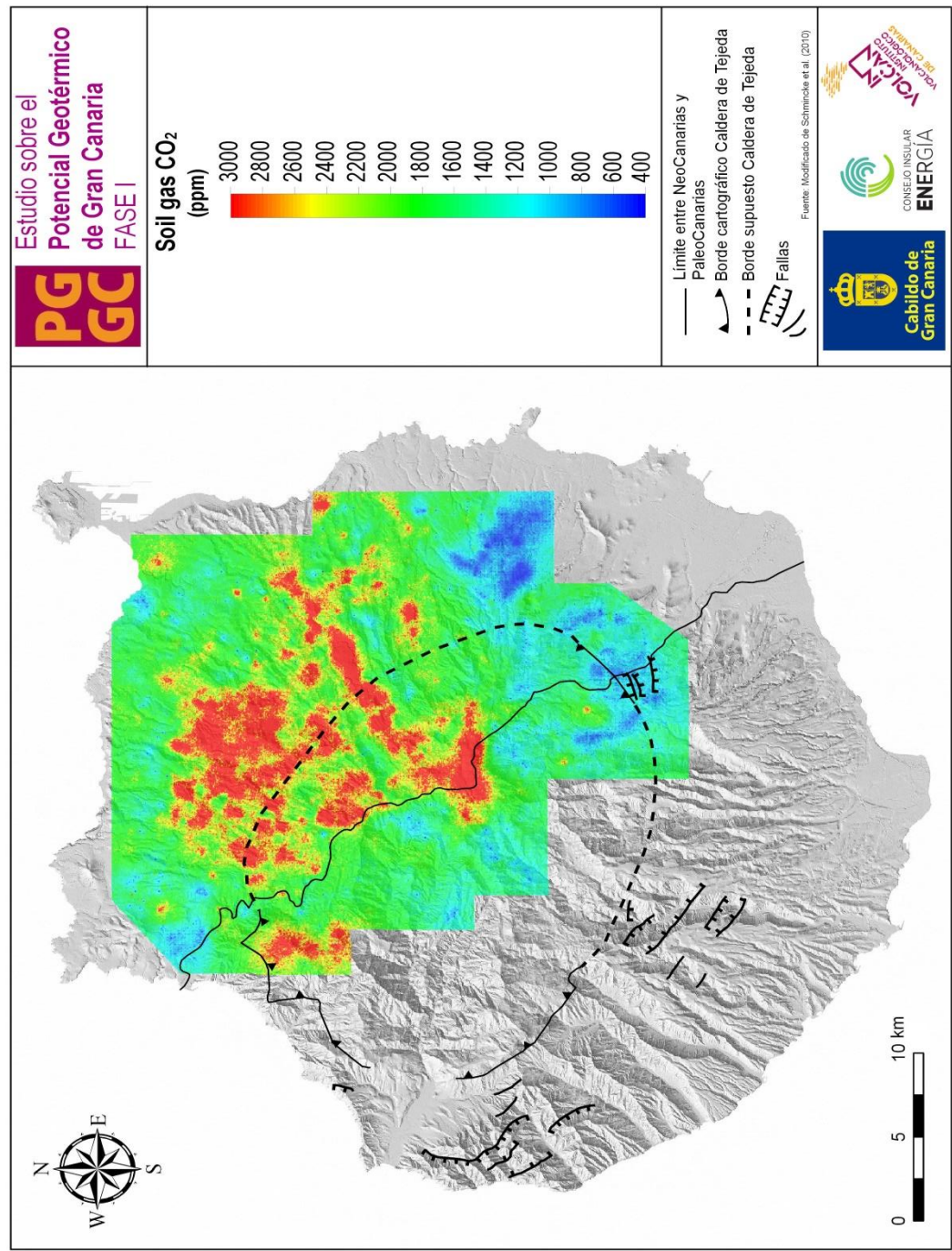


Figura 4.8B. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de CO₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.4.1. RELACIÓN CO_2/Ar EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

La relación molar entre un gas cuyo principal origen es endógeno, como el CO_2 , y un gas típicamente atmosférico como el Ar, suele usarse para detectar migración de gases profundos a través de zonas de permeabilidad. En el aire, esta relación es de 0,04.

Por tanto, con el objetivo de evaluar la migración de gases profundos, se calculó el valor de esta relación para cada uno de los puntos muestreados en cada una de las campañas. Así, se obtuvieron valores que oscilaron entre 0,04 y 3,72 con un valor promedio de 0,10 para la campaña de 2012 y entre 0,02 y 4,49 con un valor promedio de 0,22 para la campaña de 2017. Los valores promedio obtenidos en ambos casos indican un enriquecimiento de CO_2 en las muestras tomadas en la zona de estudio, siendo más notable en el año 2017. Este enriquecimiento puede tener un origen biogénico o volcánico, cuestión que se discutirá en el apartado 4.5.

Los mapas de distribución espacial de la relación CO_2/Ar para ambas campañas (Fig. 4.9A y 4.9B) muestran que la mayor parte de las zonas de estudio presentan valores por encima de la relación CO_2/Ar en el aire. En el área estudiada en 2012 las anomalías (valores $> 0,18$) se localizan al N y SE de la zona de estudio, mientras que en la zona estudiada durante la campaña de 2017 las anomalías (valores $> 0,30$) se encuentran en el norte y en la zona central del área de estudio. Como era de esperar, en ambos casos estas anomalías tienen buena correlación con las zonas de mayor concentración de CO_2 observadas en el mapa de distribución espacial, coincidiendo además con las estructuras volcano-tectónicas de la isla, lo que podría indicar un origen profundo de dicho gas.

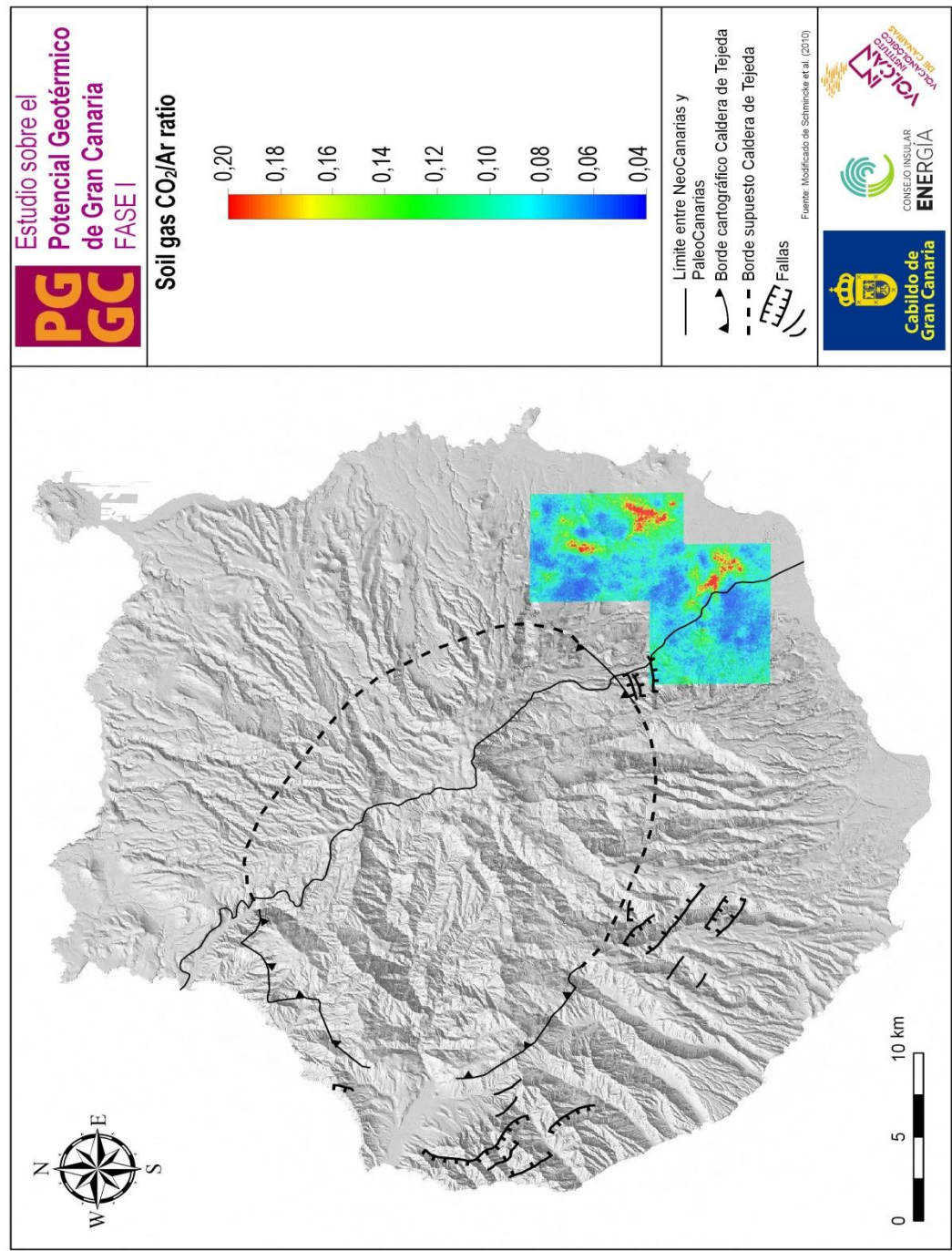


Figura 4.9A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO₂/Ar medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

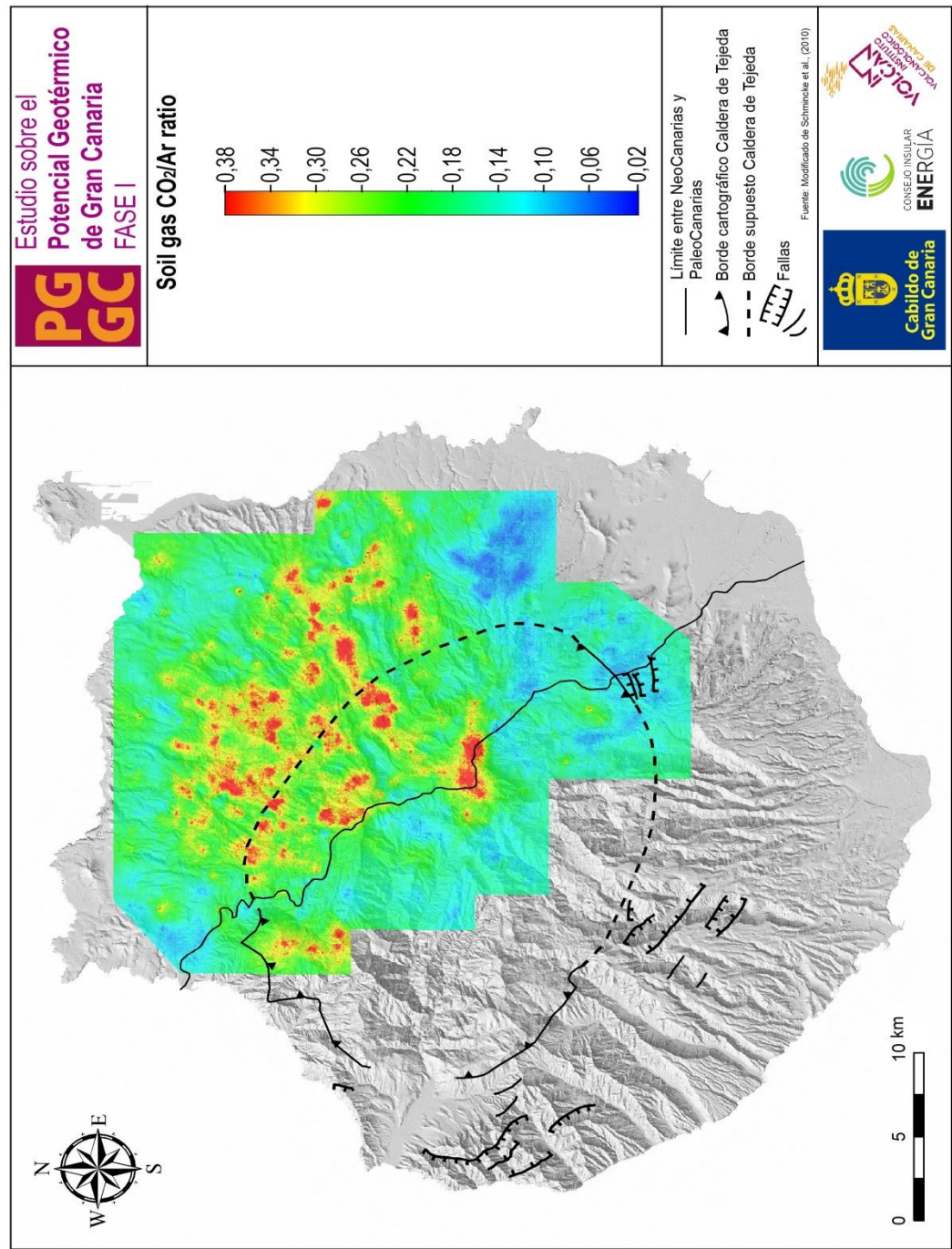


Figura 4.9B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO₂/Ar medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.4.2. RELACIÓN CO_2/O_2 EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

La relación CO_2/O_2 medida en la atmósfera del suelo puede ser un buen indicador de la contaminación atmosférica que afecta a los gases del sistema hidrotermal. En el aire atmosférico, el valor de esta relación es de 0,0018.

Los valores obtenidos en el presente estudio variaron entre 0,0019 y 0,17 con un valor promedio de 0,005 para la campaña de 2012 y entre 0,0019 y 0,22 con un valor medio de 0,01 para la campaña de 2017. Los valores promedio obtenidos en ambas campañas sugieren un enriquecimiento en CO_2 con respecto al aire en la zona de estudio, siendo dicho enriquecimiento más notable en la zona estudiada durante la campaña realizada en el año 2017 como ocurría también con la relación molar CO_2/Ar . Como se comentó para la relación molar CO_2/Ar , el enriquecimiento en CO_2 puede tener un origen biogénico o volcánico (ver apartado 4.5).

Los mapas de distribución espacial de los valores de la relación CO_2/O_2 (Fig. 4.10A y Fig. 4.10B) muestran que las anomalías tienen correlación positiva con la distribución espacial de los valores de concentración de CO_2 , con la relación CO_2/Ar y con las estructuras volcano-tectónicas, lo que de nuevo confirma un posible origen profundo del CO_2 .

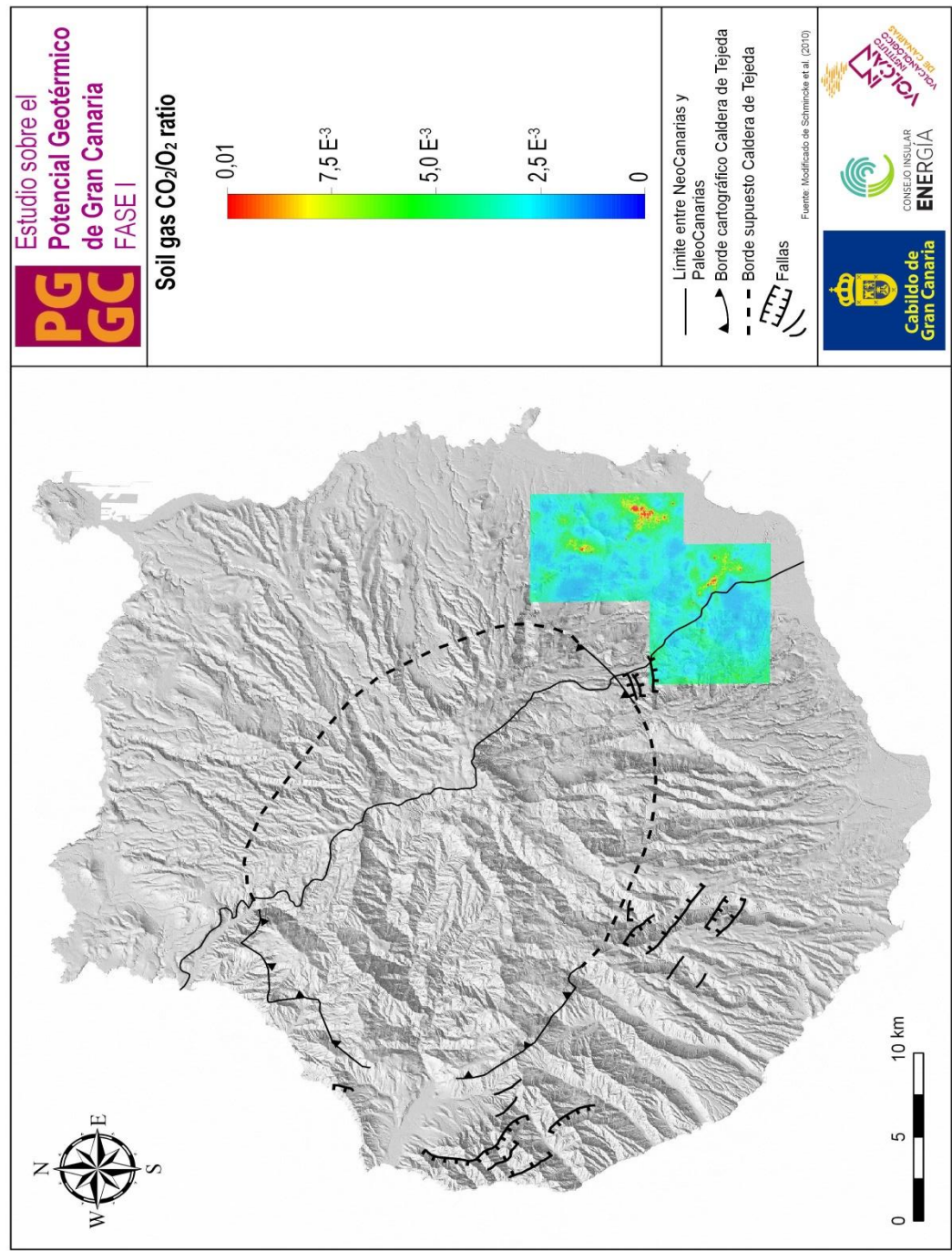


Figura 4.10A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO₂/O₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

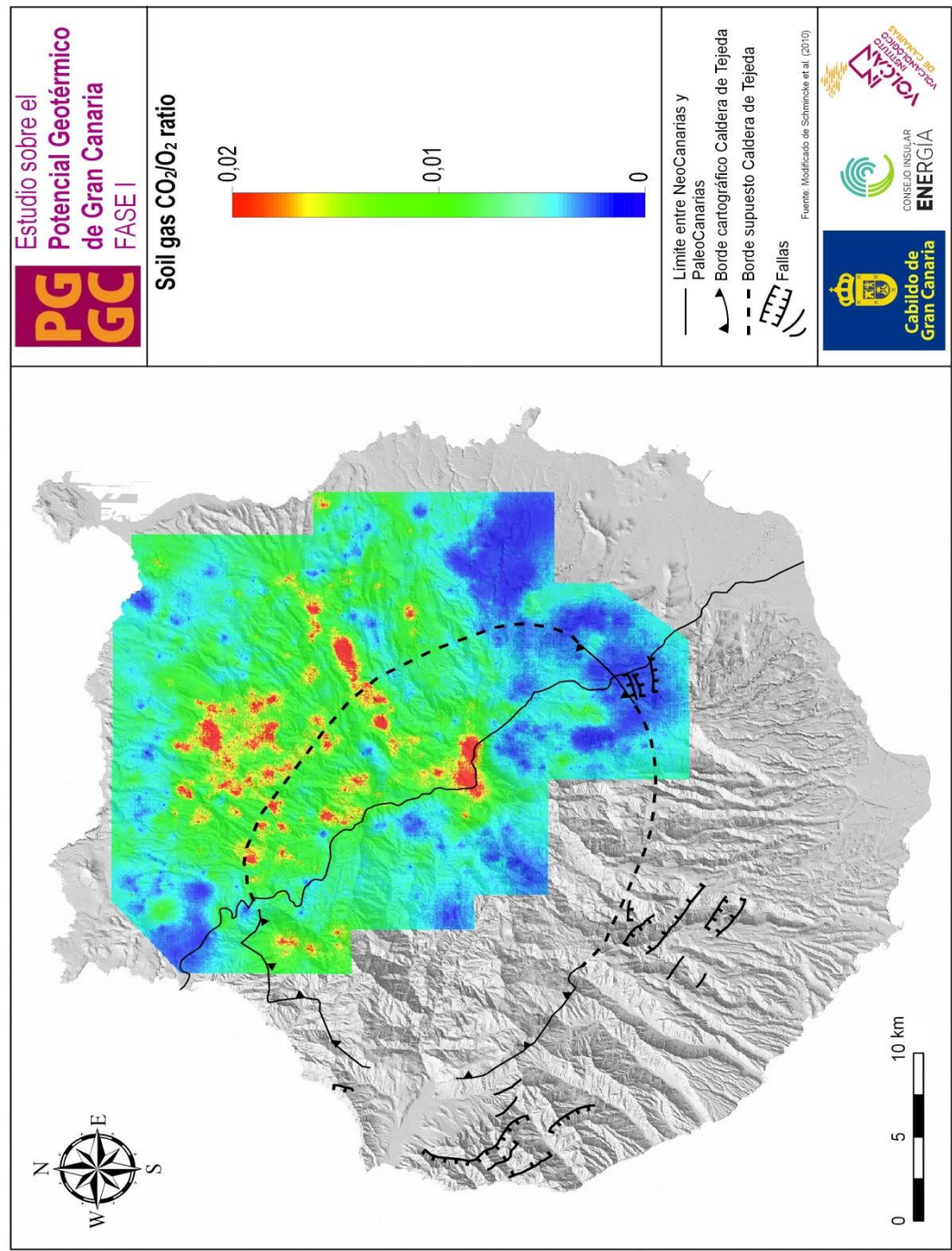


Figura 4.10B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO_2/O_2 medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.4.3. RELACIÓN CO_2/Ne EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

La relación CO_2/Ne medida en la atmósfera del suelo también puede ser un buen indicador de la contaminación atmosférica de los gases del sistema hidrotermal. En el aire el valor de esta relación es de 22,22.

Los valores obtenidos en el presente estudio oscilaron entre 21,52 y 1771,65 con un valor promedio de 51,04 para la campaña de 2012 y entre 16,57 y 2071,17 con un valor medio de 112,18 para la de 2017. Nuevamente, los valores medios indican un enriquecimiento de CO_2 con respecto al aire en las zonas de estudio, siendo más notable en la campaña de 2017.

Los mapas de distribución espacial de los valores de la relación CO_2/Ne de las zonas estudiadas en 2012 (Fig. 4.11A) y en 2017 (Fig. 4.11B) muestran los mismos resultados que para las relaciones molares anteriormente estudiadas. Las anomalías coinciden con la distribución espacial de los valores de concentración de CO_2 y de las relaciones CO_2/Ar y CO_2/O_2 , concordando a su vez con las estructuras volcano-tectónicas principales de la zona de estudio.

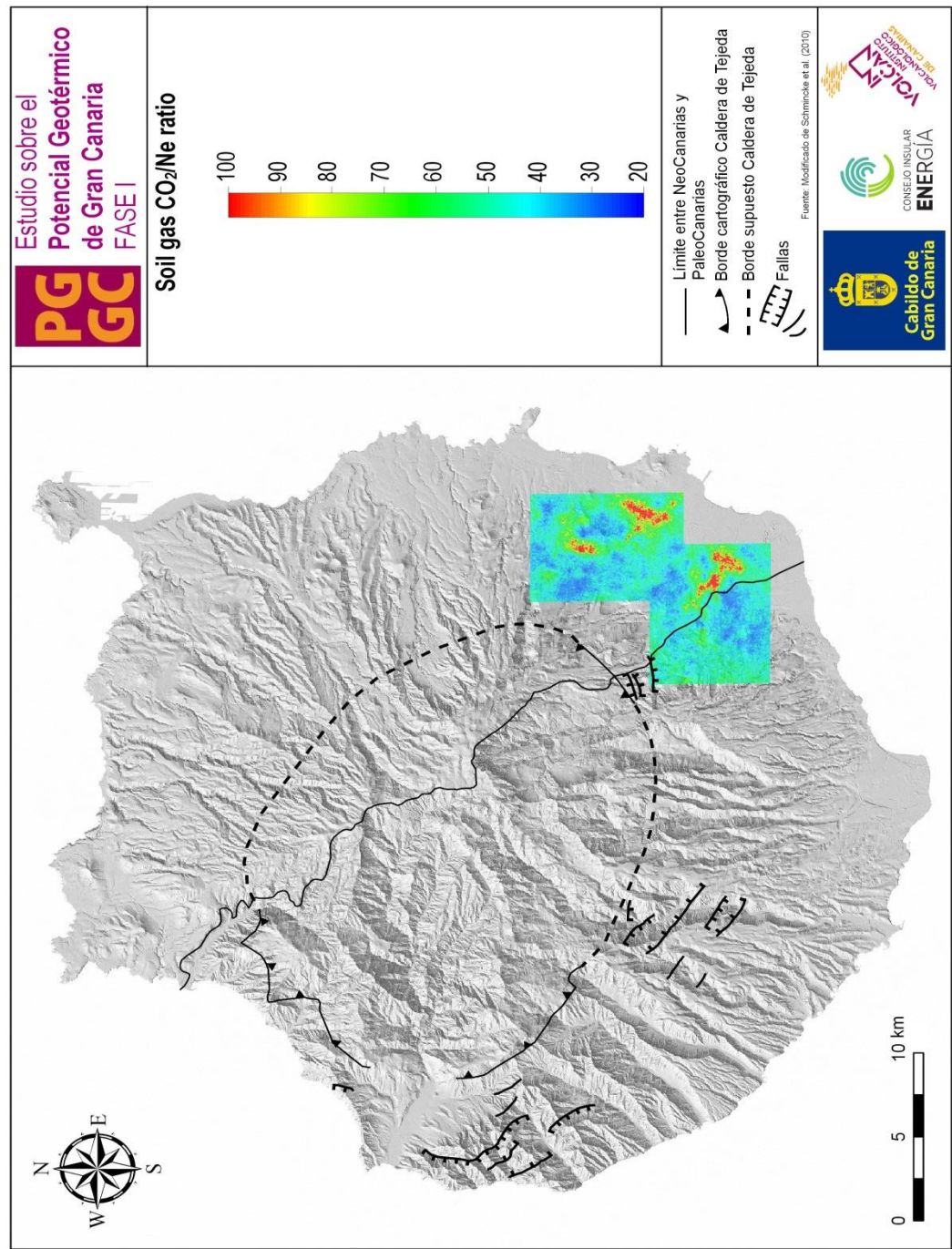


Figura 4.11A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO₂/Ne medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

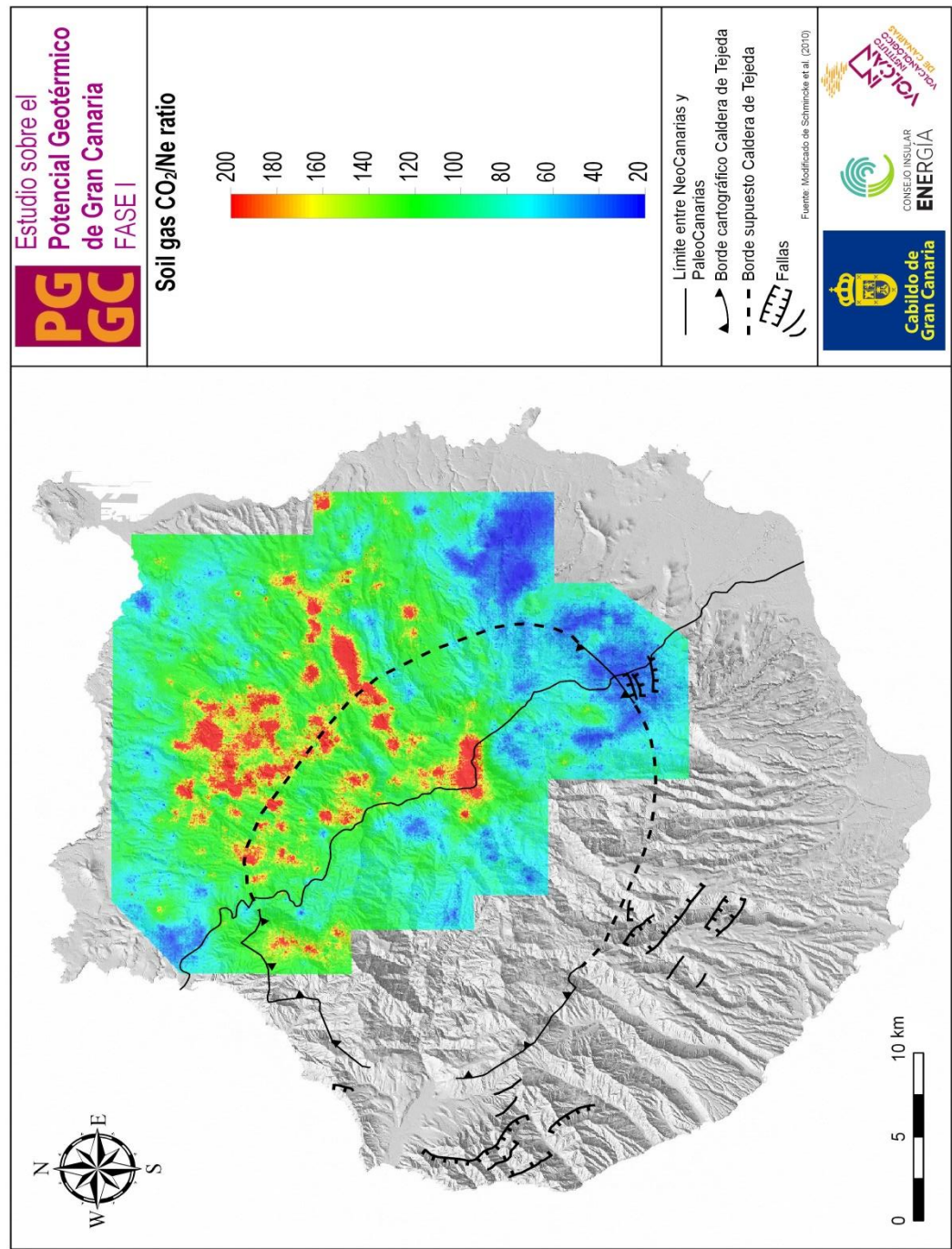


Figura 4.11B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CO₂/Ne medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.5. FIRMA ISOTÓPICA DEL CARBONO DEL CO₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

Los valores de la firma isotópica del carbono en el CO₂ de las muestras de gas del suelo ($\delta^{13}\text{C-CO}_2$) recolectadas durante la campaña de 2012 oscilaron entre -23 y -2‰ vs. VPDB, con un valor promedio de -10‰ vs. VPDB. Los valores obtenidos para la campaña de 2017 son similares, encontrándose entre -28 y -4‰ vs. VPDB, con un valor medio de -16‰ vs. VPDB. El amplio rango de valores encontrados para $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ sugiere la existencia de diversos orígenes para el carbono: profundo o endógeno, posiblemente relacionado con sistemas hidrotermales profundos ($\delta^{13}\text{C-CO}_2 \geq -7\text{‰}$ vs. VPDB); biogénico ($\delta^{13}\text{C-CO}_2 \leq -25\text{‰}$ vs. VPDB); y atmosférico ($\delta^{13}\text{C-CO}_2 = -8\text{‰}$ vs. VPDB) (Craig, 1953; Hoefs, 1978 y 1980; Javoy et al., 1986; Marty y Jambon, 1987; Sano y Marty, 1995). La representación gráfica de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ vs. la inversa de la concentración de CO₂ de las muestras recolectadas durante la campaña de 2012 (Fig. 4.12A) y 2017 (Fig. 4.12B) evidencian que la mayor parte de las muestras presentan una importante contribución biogénica y atmosférica, con la mayor parte de los valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ entre -25 y -10‰. No obstante, se observa la existencia de algunas muestras con aporte de CO₂ de origen profundo en ambas campañas.

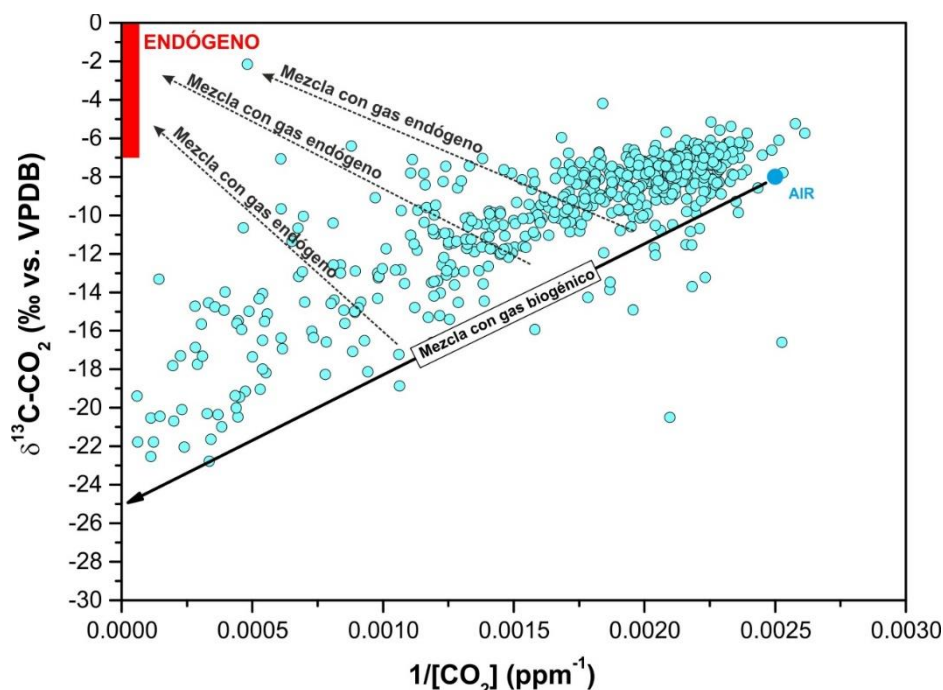


Figura 4.12A. Diagrama binario de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ vs. la inversa de la concentración de CO₂ para la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

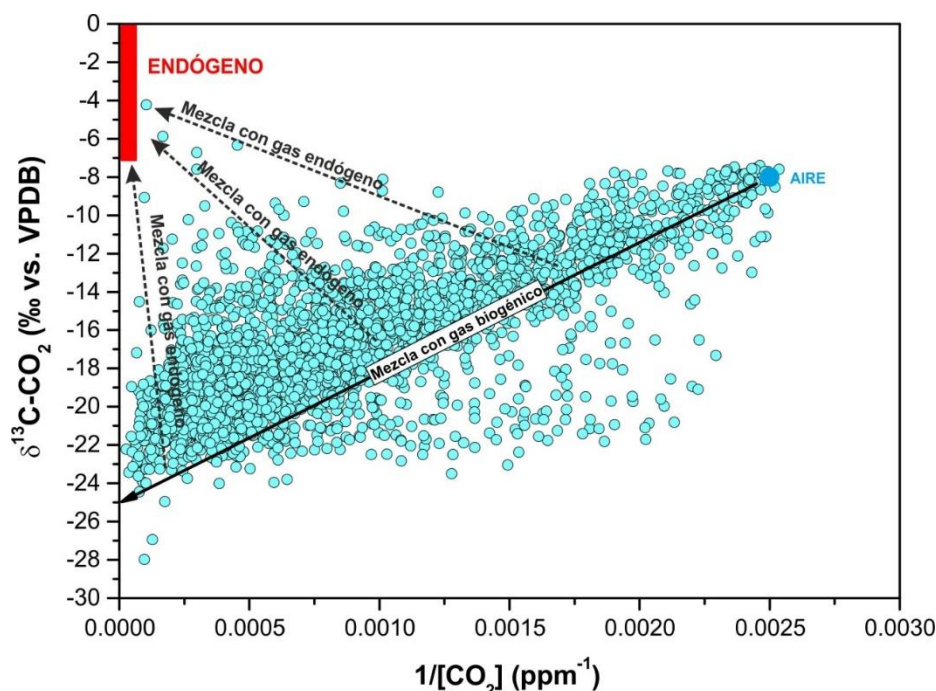


Figura 4.12B. Diagrama binario de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ vs. la inversa de la concentración de CO_2 para la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

Las Figuras 4.13A y 4.13B muestran los mapas de distribución espacial de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ para las campañas realizadas en 2012 y 2017, respectivamente. En general, la zona estudiada en 2012 presenta un mayor aporte endógeno, con valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ mayoritariamente entre -18 y -5‰, que la zona estudiada en 2017, con valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ entre -20 y -10‰. Los círculos negros de la Figura 4.13B muestran la localización de las muestras más próximas al reservorio hidrotermal en la Figura 4.12B, es decir, con una mayor aportación de CO_2 endógeno.

Con el objetivo de conocer el porcentaje de contribución de cada uno de los reservorios (biogénico, atmosférico e hidrotermal) para ambas campañas, se realizó un balance de masas en cada punto de muestreo haciendo uso del software *Python*. Así, se obtuvo que para la campaña de 2012 los porcentajes de contribución promedio fueron 21% biogénico, 61% atmosférico y 17% volcánico-hidrotermal; mientras que para la campaña de 2017, estos fueron 55% biogénico, 35% atmosférico y 10% volcánico-hidrotermal. Atendiendo a estos resultados, así como a los obtenidos en los diagramas binarios y en los mapas de distribución espacial, la zona localizada en el dominio minero de Atidama estudiada en 2012 presenta una mayor contribución endógena

(volcano-hidrotermal) y un menor aporte procedente de la descomposición de la materia orgánica que el área estudiada durante el año 2017.

La Figura 4.14A muestra el mapa de distribución espacial del porcentaje de contribución hidrotermal de la zona estudiada en 2012, observando que en general presenta valores entre 10 y 18%. Los valores anómalos ($> 18\%$) se encuentran al norte y al S del área de estudio, próximos a los sondeos exploratorios realizados por el IGME. El mapa de distribución espacial correspondiente a la campaña de 2017 se muestra en la Figura 4.14B, con valores entre 5 y 11% para la mayor parte de la zona de estudio. Los valores anómalos ($> 11\%$) se encuentran distribuidos por toda el área.

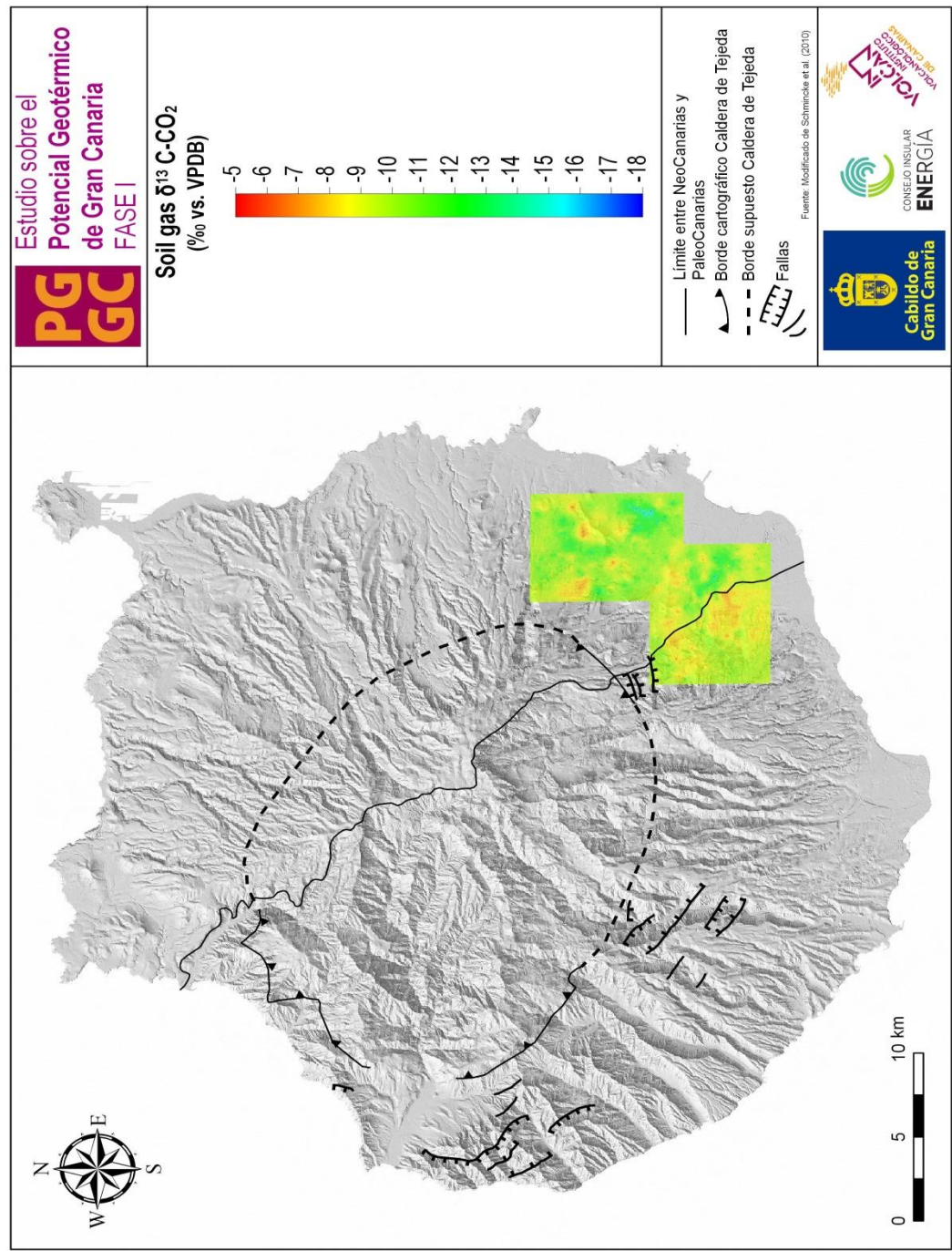


Figura 4.13A. Mapa de distribución espacial de los valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

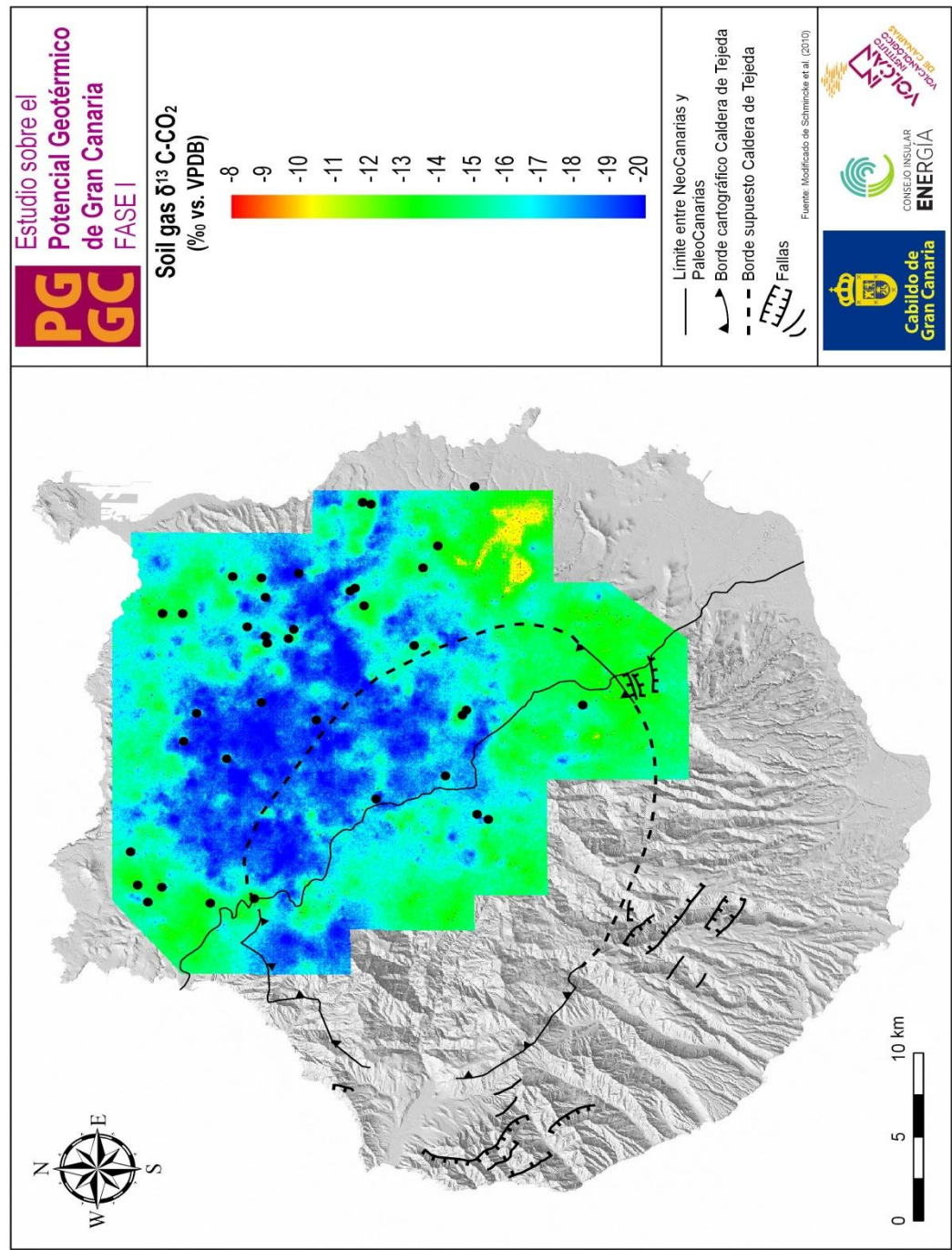


Figura 4.13B. Mapa de distribución espacial de los valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

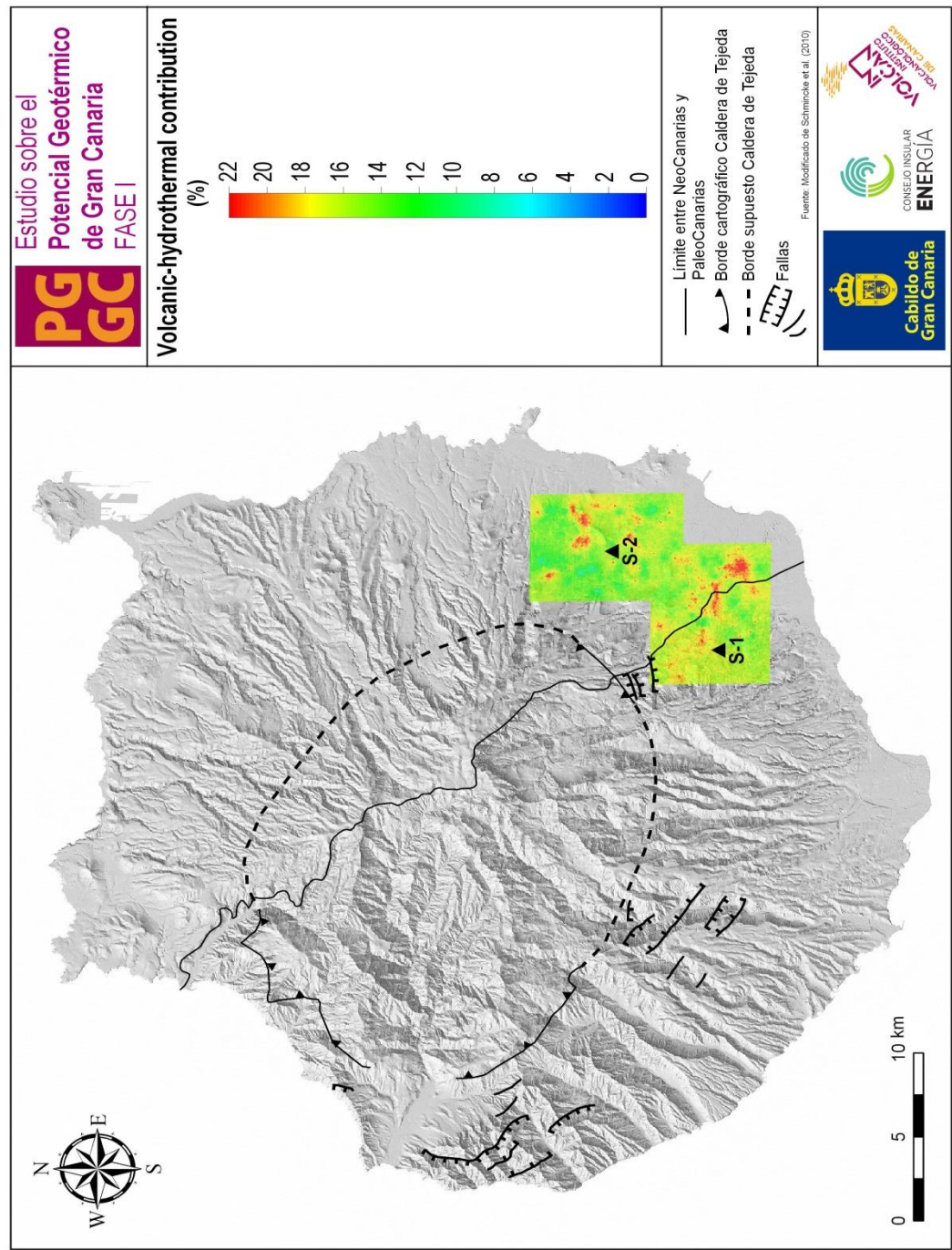


Figura 4.14A. Mapa de distribución espacial de los valores de contribución volcano-hidrotermal en el CO₂ medido durante la campaña de geoquímica de gases en la isla de Gran Canaria en 2012.

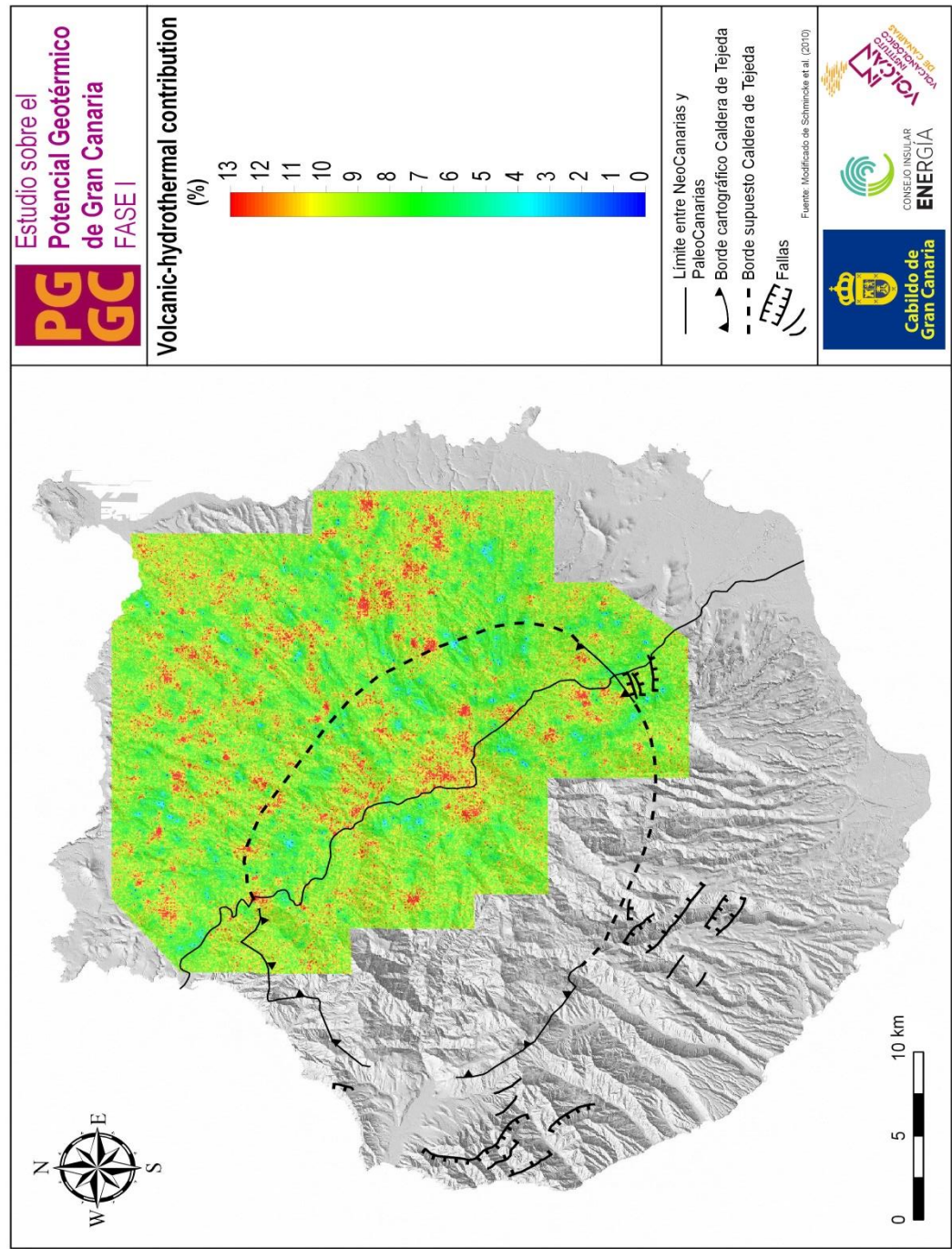


Figura 4.14B. Mapa de distribución espacial de los valores de contribución volcánico-hidrotermal en el CO₂ medido durante la campaña de geoquímica de gases en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.6. CONCENTRACIÓN DE He EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

Los valores de concentración de He medidos en la atmósfera del suelo se encuentran en un rango entre 5,2 (concentración de He en el aire) y 6,1 ppm, con un valor promedio de 5,2 para la zona estudiada en 2012; y entre 5,2 y 76,9 ppm, con un valor promedio de 6,0 ppm para la zona estudiada en 2017. El análisis estadístico-gráfico de los valores de concentración de He para ambas campañas muestra la existencia de dos distribuciones log-normales (normal I y normal II) y por tanto la existencia de tres poblaciones geoquímicas: fondo, pico e intermedia (Fig. 4.15A y 4.15B). El valor medio de la población de fondo (población I) para la campaña de 2012 es 5,2 ppm, representando el 95,2% del total de los datos; para la campaña realizada en 2017 el valor medio es 5,4 ppm y representa el 92,3% del total de los datos. Esto significa que la mayor parte de los datos se encuentran representados por la población de fondo, y por tanto que la mayoría de los puntos de muestreo tienen concentraciones de He similares a la de la atmósfera (5,2 ppm).

La población pico o población III está representada por el 2,0% y el 1,2% del total de los datos para las campañas de 2012 y 2017, respectivamente, presentando valores medios de 6,0 ppm y 14,3 ppm. La existencia de una población pico indica la presencia de un aporte adicional de una fuente de origen endógeno, que en el caso del He podría proceder de un sistema volcánico-hidrotermal, pero también podría deberse a una contribución de He radiogénico generado en la corteza. Las Tablas 4.5A y 4.5B muestran un resumen de los valores obtenidos para cada población.

Tabla 4.5A. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de concentración de He medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

	$\bar{X}$ (ppm)	$\bar{X} + \sigma$ (ppm)	$\bar{X} - \sigma$ (ppm)	%	Nº Puntos
Población I (Fondo)	5,2	5,4	4,9	95,2	569
Población II (Intermedia)	5,8	5,9	5,2	2,8	17
Población III (Pico)	6,0	6,1	5,9	2,0	12
TOTAL				100,0	598

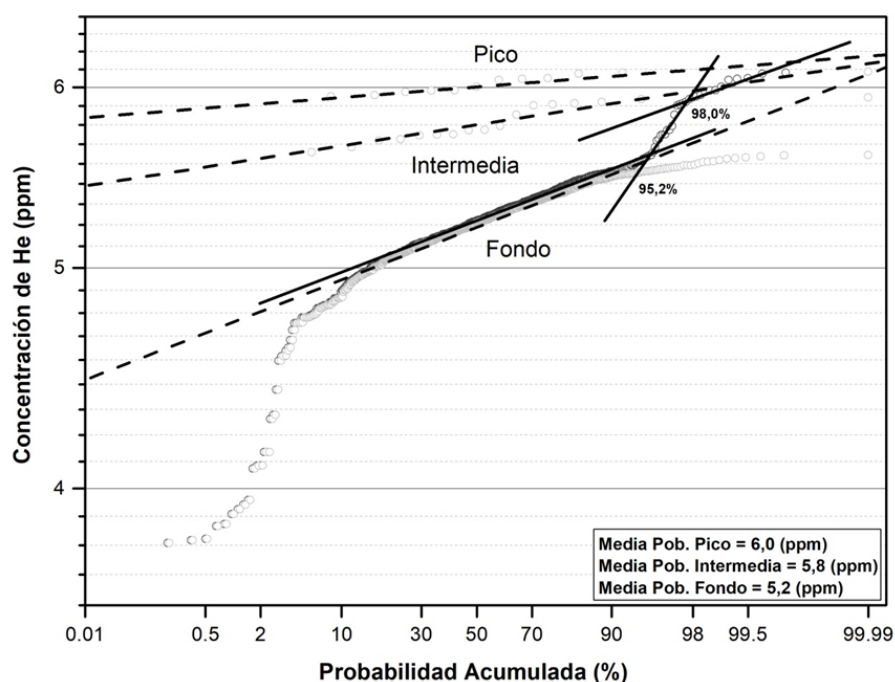


Figura 4.15A. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de He (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

Tabla 4.5B. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de concentración de He medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

	$\bar{X}$ (ppm)	$\bar{X} + \sigma$ (ppm)	$\bar{X} - \sigma$ (ppm)	%	Nº Puntos
Población I (Fondo)	5,4	5,5	5,3	92,3	2.767
Población II (Intermedia)	7,6	9,9	5,8	6,5	197
Población III (Pico)	14,3	17,7	11,7	1,2	36
TOTAL				100,0	3.000

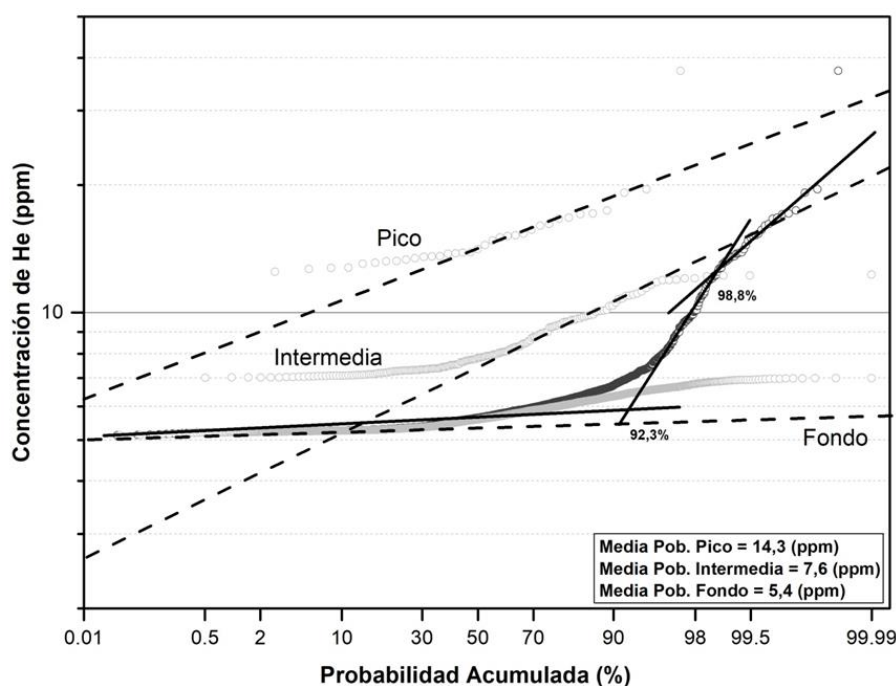


Figura 4.15B. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de He (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

A partir de los valores obtenidos de concentración de He en la atmósfera del suelo, se elaboraron los mapas de distribución espacial correspondientes a las campañas de 2012 (Fig. 4.16A) y 2017 (Fig. 4.16B). Los mapas muestran que las zonas de estudio presentan valores bajos de concentración de He, próximos a su concentración en el aire. Las principales anomalías se observan en la zona estudiada durante la campaña de 2017, son pequeñas y se encuentran en la zona central y este del área de estudio.

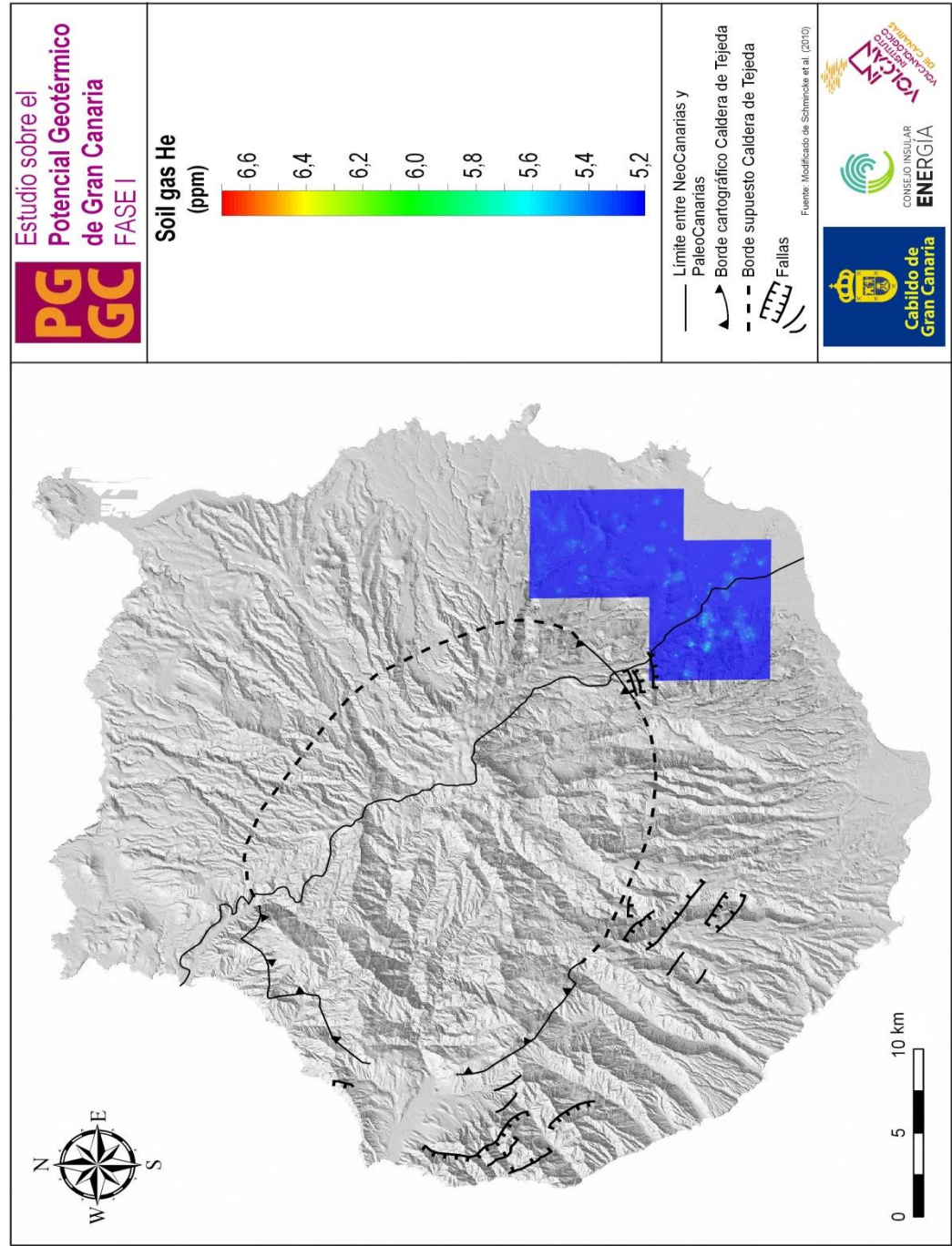


Figura 4.16A. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de He (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

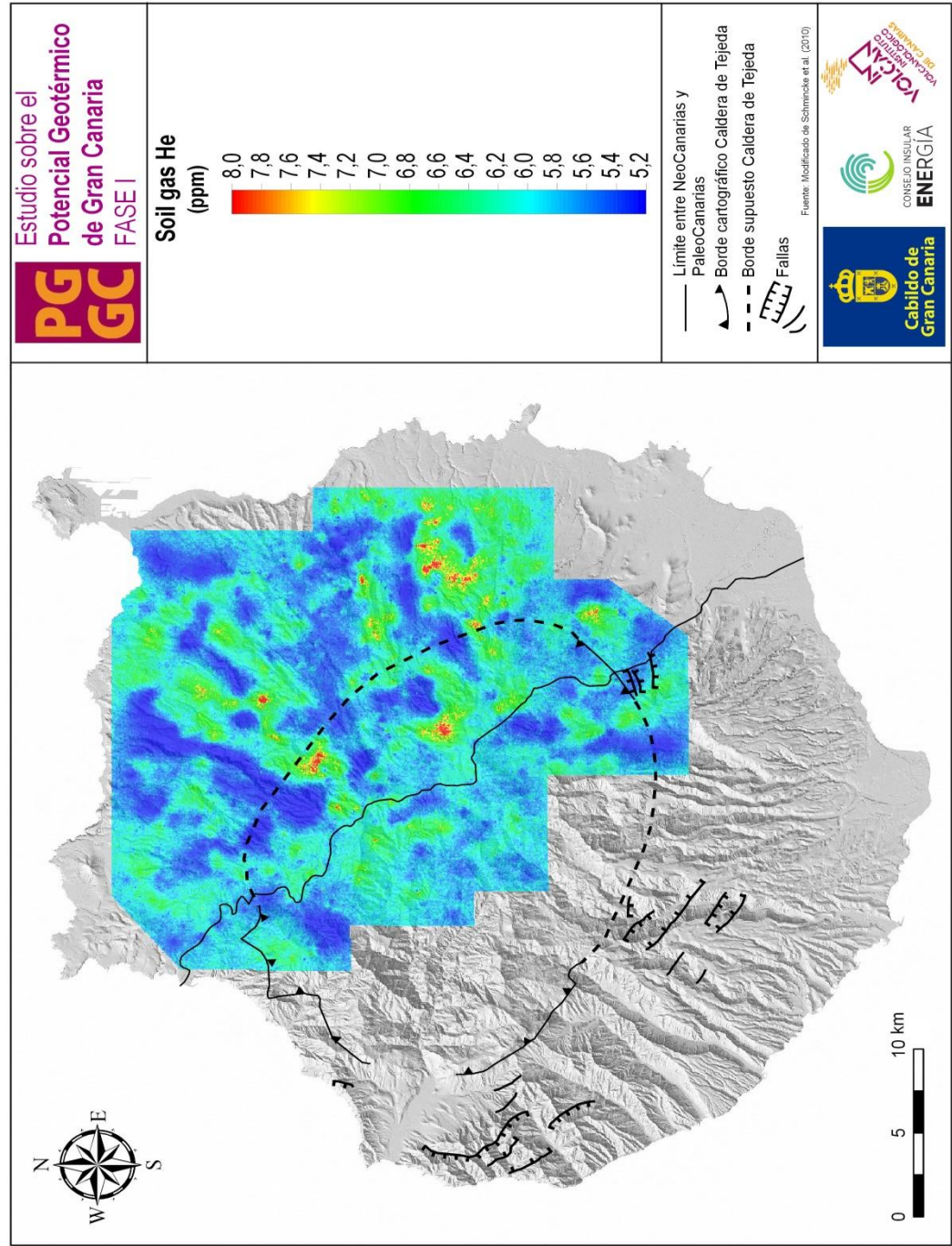


Figura 4.16B. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de He (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.6.1. RELACIÓN He/CO₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

La relación He/CO₂ en los gases del suelo da una excelente información sobre la evolución de los sistemas volcánicos. Para el presente estudio se obtuvieron valores de la relación molar He/CO₂ entre 0,00016 y 0,015 con un valor promedio de 0,009 para la campaña de 2012; y entre 0,00014 y 0,031 con un valor promedio de 0,0054 para la campaña de 2017. El valor de la relación He/CO₂ en el aire es de 0,013.

Las Figuras 4.17A y 4.17B muestran los mapas de distribución espacial de los valores de la relación molar He/CO₂ correspondientes a las campañas de 2012 y 2017, respectivamente. Ambas zonas de estudio presentan valores inferiores a la relación en el aire. Los valores bajos coinciden con las anomalías observadas en los mapas de distribución espacial de concentración de CO₂ y de las relaciones CO₂/Ar, CO₂/O₂ y CO₂/Ne, corroborando que en esas zonas sólo existe enriquecimiento de CO₂. Las anomalías se encuentran en la zona SE del área de estudio (valores por encima de 0,01), siendo ésta la misma zona de la isla donde se observaron anomalías físico-químicas en las aguas subterráneas y en la que se seleccionaron dos puntos para la perforación de los sondeos realizados por el IGME en los años 80 (“S-1” o “Barranco de Las Palmas” y “S-2” o “Agüimes”).

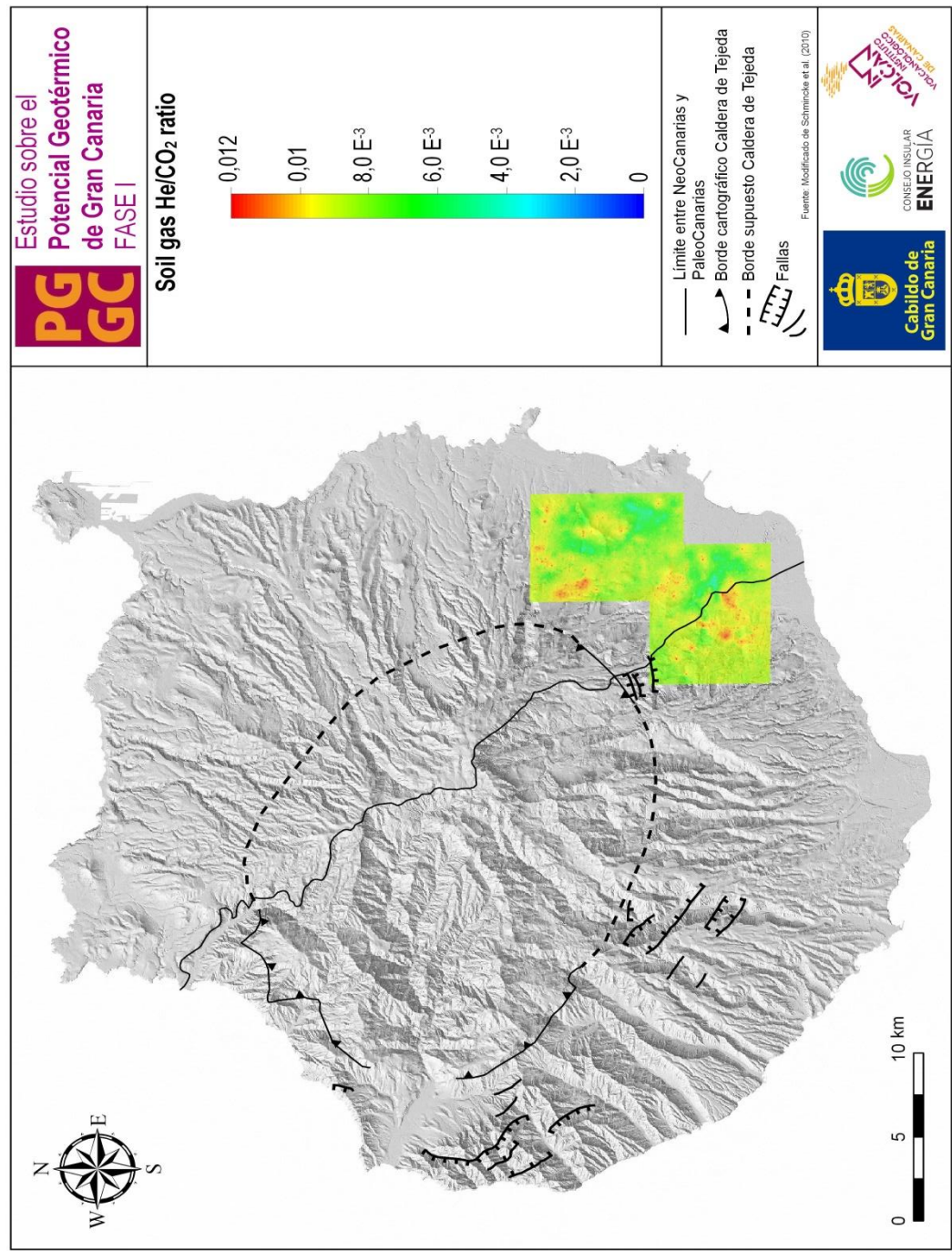


Figura 4.17A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación He/CO₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

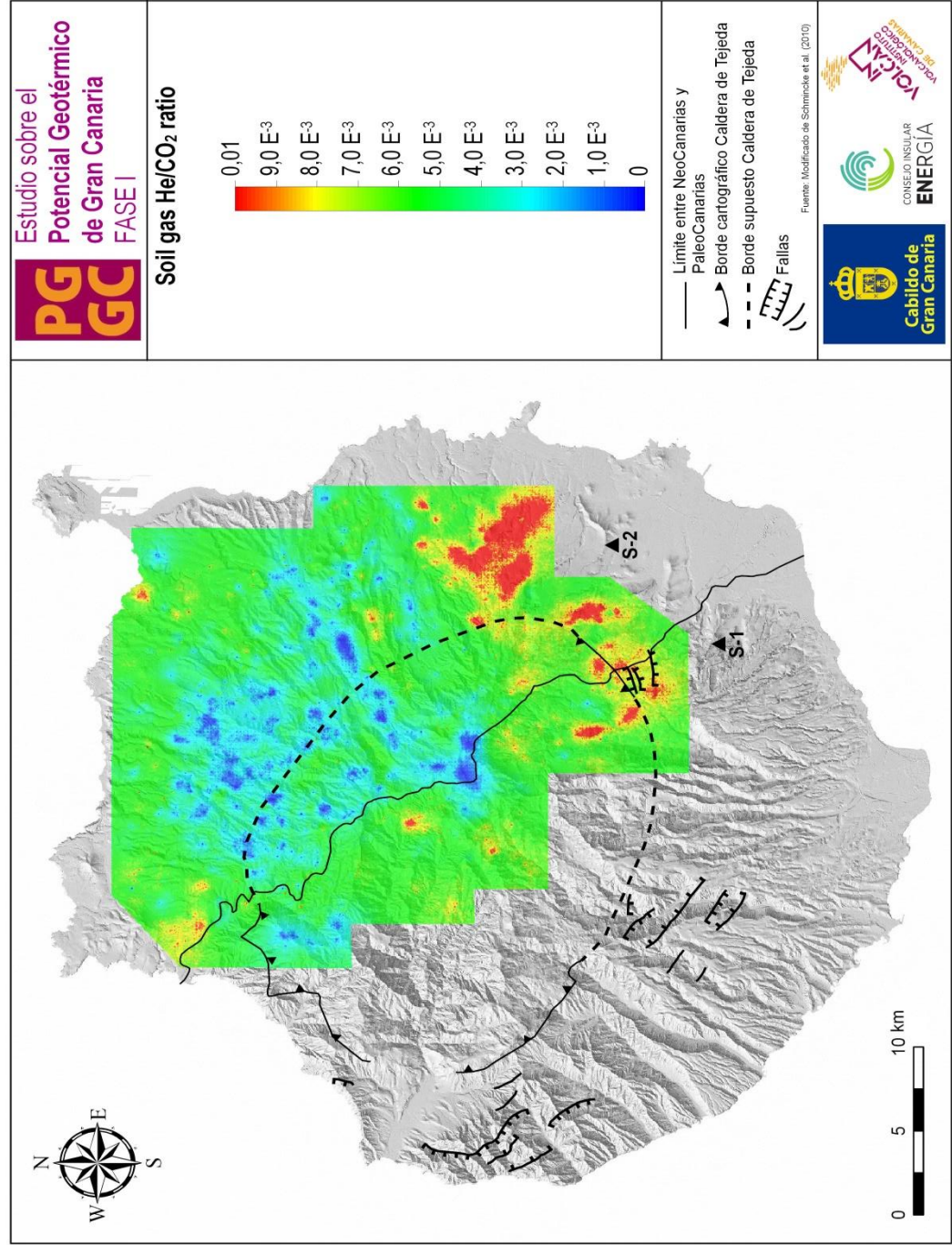


Figura 4.17B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación He/CO₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.6.2. RELACIÓN He/Ar EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

Del mismo modo que la relación CO_2/Ar , la relación entre el He (gas endógeno) y el Ar (gas típicamente atmosférico) se puede usar para detectar migración de gases de origen profundo a través de zonas permeables. El valor de la relación molar He/Ar en el aire es de $5,7 \times 10^{-4}$.

En este estudio los valores de esta relación variaron entre $4,1 \times 10^{-4}$ y $6,8 \times 10^{-4}$ con un valor promedio de $5,6 \times 10^{-4}$ para la campaña de 2012; y entre $1,4 \times 10^{-4}$ y $2,4 \times 10^{-3}$ con un valor promedio de $6,4 \times 10^{-4}$ para la campaña de 2017. Se puede observar que los valores promedio son muy semejantes a los valores del aire, indicando que no existe enriquecimiento de He con respecto al aire en la zona de estudio.

Teniendo en cuenta el rango de valores de la relación He/Ar para la campaña de 2012 (entre $4,1 \times 10^{-4}$ y $6,8 \times 10^{-4}$), no se muestra el mapa de distribución espacial para esta zona de estudio porque la variación es tan pequeña que no se observa ningún resultado relevante. En el mapa de distribución espacial correspondiente a la campaña de 2017 (Fig. 4.18) se puede observar que el área de estudio presenta valores próximos a los valores del aire y sólo en la zona E se localizan las principales anomalías (valores por encima de $1,0 \times 10^{-3}$). Esto concuerda muy bien con los resultados obtenidos en los mapas de concentración de He y de las relaciones molares He/ CO_2 y CO_2/Ar .

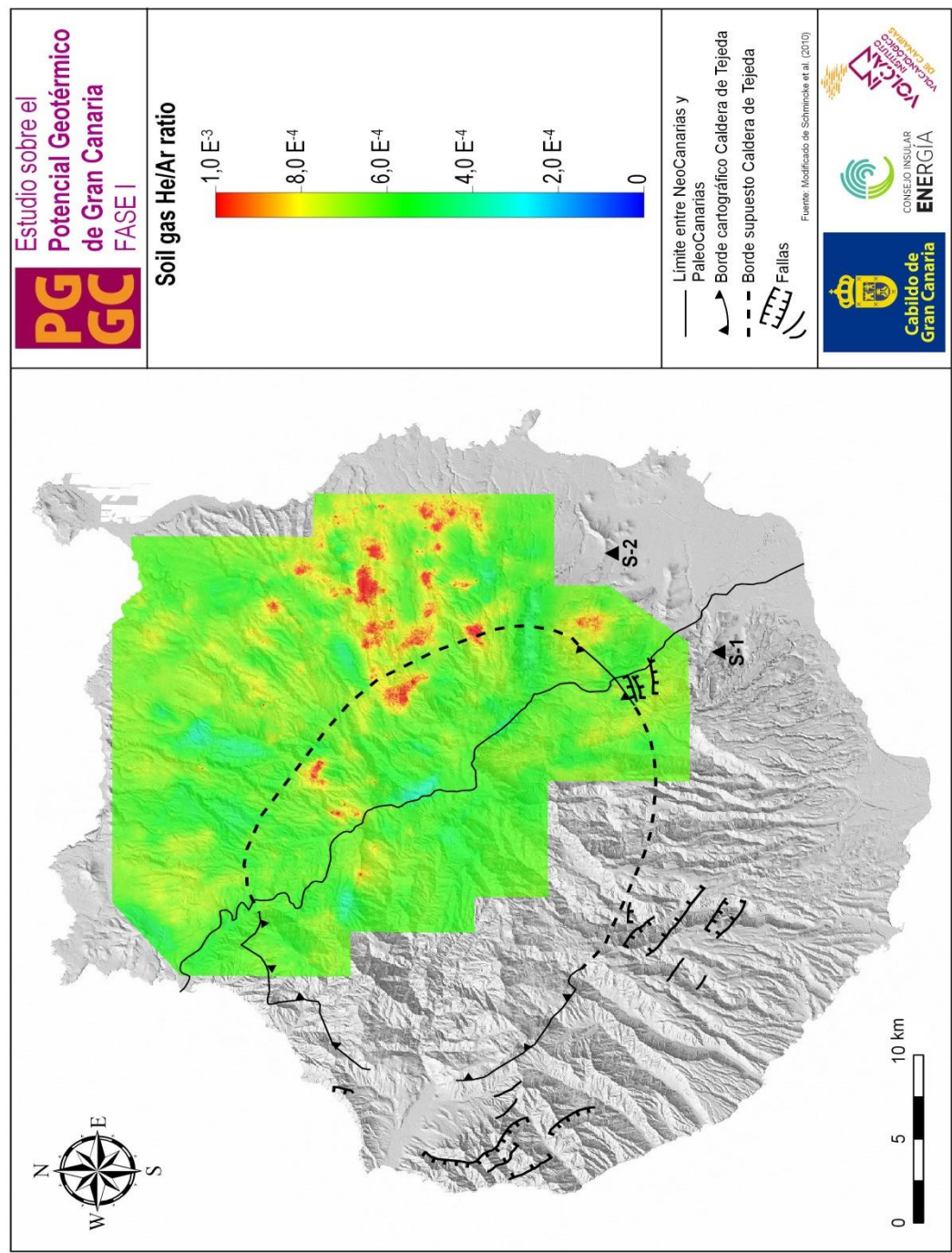


Figura 4.18. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación He/Ar medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.7. CONCENTRACIÓN DE H₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

Para el caso del H₂, los valores de concentración medidos en el área de estudio varían entre 0,7 y 7,2 ppm, con un valor promedio de 1,6 ppm para la campaña de 2012; y entre 0,5 y 31,2 ppm, con un valor promedio de 0,8 ppm para la campaña de 2017. El valor medio estimado de H₂ en el aire atmosférico es de 0,5 ppm. Las Figuras 4.19A y 4.19B muestran el análisis estadístico de los datos mediante el método Sinclair para ambas campañas, pudiendo diferenciar tres poblaciones geoquímicas en ambas.

Para la campaña de 2012 (Fig. 4.19A) la población I o población de fondo representa el 86,4% de los datos y tiene un valor promedio de 1,3 ppm; la población III o población pico representa el 0,6% de los datos y tiene un valor promedio de 5,8 ppm; la población II o población intermedia, formada por valores de mezcla entre las dos poblaciones anteriores, está representada por el 13,0% de los datos y tiene un valor promedio de 2,3 ppm. La mayor parte de los datos se encuentran representados por la población de fondo. lo que sugiere que la mayoría de los puntos de muestreo tienen concentraciones de H₂ similares a la atmósfera (0,5 ppm).

Para la campaña de 2017 (Fig. 4.19B) la población I o población de fondo representa el 57,3% de los datos y tiene un valor promedio de 0,5 ppm; la población III o pico representa el 0,8% de los datos y tiene un valor promedio de 3,5 ppm; la población II o población intermedia está representada por el 41,9% de los datos y tiene un valor promedio de 0,8 ppm.

Las Tablas 4.6A y 4.6B muestran un resumen de los valores obtenidos para cada población.

Tabla 4.6A. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de concentración de H₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

	$\bar{X}$ (ppm)	$\bar{X} + \sigma$ (ppm)	$\bar{X} - \sigma$ (ppm)	%	Nº Puntos
Población I (Fondo)	1,3	1,7	1,1	86,4	518
Población II (Intermedia)	2,3	3,0	1,8	13,0	78
Población III (Pico)	5,8	7,5	4,3	0,6	4
TOTAL				100,0	600

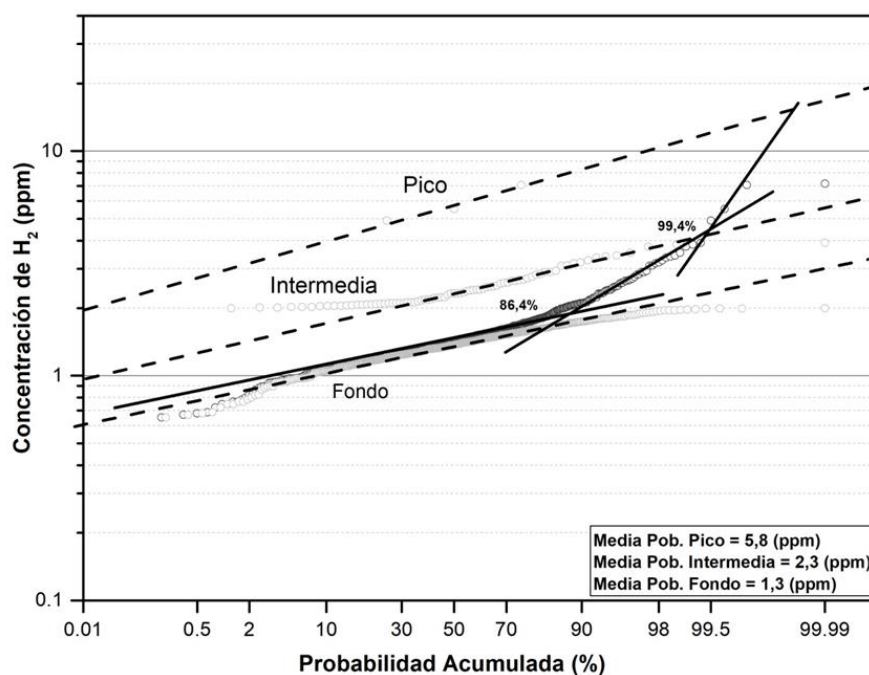


Figura 4.19A. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de H_2 (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

Tabla 4.6B. Resumen estadístico de los valores obtenidos en el análisis estadístico-gráfico de los valores de concentración de H_2 medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

	$\bar{X}$ (ppm)	$\bar{X} + \sigma$ (ppm)	$\bar{X} - \sigma$ (ppm)	%	Nº Puntos
Población I (Fondo)	0,5	0,5	0,5	57,3	1718
Población II (Intermedia)	0,8	1,6	0,5	41,9	1257
Población III (Pico)	3,5	7,3	1,7	0,8	25
TOTAL				100,0	3000

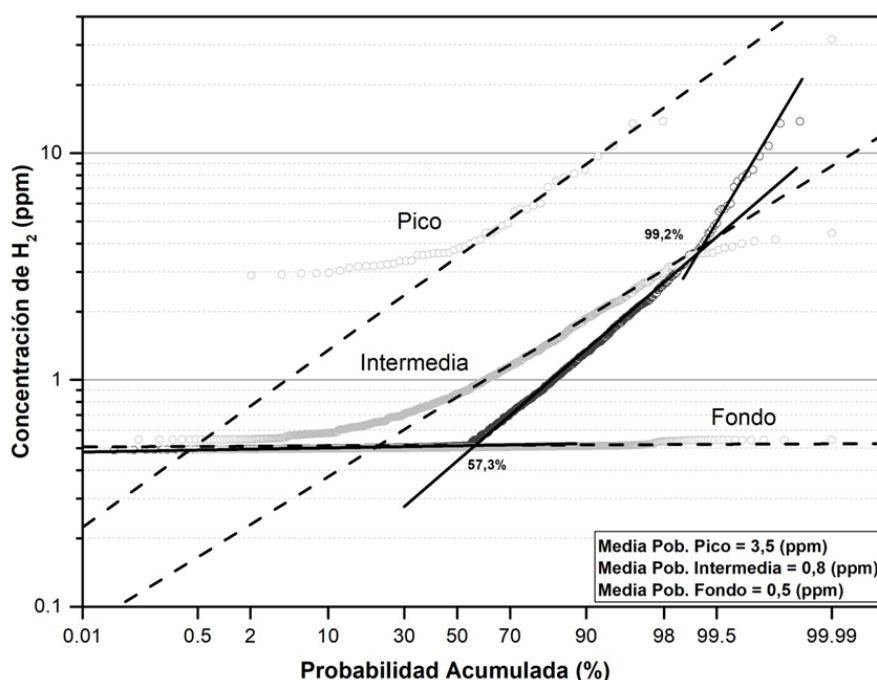


Figura 4.19B. Diagrama de probabilidad acumulada de los valores de concentración de H₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

La Figura 4.20A muestra el mapa de distribución espacial de los valores de concentración de H₂ correspondiente a la campaña realizada en 2012. Tal como demuestra la estadística descriptiva, la zona presenta valores siempre por encima de la concentración de H₂ en el aire. Las anomalías presentan una buena correlación con las características geológicas y estructurales de la zona de estudio, observándose una buena concordancia en la dirección NO-SE que se corresponde con la dirección predominante de la tectónica local.

La Figura 4.20B muestra el mapa de distribución espacial de los valores de concentración de H₂ para la campaña de 2017. De forma general, la zona de estudio presenta valores entre 0,7 y 0,9 ppm de H₂, valores próximos a la concentración de H₂ en el aire. Los valores altos (> 0,9 ppm) se distribuyen a lo largo de toda el área de estudio.

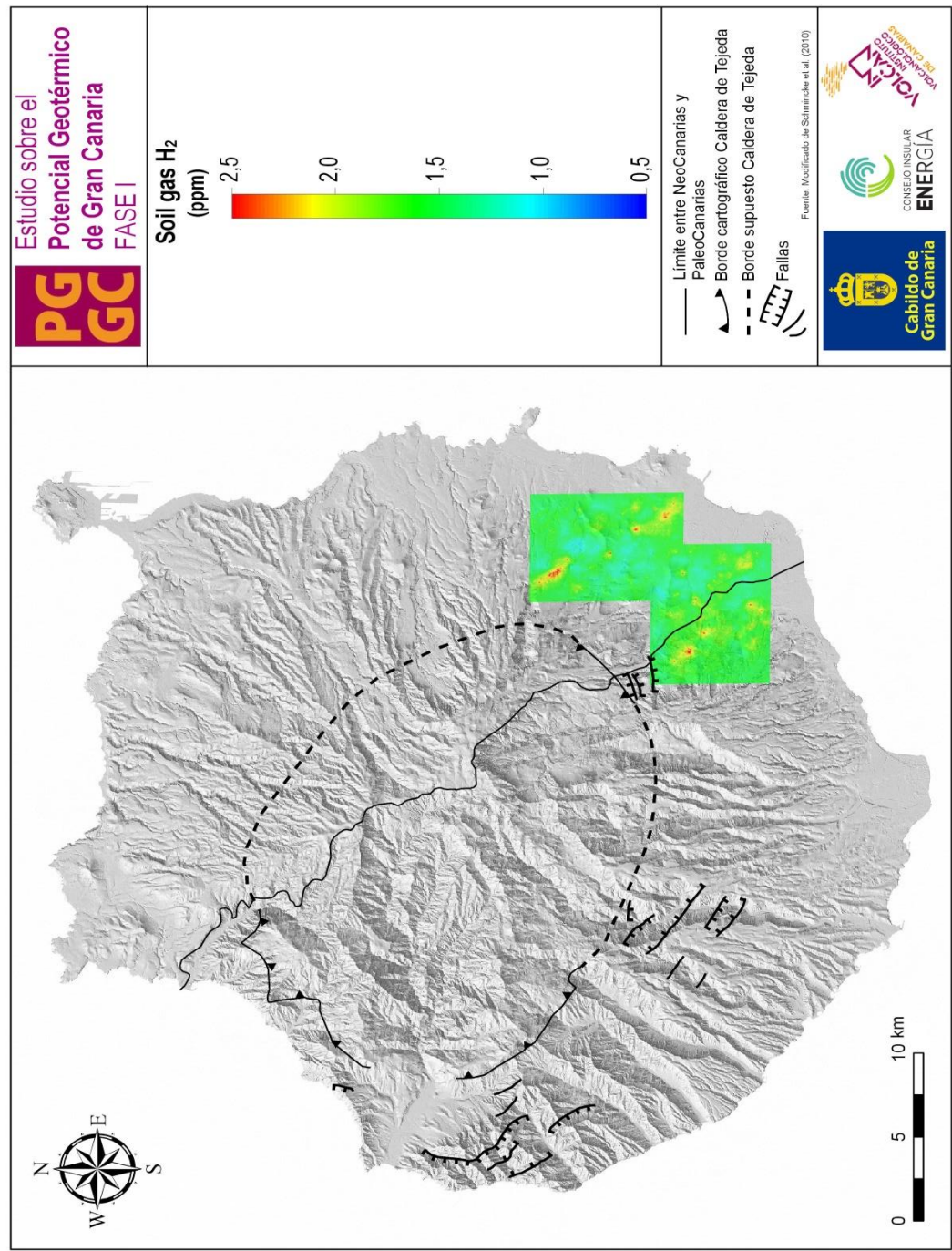


Figura 4.20A. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de H₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

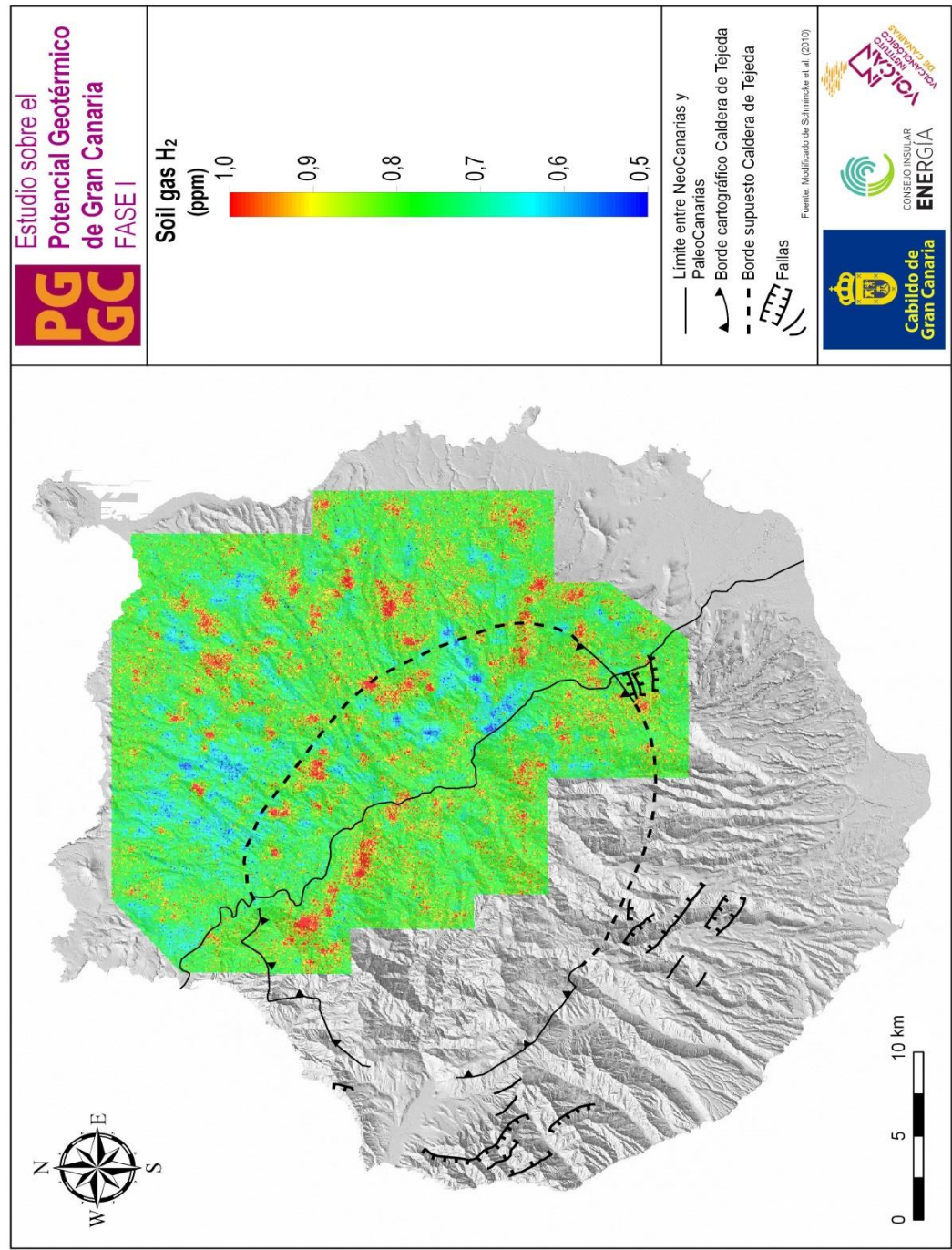


Figura 4.20B. Mapa de distribución espacial de los valores de concentración de H₂ (ppm) medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.7.1. RELACIÓN H_2/CO_2 EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

En este estudio los valores de la relación molar H_2/CO_2 variaron entre $2,0 \times 10^{-5}$ y 0,01 con un valor promedio de $2,6 \times 10^{-3}$ para la campaña de 2012; y entre $2,4 \times 10^{-5}$ y 0,01 con un promedio de $6,8 \times 10^{-4}$ para la campaña de 2017. El valor de la relación H_2/CO_2 en el aire es de $1,4 \times 10^{-3}$.

La Figuras 4.21A y 4.21B muestran los mapas de distribución espacial de los valores de la relación molar H_2/CO_2 correspondientes a las campañas realizadas en el año 2012 y 2017, respectivamente. Al igual que ocurría con la relación He/CO_2 , se puede observar que la mayor parte de la zona de estudio en ambas campañas presenta valores inferiores a la relación en el aire. Los valores bajos coinciden con las anomalías observadas en los mapas de distribución espacial de concentración de CO_2 y de las relaciones CO_2/Ar , CO_2/O_2 y CO_2/Ne , corroborando una vez más que en esas zonas sólo existe enriquecimiento de CO_2 . Las anomalías en la campaña llevada a cabo en 2012 son muy pequeñas y coinciden con las anomalías observadas en el mapa de distribución espacial de H_2 . En la zona de estudio de la campaña de 2017, las anomalías se encuentran en la zona SE del área (valores por encima de $8,0 \times 10^{-4}$), coincidiendo con las anomalías físico-químicas observadas en las aguas subterráneas y las estructuras volcano-tectónicas asociadas a la Caldera de Tejeda.

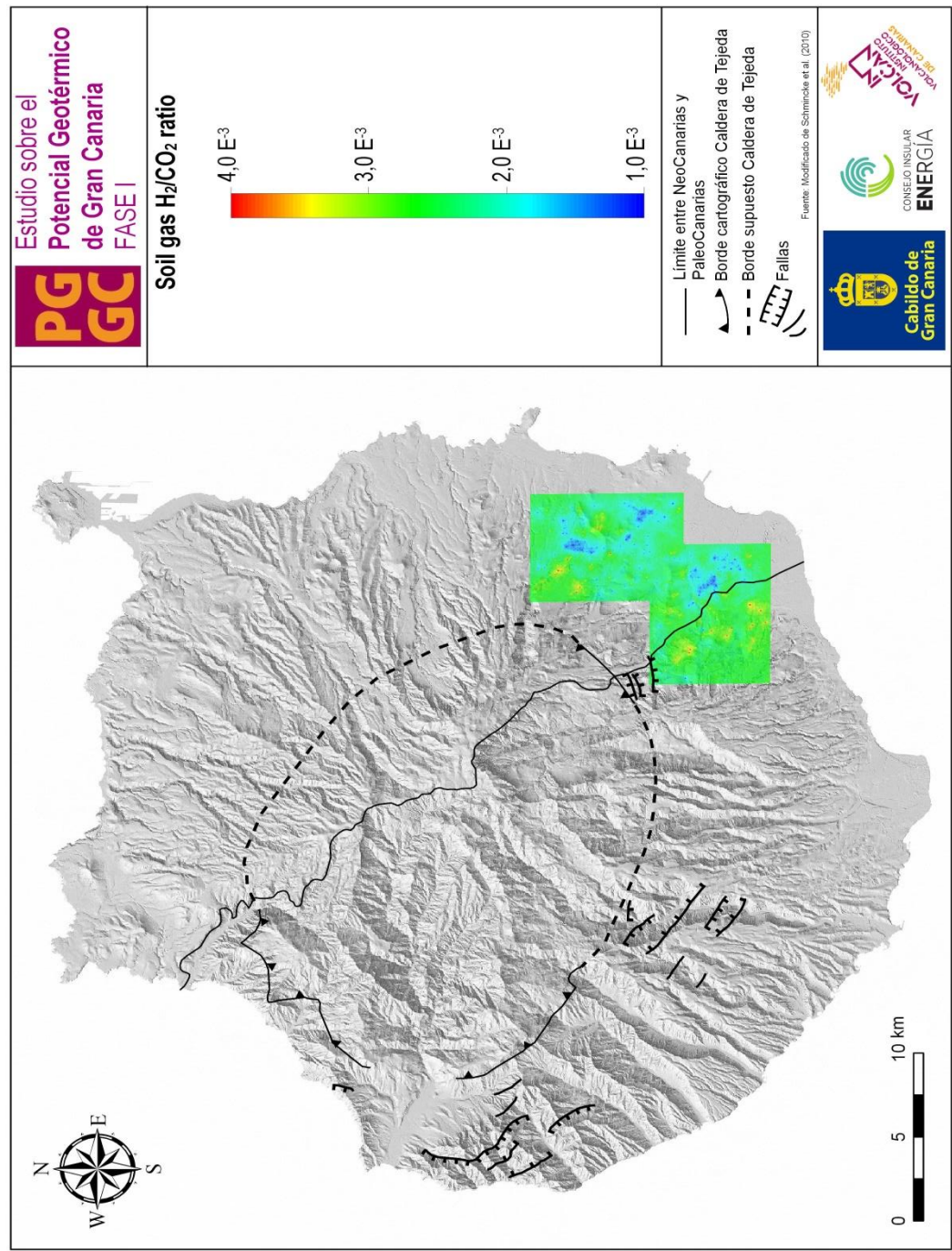


Figura 4.21A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación H_2/CO_2 medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

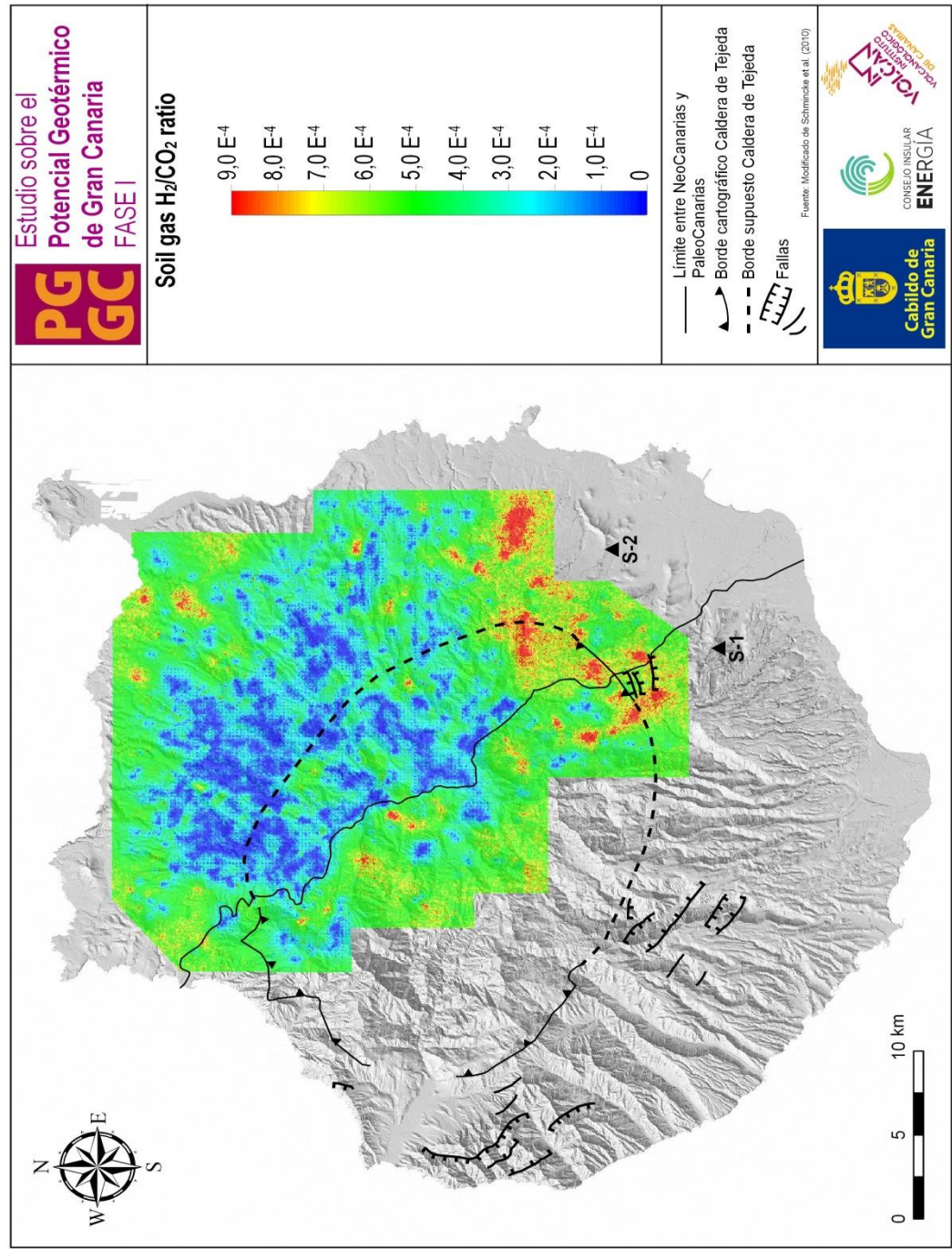


Figura 4.21B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación H_2/CO_2 medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.7.2. RELACIÓN CH₄/CO₂ EN LA ATMÓSFERA DEL SUELO

Debido a que uno de los principales orígenes del CH₄ en los suelos es el orgánico, la relación molar CH₄/CO₂ en los gases de la atmósfera del suelo se puede utilizar para discernir la componente orgánica de la concentración del CO₂ en los suelos. Los valores de la relación molar CH₄/CO₂ en la atmósfera del suelo de la isla de Gran Canaria presentan un rango entre $6,0 \times 10^{-5}$ y 0,016 con un valor promedio de 0,0040 para la campaña de 2012; y entre $4,6 \times 10^{-5}$ y 0,013 con un valor medio de 0,0016 para la campaña de 2017. El valor de la relación CH₄/CO₂ en el aire es de 0,0042.

El mapa de distribución espacial de los valores de la relación molar CH₄/CO₂ correspondiente a la campaña realizada en 2012 se muestra en la Figura 4.22A. La zona presenta valores por encima de la relación en el aire y las anomalías (> 0,005) se distribuyen de manera aleatoria a lo largo de la zona de estudio, sin una clara relación con las estructuras volcano-estructurales de la isla. La Figura 4.22B muestra el mapa de distribución espacial de los valores de la relación molar CH₄/CO₂ para la campaña realizada en 2017. En este caso, toda la zona de estudio presenta valores inferiores a la relación en el aire, incluso las anomalías observadas en la zona SE.

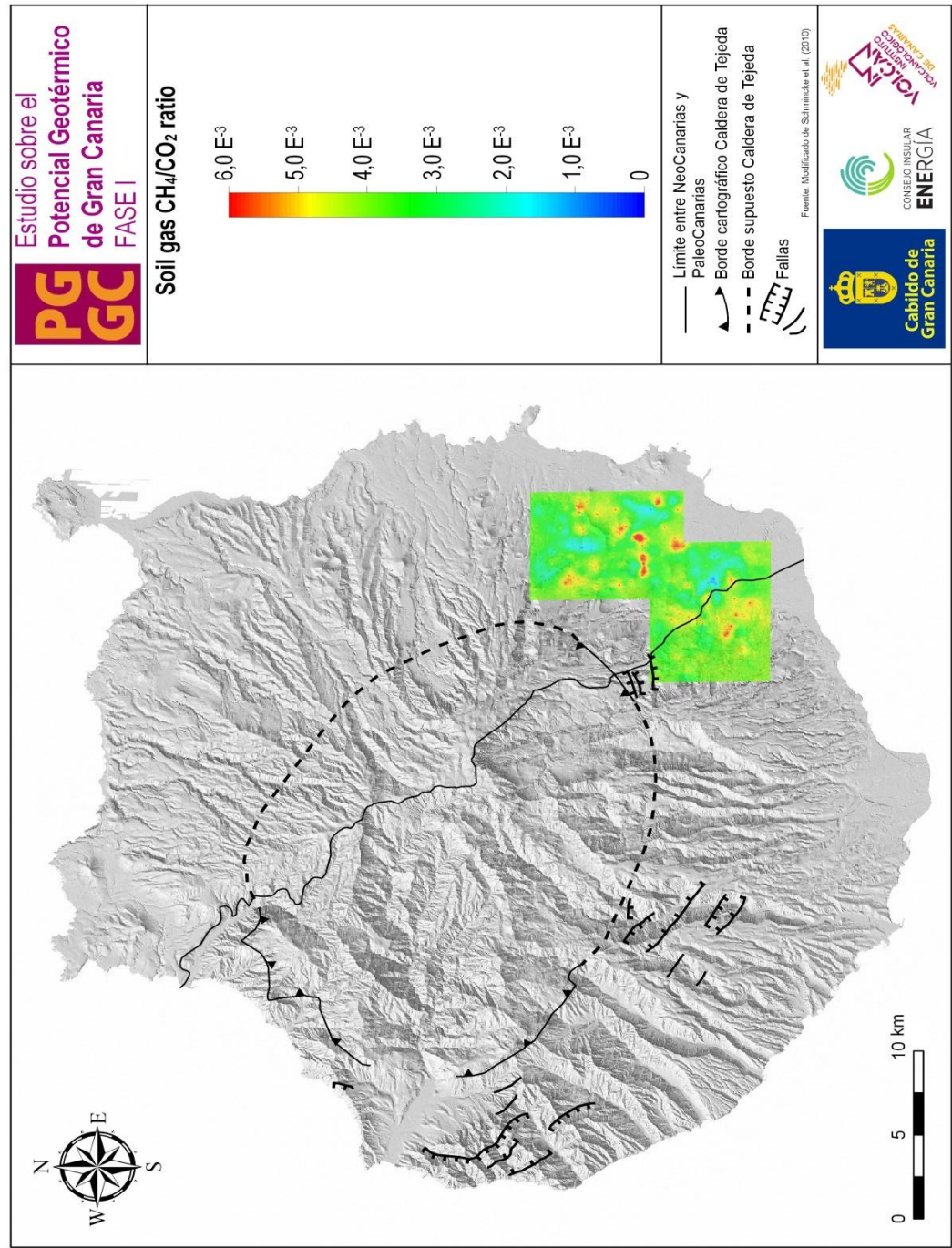


Figura 4.22A. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CH_4/CO_2 medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

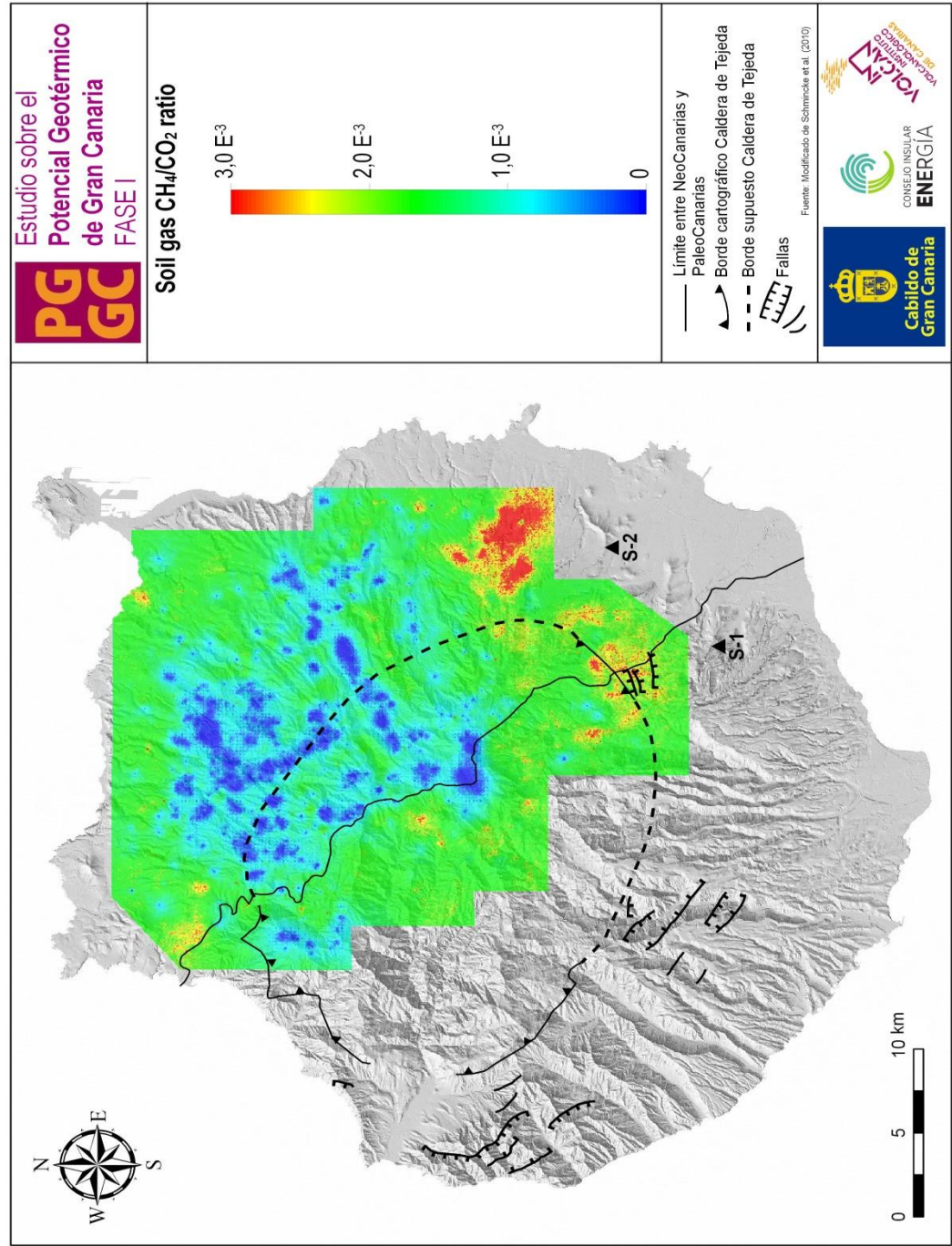


Figura 4.22B. Mapa de distribución espacial de los valores de la relación CH₄/CO₂ medidos durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

4.8. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

Considerando todas las variables físico-químicas medidas en este estudio, se realizó el PCA de las concentraciones absolutas y las relaciones molares de manera independiente para cada campaña. Tras obtener los resultados, se decidió tener en cuenta sólo las relaciones molares, ya que la distribución de los autovalores del PCA en este último caso refleja una representación más eficaz de los datos.

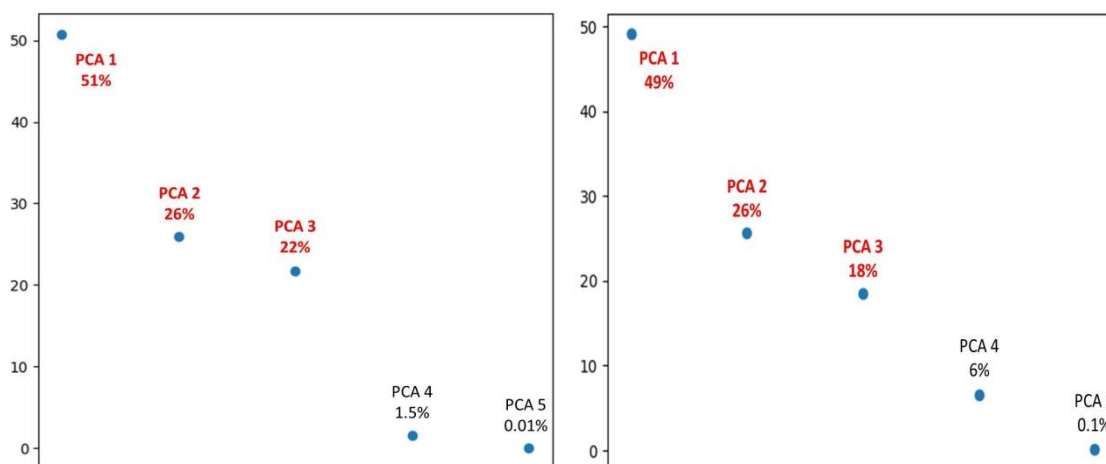


Figura 4.23. Autovalores del PCA obtenidos en la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en el año 2012 (izquierda) y 2017 (derecha).

El PCA se ha aplicado por separado a los datos obtenidos en la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en el año 2012 (Fig. 4.23A) y en 2017 (Fig. 4.23B). Para ambas campañas se utilizaron 8 relaciones molares obtenidas en la atmósfera del suelo normalizadas según un modelo de distribución log-normal: CO_2/Ar , CO_2/Ne , CO_2/O_2 , He/CO_2 , CH_4/Ar , He/Ar , He/Ne , CH_4/Ne .

Los autovalores del PCA muestran la importancia relativa de cada componente. En ambos casos sólo las tres primeras componentes son relevantes de un total de 8 variables consideradas. Como se observa en la Figura 4.23, los porcentajes para las tres primeras componentes son muy similares en ambas campañas. Además, sólo se muestran las cinco primeras componentes porque a partir de la quinta, los autovalores tienen un valor cerca de 0%, lo que indica que no son relevantes para los fines del PCA.

Los mapas de distribución de las variaciones relativas de cada componente para la campaña de 2012 se muestran en las Figuras 4.24, 4.25 y 4.26. El rango de variación de cada componente no refleja necesariamente una cantidad física, sino una variación relativa entre puntos. Por ese motivo se pone alto y bajo en la escala de los mapas y no

un valor numérico. De esta manera, la información que obtenemos a partir de estos mapas es el conocimiento de la zona o zonas donde cada componente tiene mayor peso.

La componente 1 (PCA1) se concentra en la zona S del área de estudio (Fig. 4.24), la componente 2 (PCA2) se localiza al N y SO, coincidiendo con los sondeos exploratorios realizados por el IGME (Fig. 4.25), mientras que la componente 3 (PCA3) presenta una distribución aleatoria a lo largo de toda la zona de trabajo (Fig. 4.26).

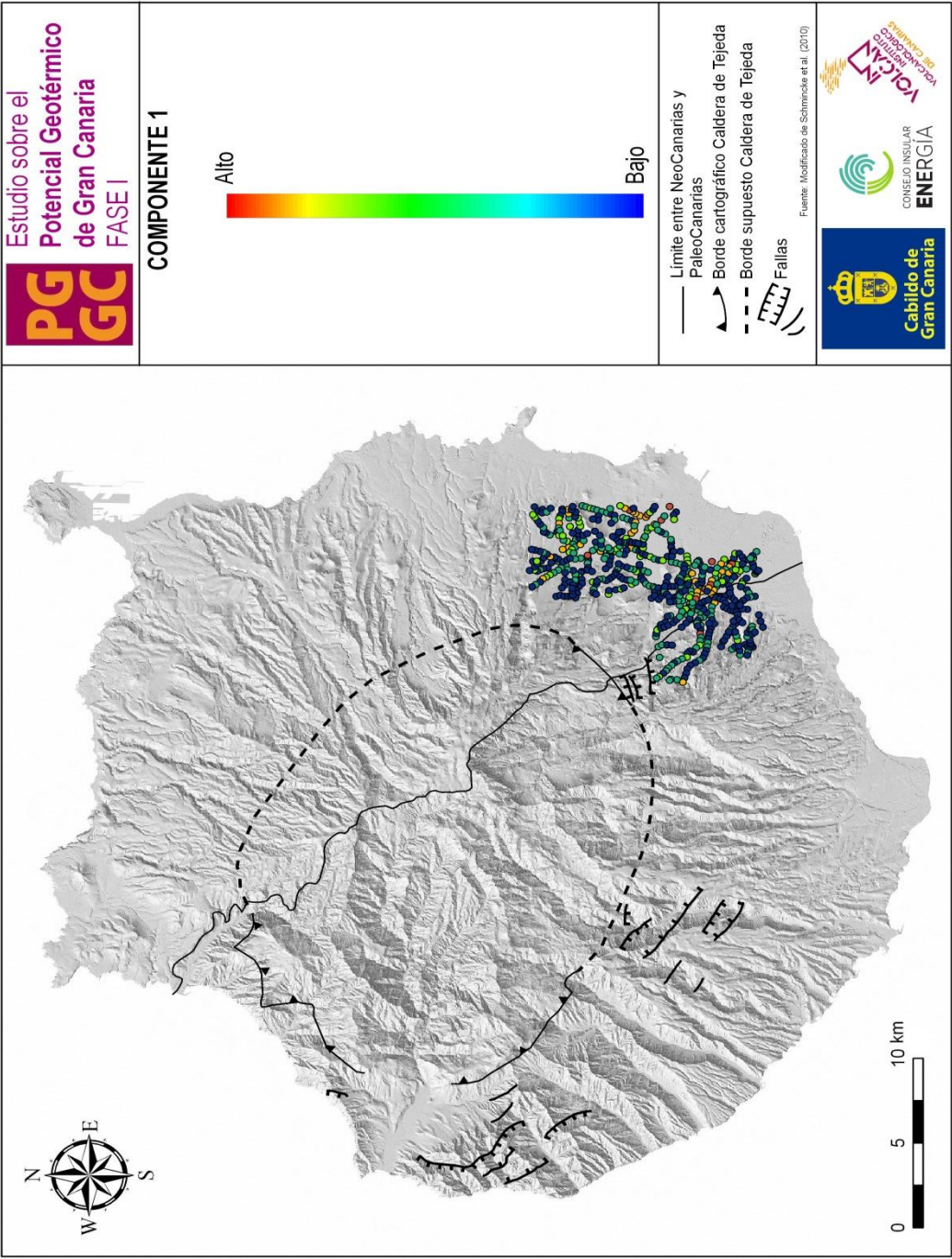


Figura 4.24. Mapa de la variación relativa de la Componente 1 (PCA1) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

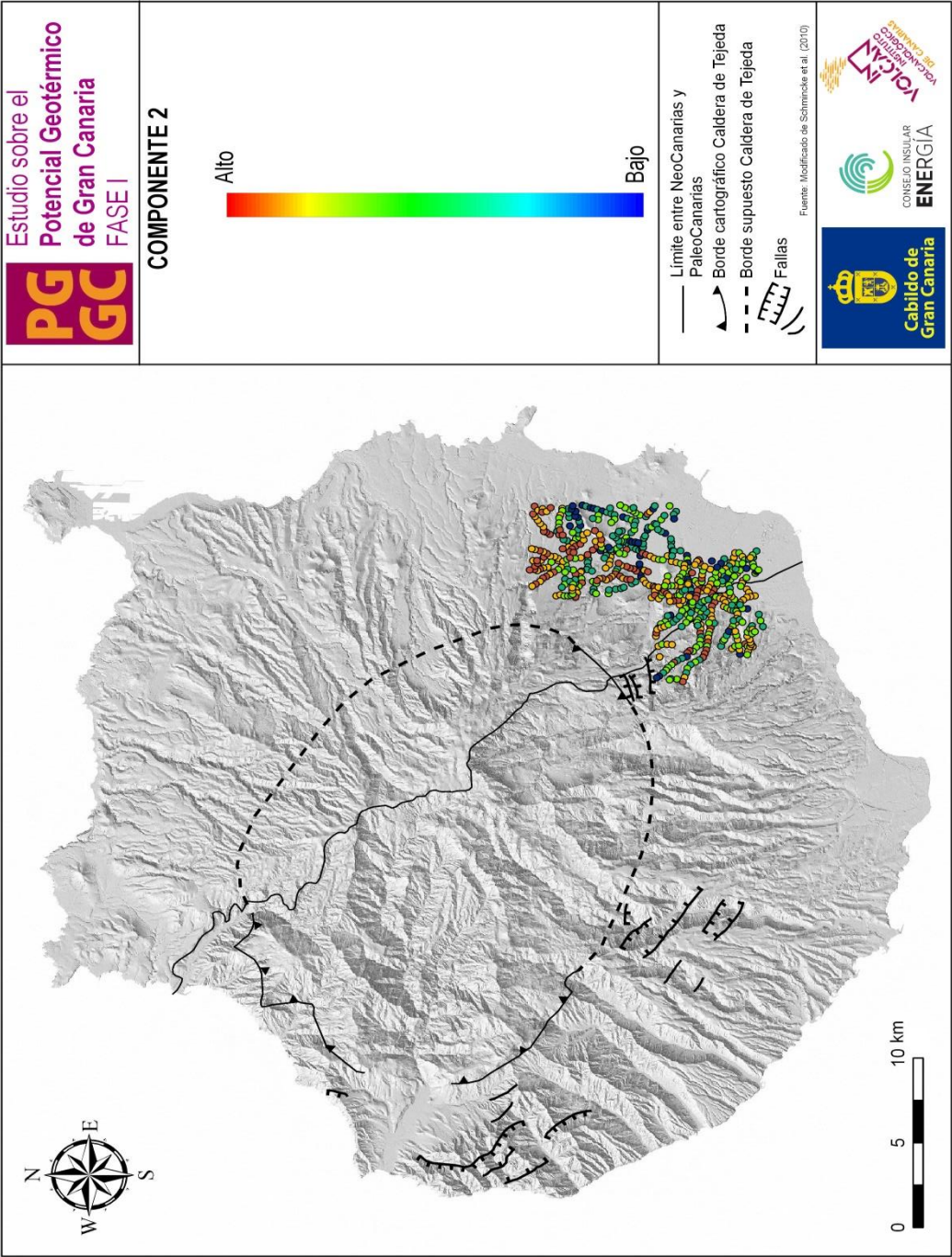


Figura 4.25. Mapa de la variación relativa de la Componente 2 (PCA2) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

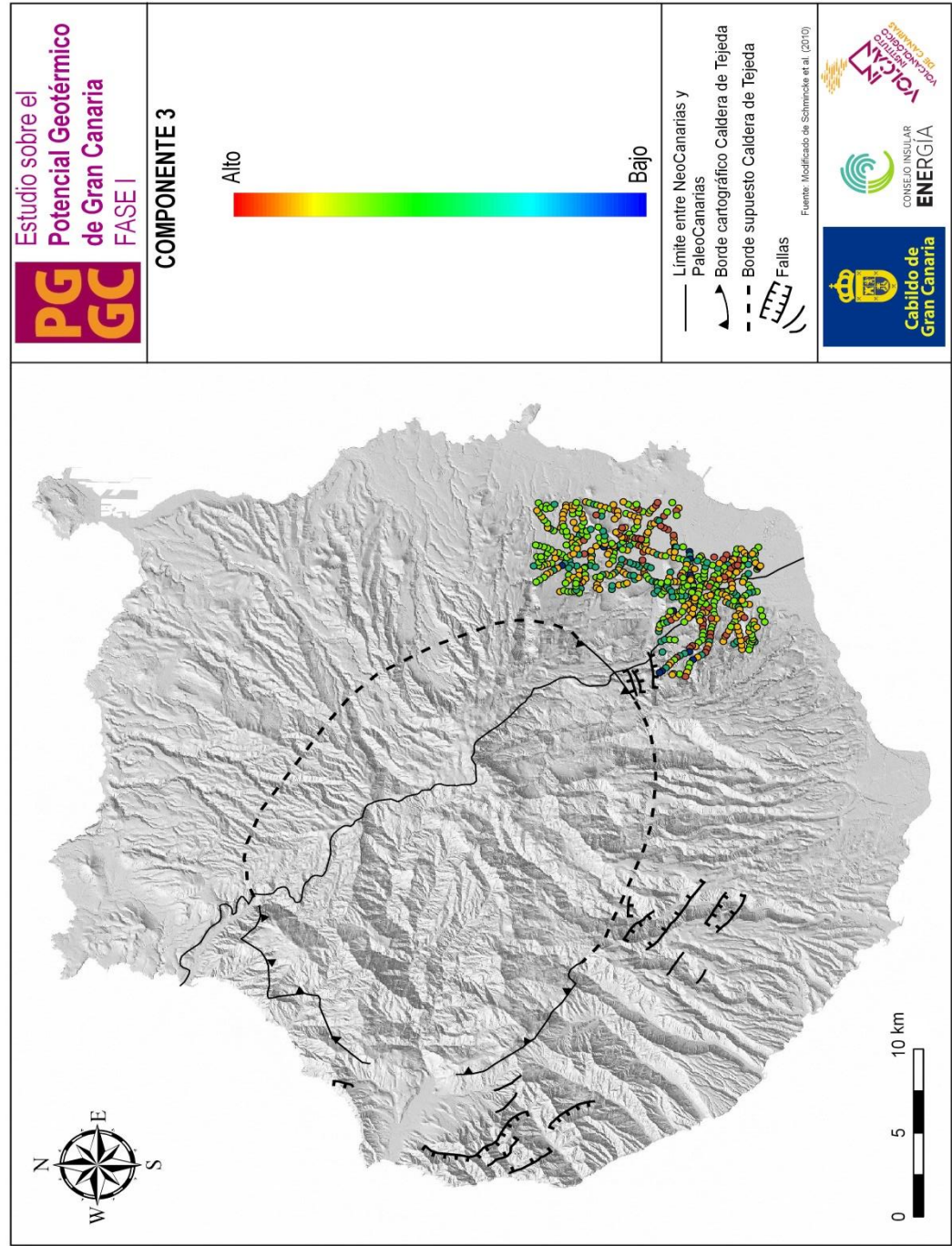


Figura 4.26. Mapa de la variación relativa de la Componente 3 (PCA3) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

Las Figuras 4.27, 4.28 y 4.29 muestran los diagramas de correlación de las relaciones molares utilizadas para el PCA de la campaña realizada en 2012. Si atendemos a la diagonal principal de cada figura, donde se representa la correlación de cada parámetro consigo mismo (elipse de color rojo), podemos asignar una interpretación a cada componente según las relaciones que tienen mayor peso dentro de cada componente principal (colores granates del diagrama de correlación).

La PCA1 (Fig. 4.27) presenta valores altos de CO_2 correspondientes a los ratios CO_2/Ar , CO_2/Ne y CO_2/O_2 . En el caso de la PCA2, sólo el CH_4 es el parámetro con mayor relevancia (Fig. 4.28) y el He presenta valores bajos. Para la PCA3, los diagramas de correlación no presentan una tendencia tan clara como en las otras dos componentes (Fig. 4.29). Los valores altos se observan para el Ar y el Ne, lo que sugiere una asociación de la PCA3 a los gases de la atmósfera.

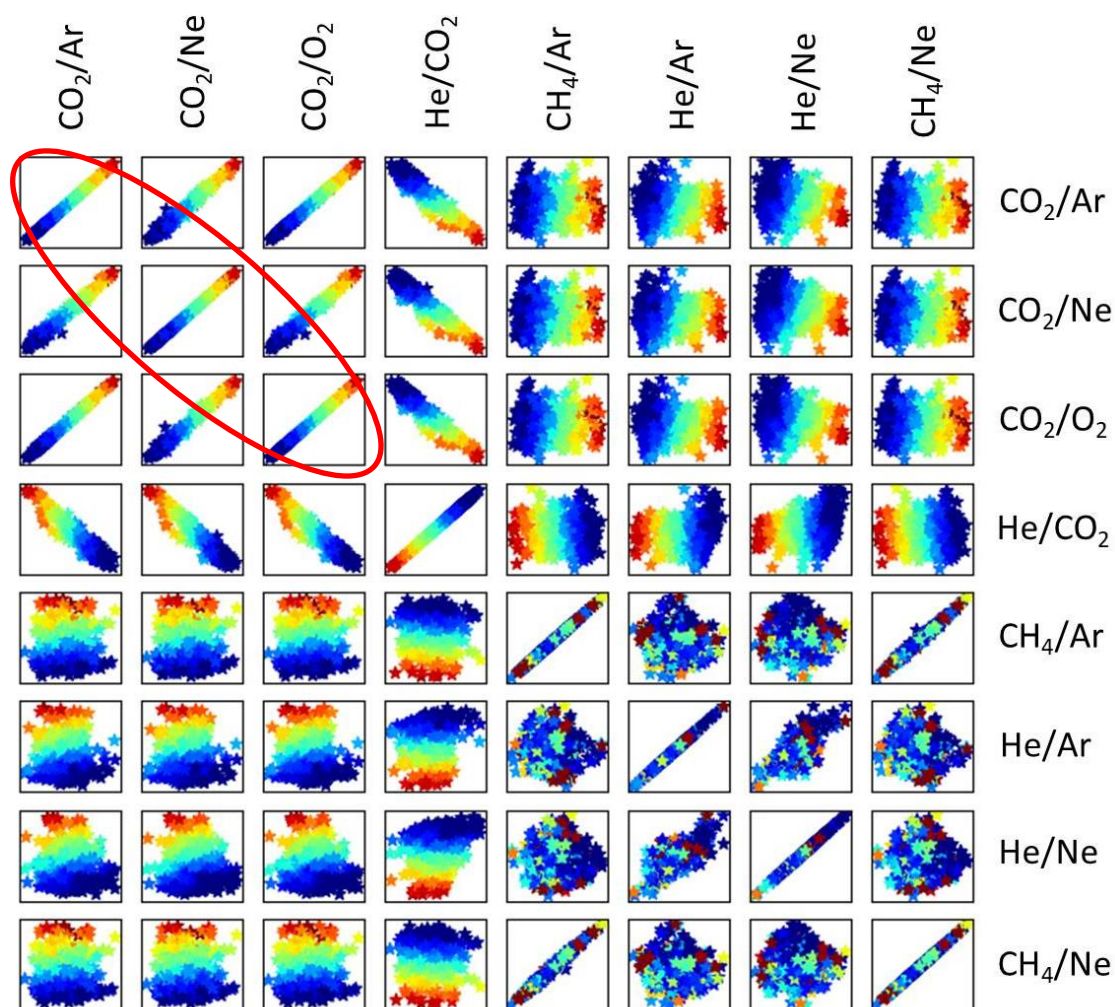


Figura 4.27. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA1 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

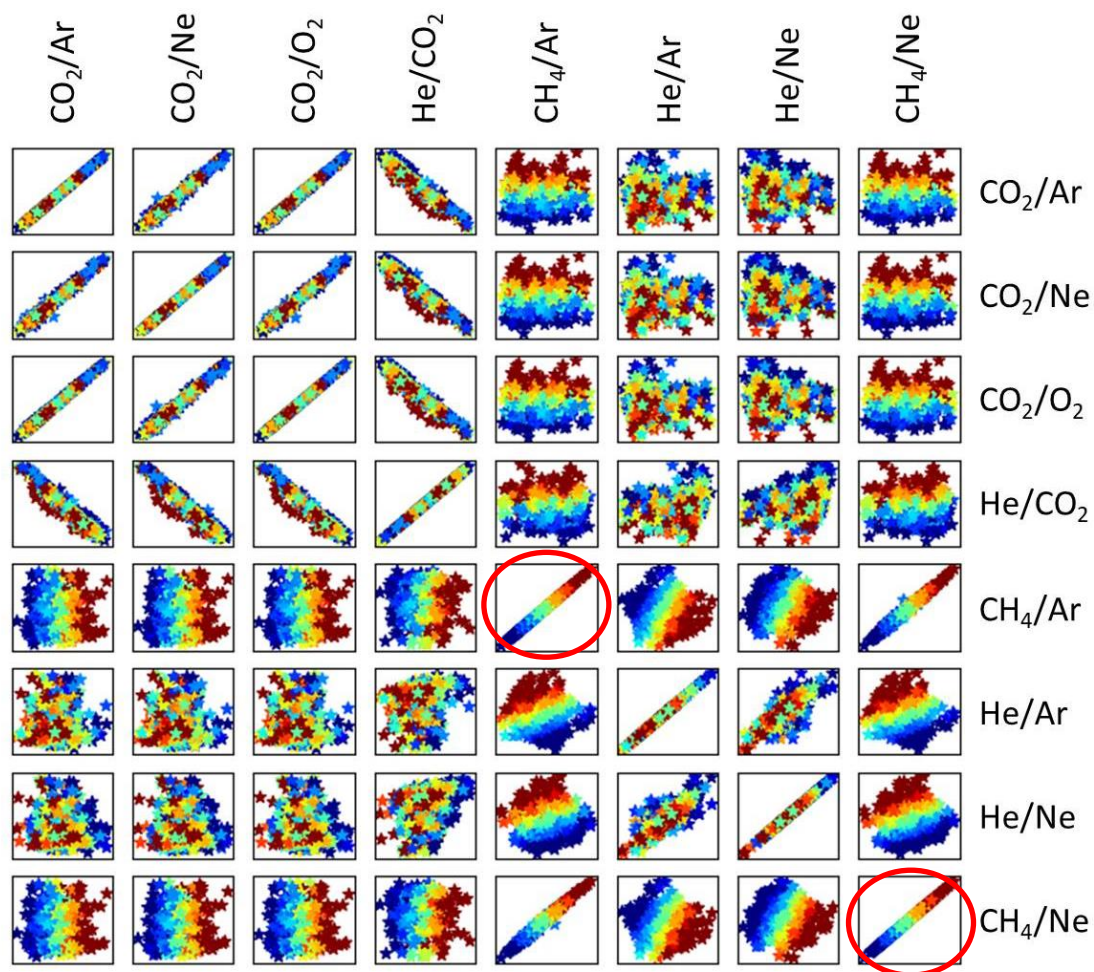


Figura 4.28. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA2 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

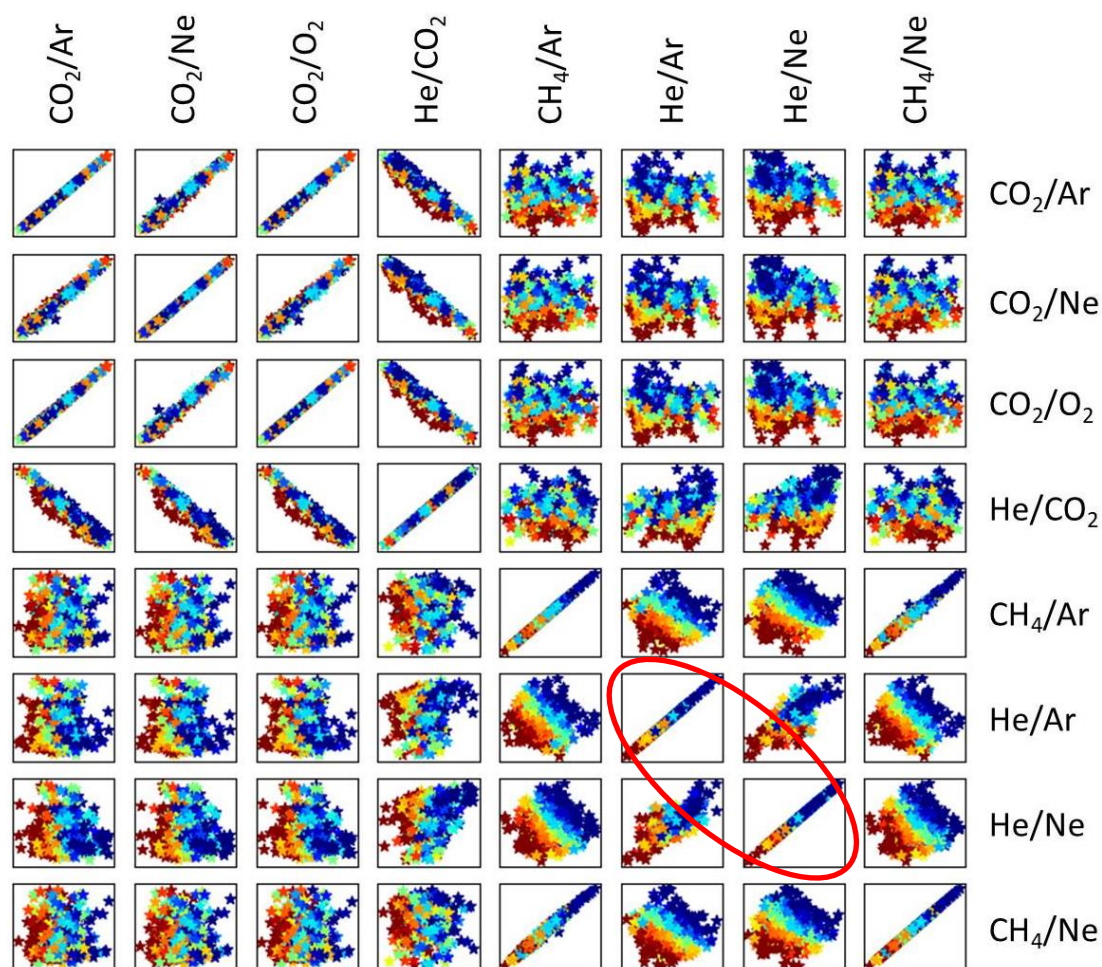


Figura 4.29. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA3 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

De forma análoga, en las Figuras 4.30, 4.31 y 4.32 se muestran los mapas de distribución de las variaciones relativas de cada componente para la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017. La PCA1 se concentra en la zona N y central del área de estudio (Fig. 4.30), la PCA2 se localiza en la zona E y SE (Fig. 4.31) y la PCA3 presenta una distribución aleatoria a lo largo de toda la zona de trabajo (Fig. 4.32).

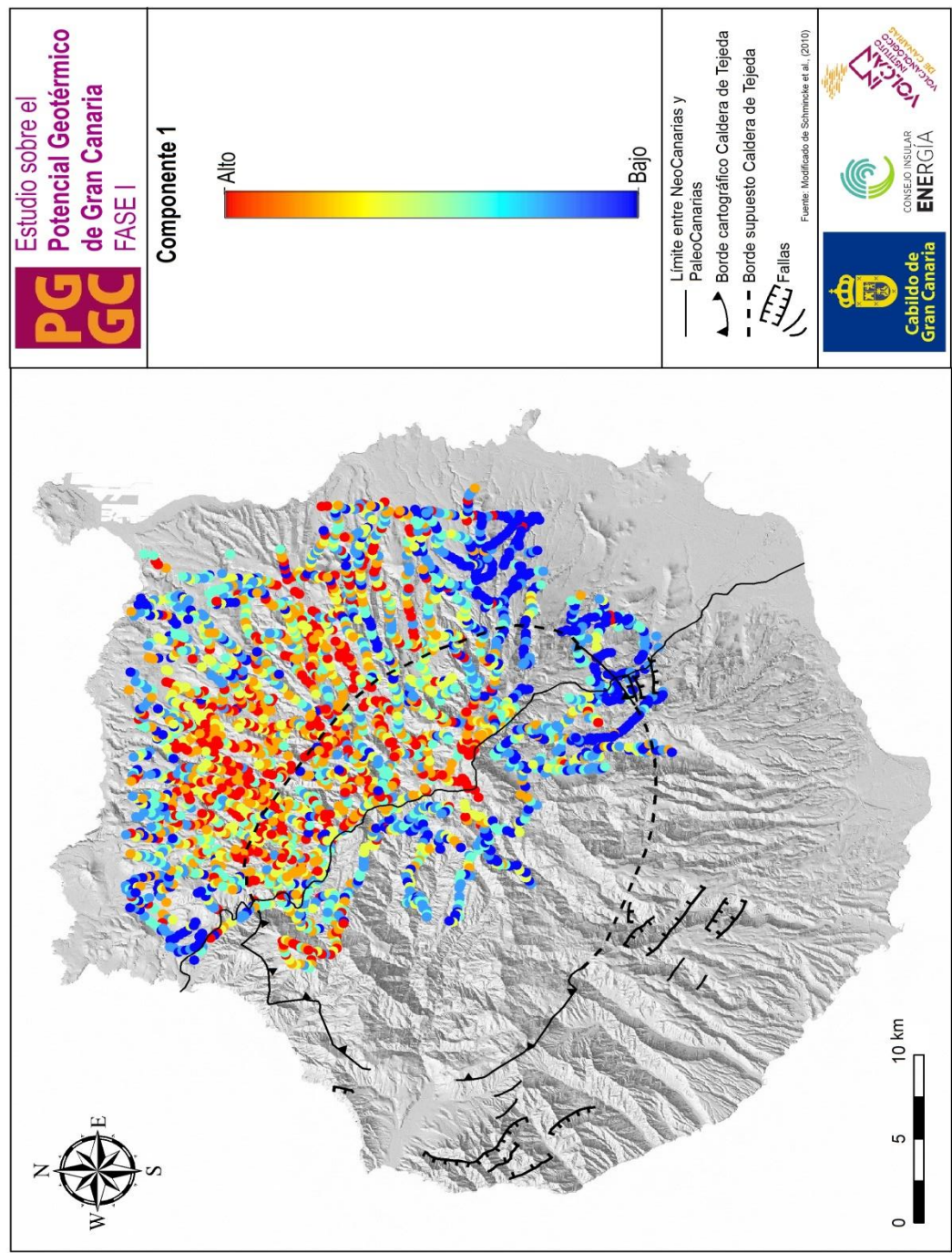


Figura 4.30. Mapa de la variación relativa de la Componente 1 (PCA1) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

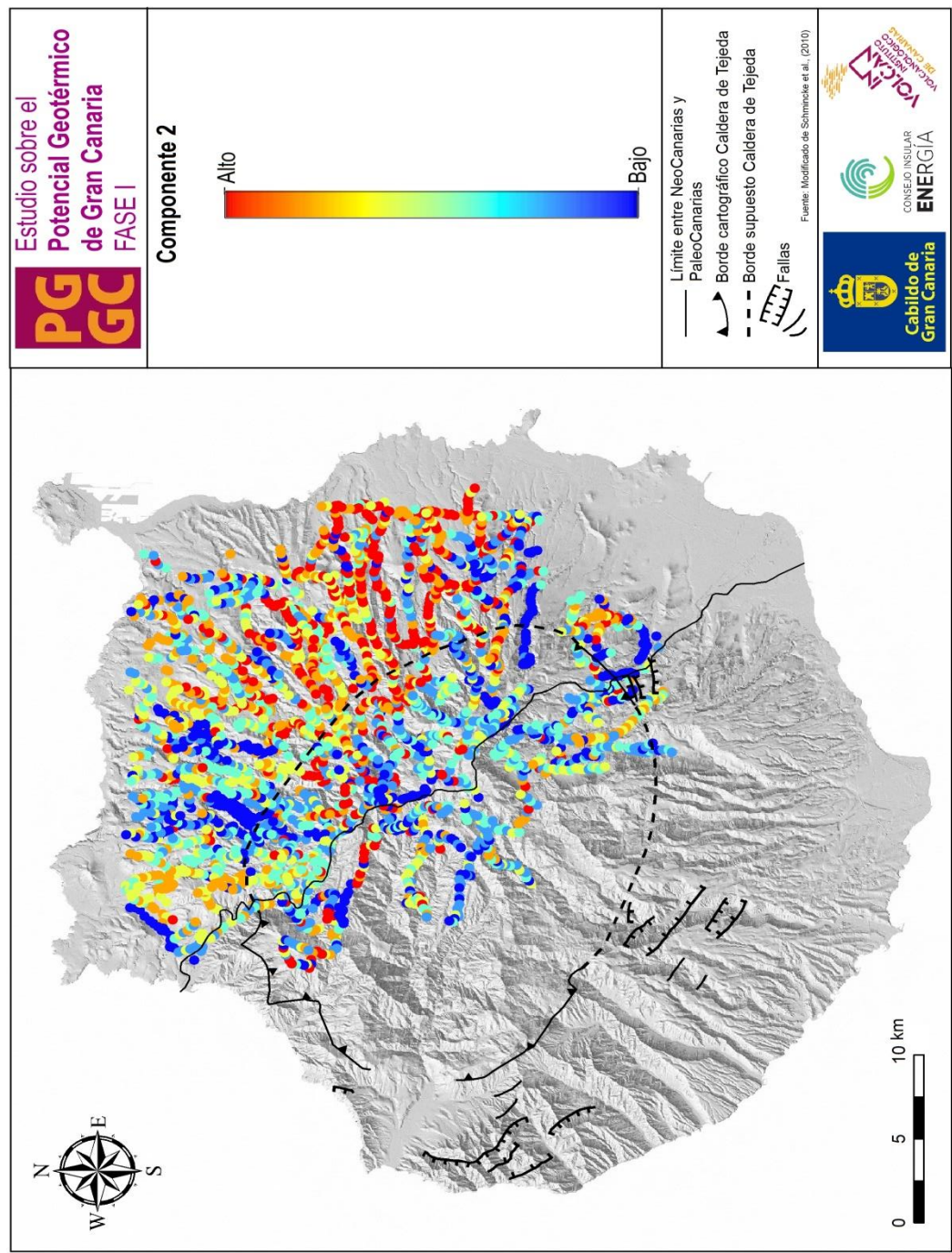


Figura 4.31. Mapa de la variación relativa de la Componente 2 (PCA2) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

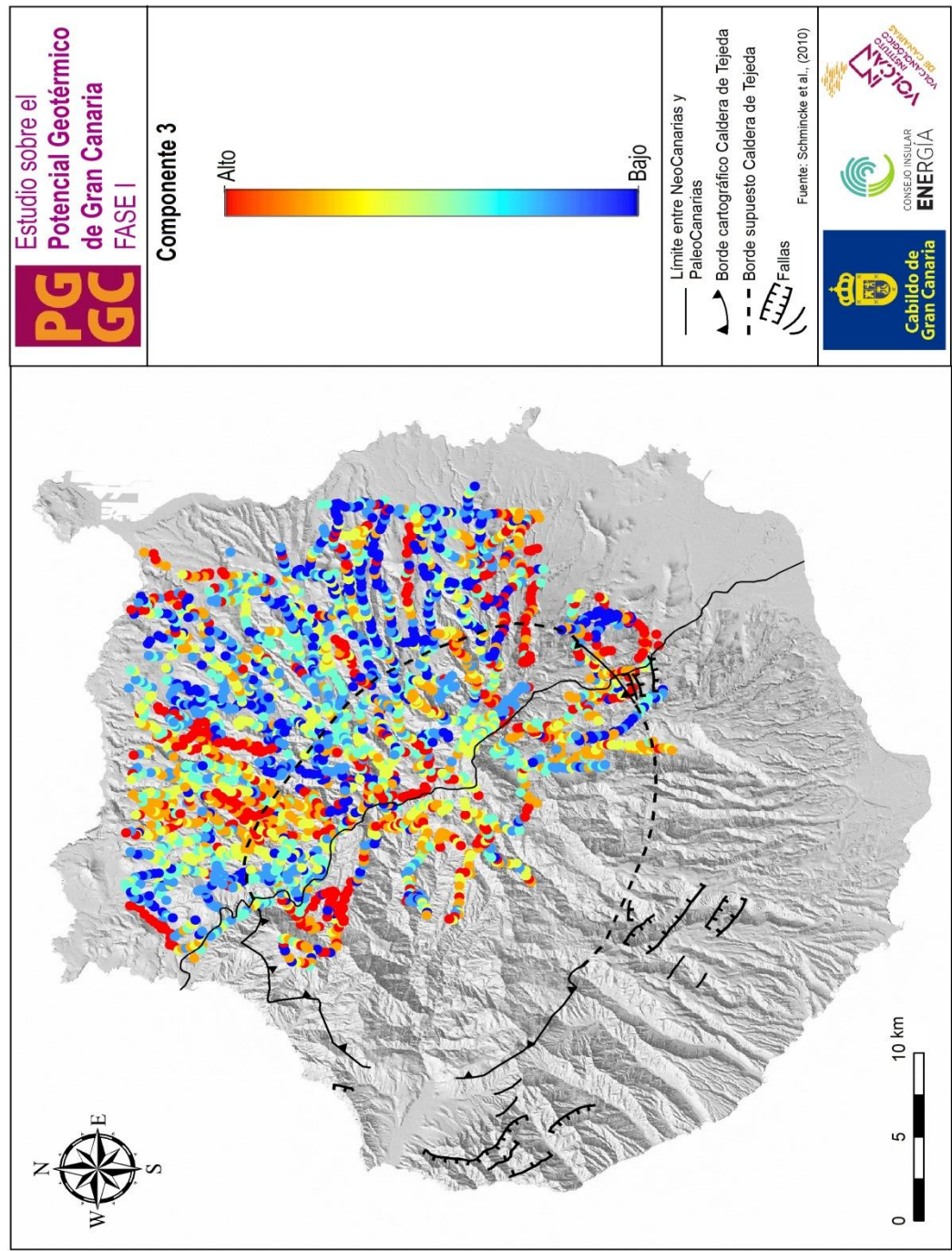


Figura 4.32. Mapa de la variación relativa de la Componente 3 (PCA3) correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

Las Figuras 4.33, 4.34 y 4.35 muestran los diagramas de correlación de las variables físico-químicas para cada PCA. La PCA1 (Fig. 4.33) presenta valores altos de CO_2 correspondientes a las relaciones CO_2/Ar , CO_2/Ne y CO_2/O_2 . Los diagramas de correlación para esta componente corroboran los resultados obtenidos en los mapas de distribución espacial de cada relación molar analizados de manera independiente (apartados 4.4.1, 4.4.2 y 4.4.3). Entonces, se puede concluir que los valores altos de PCA1 están asociados a una concentración elevada de CO_2 en la atmósfera del suelo.

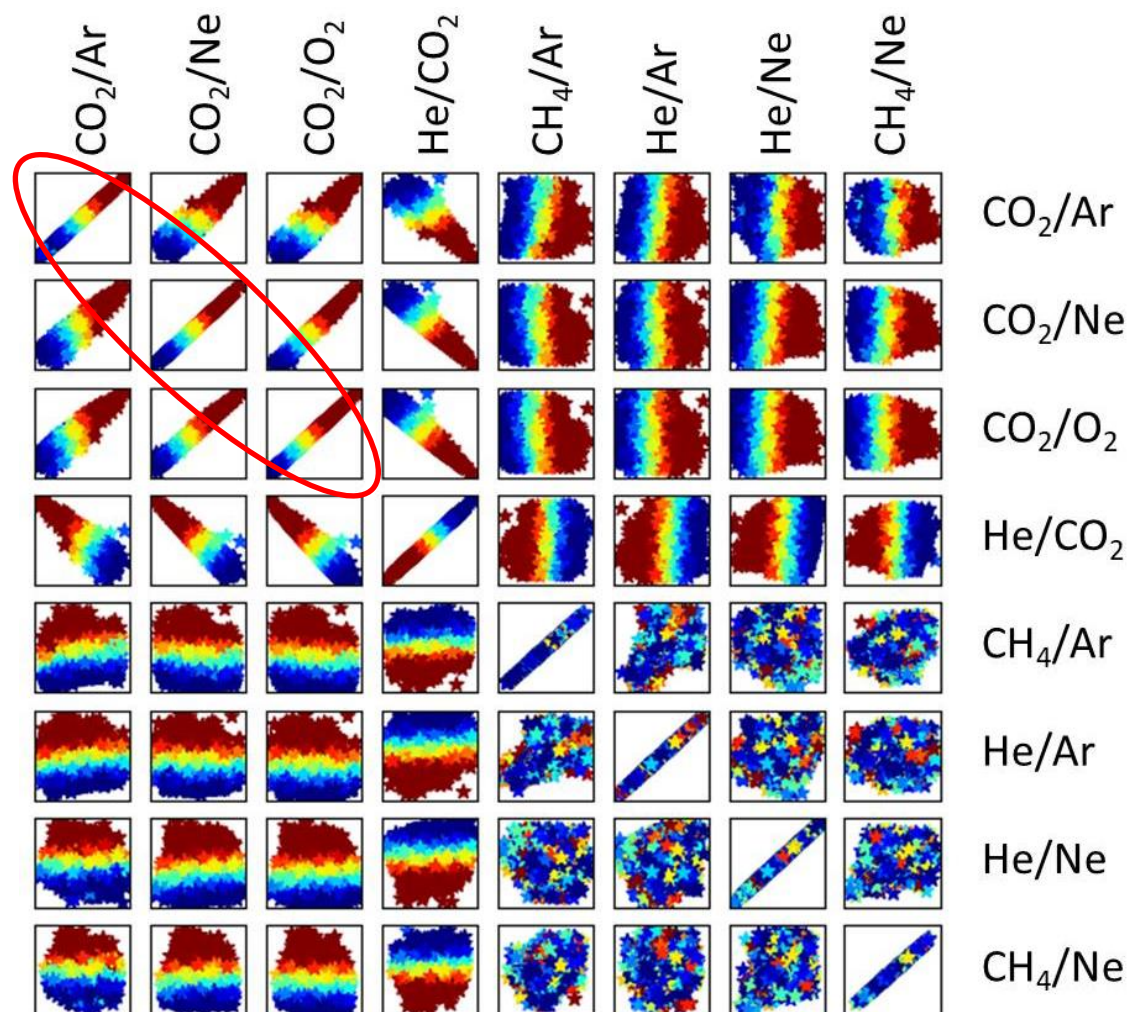


Figura 4.33. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA1 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

En el caso de la PCA2, los parámetros con mayor relevancia son el He y el CH_4 (Fig. 4.34). Los diagramas de correlación para los ratios He/CO_2 y He/Ar , confirman los

resultados observados en los mapas de distribución de ambos ratios (apartados 4.6.1 y 4.6.2). Los diagramas de correlación de las relaciones molares CH_4/Ar y CH_4/Ne presentan una progresión más clara hacia valores altos en comparación con los ratios del He. A partir de los resultados obtenidos en estas relaciones, se puede descartar una contribución atmosférica para esta segunda componente que, al revés, parece estar más relacionada con una componente endógena rica en He y CH_4 .

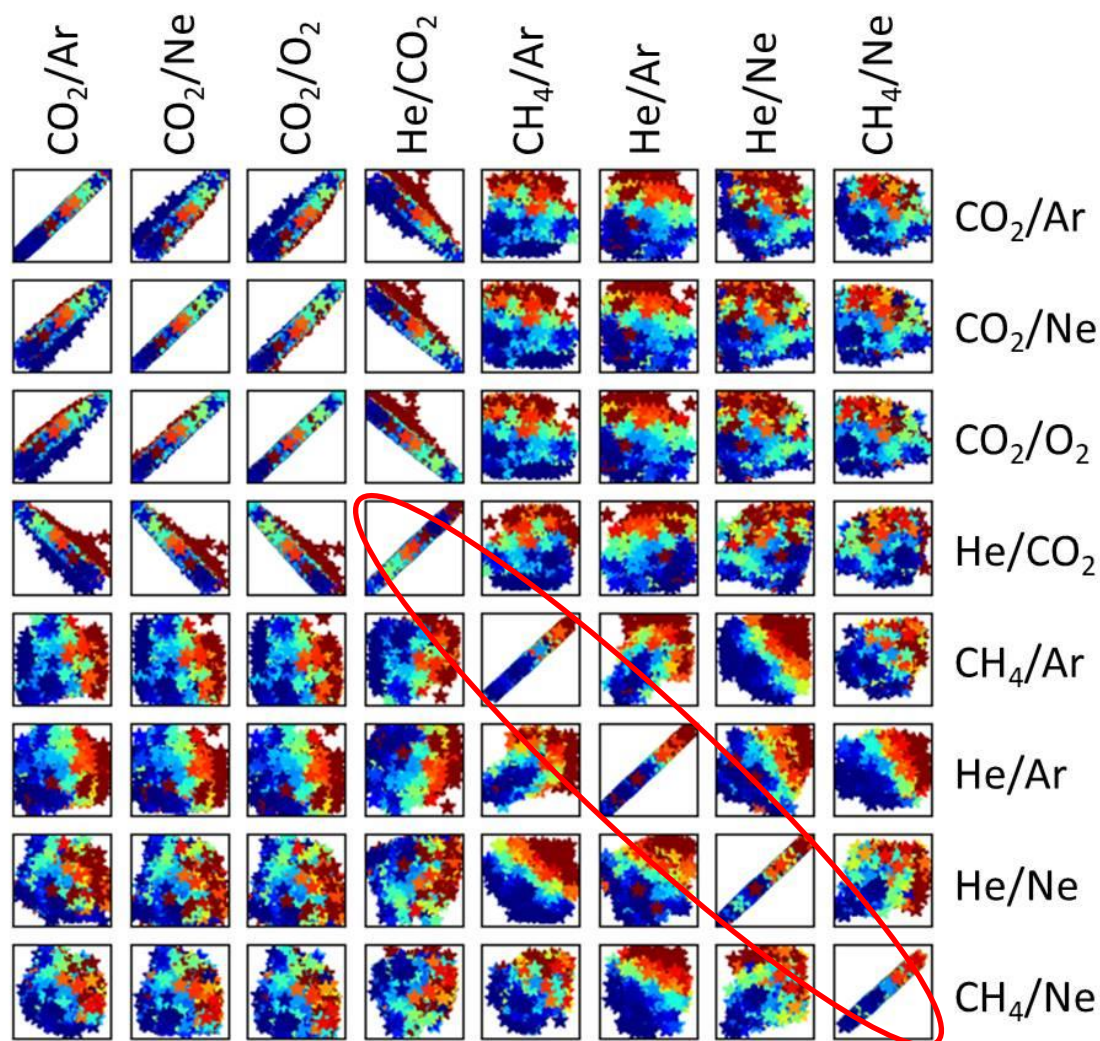


Figura 4.34. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA2 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

Para la PCA3, los diagramas de correlación no presentan una tendencia tan clara como en las otras dos componentes (Fig. 4.35). En este caso, los valores altos también se observan para el Ar y el Ne, sugiriendo contaminación atmosférica.

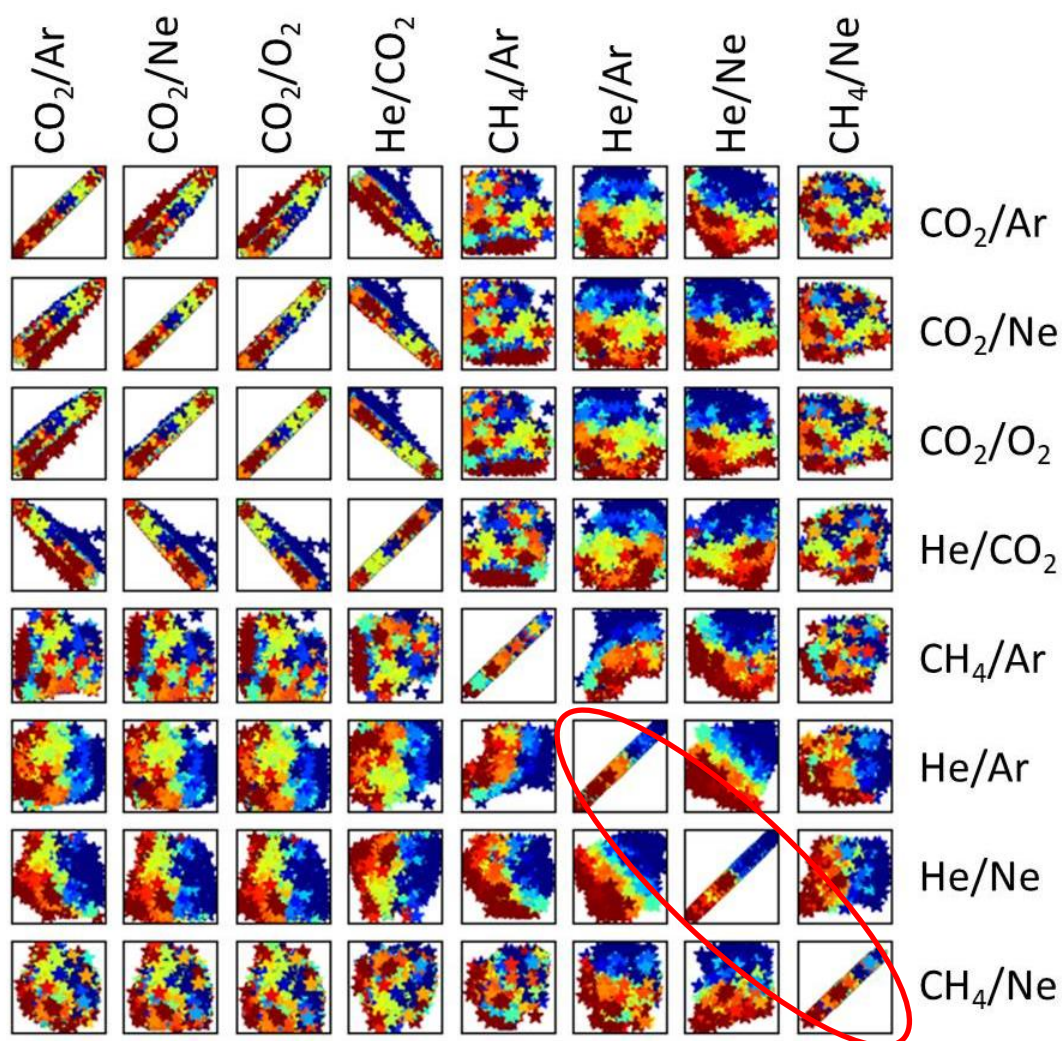


Figura 4.35. Diagramas de correlación de cada variable físico-química para la PCA3 correspondiente a la campaña realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

Para conocer la calidad de los resultados del PCA para cada campaña, se calcula la anchura espectral (*spectral width*, Sw). Este parámetro puede variar entre 0 (caso óptimo) y 1 (caso peor). Para la campaña de 2012 se obtuvo una anchura espectral de 0,29 y para la de 2017 un valor de 0,33. Ambos valores son muy similares y bajos, lo que sugiere que los datos están bien descritos mediante pocas componentes principales y que el PCA representa una descripción más eficaz respecto a los datos originales.

5. DISCUSIÓN

Los estudios de desgasificación difusa de CO_2 y otros volátiles en la atmósfera del suelo son de especial interés durante las primeras fases de exploración de recursos geotérmicos, ya que estas emanaciones gaseosas están generalmente asociadas a zonas donde existe flujo y gradiente de calor. Además, permite delimitar zonas importantes donde existe desgasificación y por ende zonas de mayor permeabilidad. Este tipo de estudios permiten la identificación de reservorios geotermales de media o alta entalpía.

El estudio de la desgasificación difusa de gases y volátiles realizado dentro de la Fase I del proyecto sobre el estudio del potencial geotérmico en la isla de Gran Canaria, ha permitido detectar y delimitar aquellas zonas que reflejan una mayor permeabilidad vertical y una mayor conexión con el sistema geotérmico en profundidad. La caracterización de la composición química e isotópica de los gases en la atmósfera del suelo del área de estudio, ha proporcionado indicadores geoquímicos (enriquecimientos, ratios, firmas isotópicas, etc.) que contribuyen a mejorar y optimizar la detección y delimitación de las zonas con mayor desgasificación de origen profundo y por lo tanto zonas más favorables para la realización de sondeos exploratorios.

Las técnicas geoquímicas utilizadas en el área de estudio permiten explicar el origen de los gases, sus mecanismos de transporte desde zonas profundas al ambiente superficial y los procesos a los que pudieran estar sometidos durante su ascenso. La combinación de estas técnicas junto con el PCA ha permitido establecer distintas zonas dentro del área de trabajo. Estas zonas se caracterizan por presentar elementos geoquímicos diferenciados que explican el modelo geoquímico de la isla de Gran Canaria. La existencia y delimitación de estas zonas se encuentran condicionadas por las características volcano-estructurales y la vegetación de la isla. A grandes rasgos, puede establecerse una primera zonificación del área de estudio en tres sectores en función de sus características geoquímicas, que se explica a continuación.

a. Área con enriquecimiento de CO_2

Las zonas que se caracterizan por presentar enriquecimiento de CO_2 se localizan al N, E y SE del área estudiada en 2012 y al N y en la zona central del área de estudio del año 2017. Este enriquecimiento también se evidencia en los diagramas ternarios que muestran las concentraciones relativas de $\text{N}_2\text{-CO}_2\text{-O}_2$ (Figuras 4.36A y 4.36B para 2012

y 2017, respectivamente) y N₂-CO₂-Ar (Figuras 4.37A y 4.37B para 2012 y 2017, respectivamente).

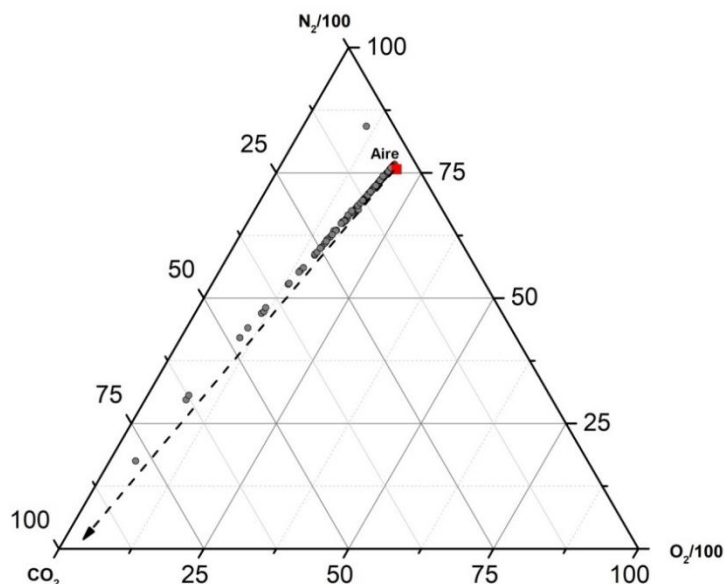


Figura 4.36A. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N₂, CO₂ y O₂ medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

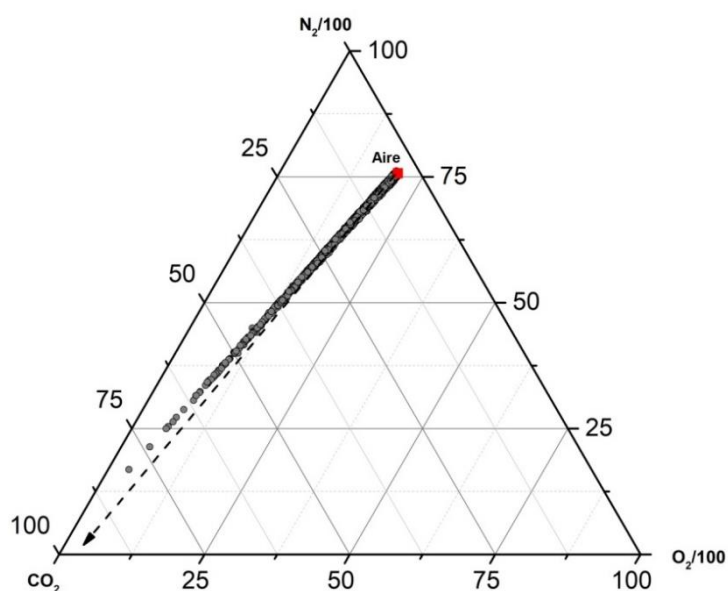


Figura 4.36B. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N₂, CO₂ y O₂ medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

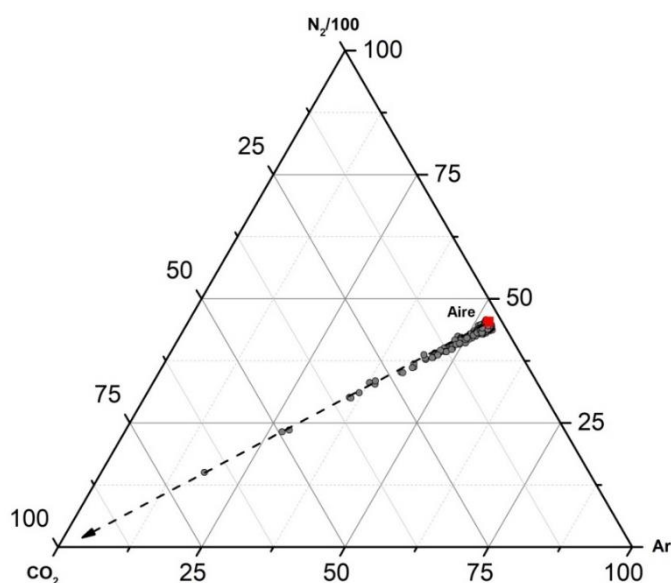


Figura 4.37A. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N_2 , CO_2 y Ar medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

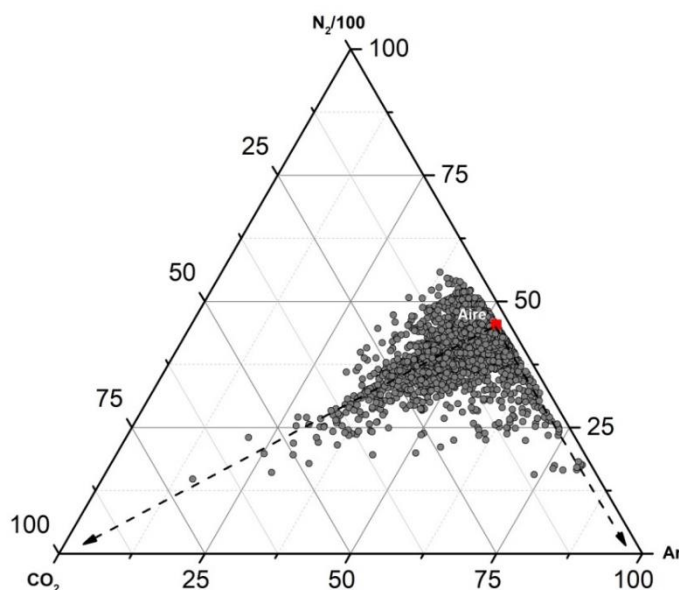


Figura 4.37B. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N_2 , CO_2 y Ar medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

Una de las posibles procedencias de este CO_2 sería de los acuíferos que pueden encontrarse saturados en este gas. Las aguas subterráneas son ricas en CO_2 y por

procesos de exolución el gas asciende hacia la superficie. En el dominio minero de Atidama estudiado en el año 2012, el CO₂ presenta una componente endógena importante en comparación con el área de 2017. El análisis estadístico-gráfico de los datos de concentración de CO₂ en la atmósfera del suelo (Fig. 4.7A) sugería la existencia de una población III o pico que representa el 13,8% de los datos y está relacionada con el origen profundo del CO₂. Además, en la Figura 4.12A donde se representaba el diagrama binario de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ vs. la inversa de la concentración de CO₂ en las muestras de gas del suelo, se observaba una mayor tendencia de las muestras hacia el reservorio endógeno o volcano-hidrotermal. El balance de masas corrobora esa tendencia hacia el origen profundo del CO₂, ya que para la zona estudiada en 2012 se obtiene un 17% de contribución volcano-hidrotermal comparado con el 10% obtenido para la campaña de 2017.

Otra posible fuente para el CO₂ correspondiente a las anomalías observadas en la campaña de 2017 es el origen biogénico, ya que en esta zona de la isla es donde hay mayor vegetación. El análisis estadístico-gráfico de los datos de concentración de CO₂ en la atmósfera del suelo (Fig. 4.7B) sugiere la existencia de una única población log-normal, y esta observación justifica una única fuente predominante de producción para el CO₂. Además del análisis estadístico-gráfico, la observación de las relaciones molares CO₂/Ar, CO₂/O₂ y CO₂/Ne relativamente altos en la atmósfera del suelo apoyan el origen biogénico de estas emisiones dejando constancia, a su vez, de la existencia de una importante contribución atmosférica, como se observaba en la Figura 4.12B, en la que se representaba el diagrama binario de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ vs. la inversa de la concentración de CO₂ en las muestras de gas del suelo.

b. Área con enriquecimiento de He

La zona que se caracteriza por presentar enriquecimiento de He solo se observa al E y SE del área de estudio correspondiente a la campaña realizada en el año 2017. Esto constituye una evidencia de un aporte de gases de origen endógeno, que también se refleja en las relaciones molares He/CO₂ y He/Ar relativamente altas observadas en la atmósfera del suelo. Esta fuente endógena puede estar formada por He procedente de sistemas volcánicos-hidrotermales, pero también podría tener una contribución de He radiogénico generado en la corteza. Este enriquecimiento de He y las relaciones molares altas se evidencia también en los diagramas ternarios que muestran las concentraciones relativas de N₂-He-CO₂ y N₂-He-Ar para la campaña realizada en 2017 (Figuras 4.38 y 4.39, respectivamente).

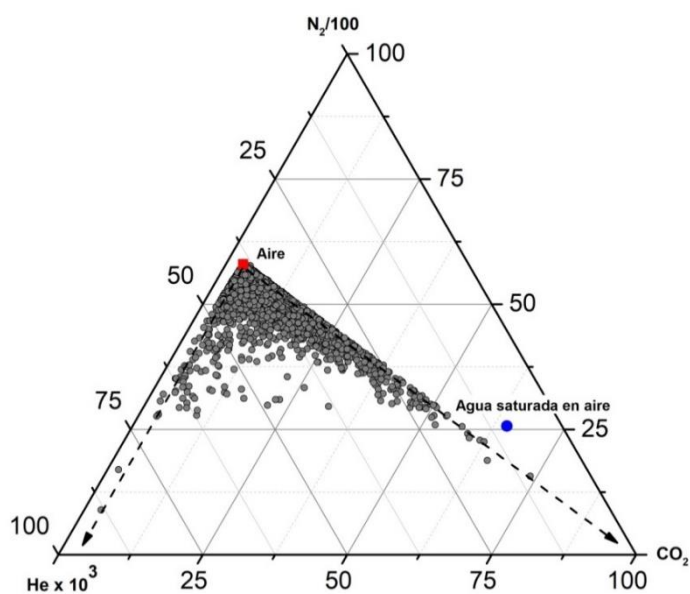


Figura 4.38. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N_2 , He y CO_2 medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

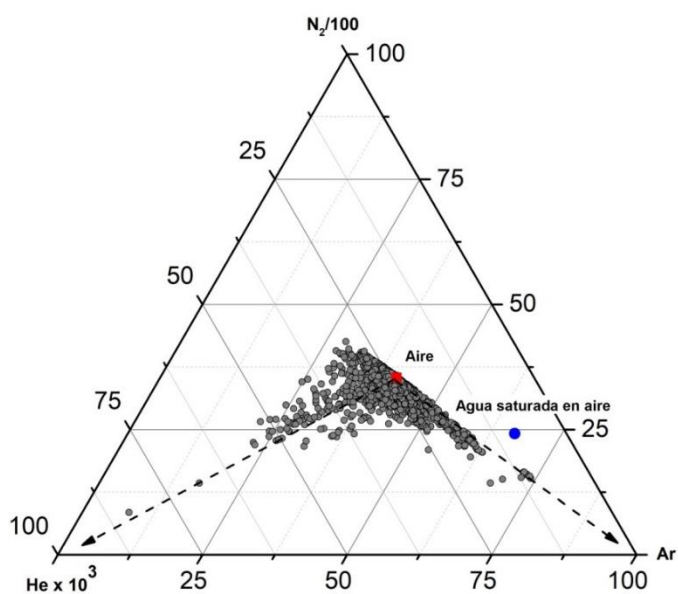


Figura 4.39. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de N_2 , He y Ar medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2017.

Durante el ascenso de estos gases de origen profundo, tienen lugar una serie de procesos que contribuyen a la caracterización geoquímica de estas emanaciones difusas (mezcla con agua subterránea, aportación de CO₂ de origen biogénico, mezcla con agua meteórica y/o mezcla con aire atmosférico). Otros procesos como la degradación térmica y/o la acción de bacterias sobre la materia orgánica, podrían explicar los ligeros enriquecimientos en las relaciones molares de H₂/CO₂ y CH₄/CO₂ en la atmósfera del suelo observados en esta zona.

c. Área con enriquecimiento de metano (CH₄)

Sólo se observa en la zona central y al SO de la zona estudiada en 2012. Este enriquecimiento de CH₄ se evidencia también en el diagrama ternario que muestra las concentraciones relativas de CH₄-CO₂-Ar (Figuras 4.42).

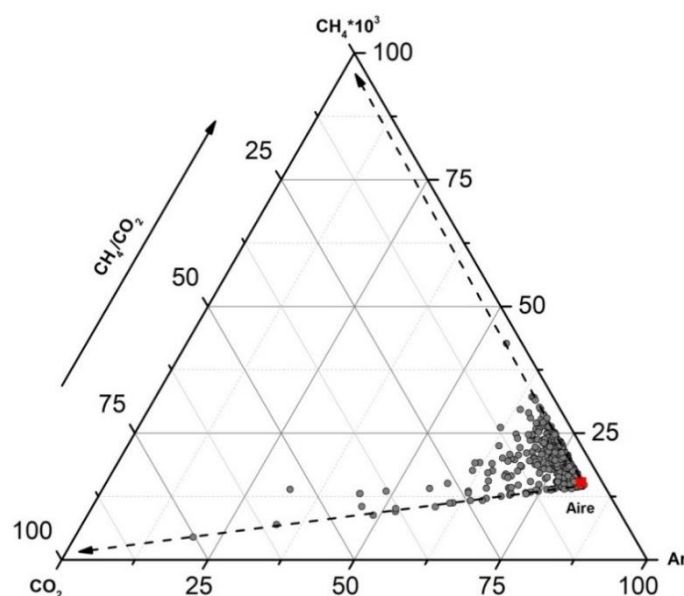
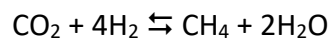


Figura 4.40. Diagrama ternario de las concentraciones relativas de CH₄, CO₂ y Ar medidas durante la campaña de geoquímica de gases en la atmósfera del suelo realizada en la isla de Gran Canaria en 2012.

El CH₄ puede tener un origen orgánico, por desgasificación magmática o por reducción de CO₂, siendo la contribución volcánica la de menor aportación. Sin embargo, el CH₄ ha sido usado frecuentemente en estudios de exploración geotérmica (Cardellini et al, 2003b; D'Amore y Panichi, 1980; Ellis y Mahon, 1977; Etiope et al, 2007; Giggenbach, 1980; Gunter y Musgrave, 1971), debido a que se trata de una herramienta útil para

estimar la temperatura del reservorio geotermal usando el geotermómetro de Fischer-Tropsch basado en el siguiente equilibrio:



Otros autores han realizado trabajos de desgasificación de CH_4 en Tenerife, en concreto en La Caldera de Las Cañadas (Hernández et al. 2000), obteniendo resultados interesantes.

6. CONCLUSIONES

Cada sistema geotérmico presenta peculiaridades que son reflejadas en la química de los fluidos geotermales y en sus potenciales aplicaciones. Sin embargo, todos ellos tienen en común la existencia de una fuente de calor situada a pocos kilómetros de profundidad.

En toda la zona de estudio, se observan valores relativamente bajos de emisión difusa de CO₂, por lo tanto, estos resultados sugieren que el componente advectivo para el transporte de los gases desde zonas profundas hacia el ambiente superficial es relativamente pequeño.

Los resultados obtenidos son coherentes ya que en base a los cálculos de termobarometría de piroxenos junto con estudios barométricos a partir de inclusiones fluidas realizadas por autores como Hansteen et al. (1998) han permitido reconstruir el sistema magmático de Gran Canaria para los últimos 4 Ma (Juncá, 2008). Una de las conclusiones obtenidas dentro del trabajo de tesis de Meritxel Aulinas es que el vulcanismo holoceno de la isla de Gran Canaria es mantélico (15-20 km de profundidad) y no genera cámaras magmáticas en superficie, por lo que no aparecen anomalías geoquímicas significativas.

El PCA muestra la existencia de una importante componente común (PCA1) en ambas campañas, con un 51% y 49% del total de la variación relativa del modelo para 2012 y 2017, respectivamente. Esta primera componente (PCA1) está definida por la existencia de enriquecimiento en CO₂. La segunda componente (PCA2) representa el 26% de total de la variación relativa del modelo en ambos casos. Esta componente está ligada a un enriquecimiento de He y CH₄. Estos enriquecimientos relativos indican que esas zonas presentan una mayor permeabilidad vertical al ascenso de fluidos de origen profundo. Estos fluidos podrían migrar hacia la superficie desde un hipotético sistema hidrotermal en profundidad. La existencia de dicho sistema no puede ser postulada a través de este tipo de estudios, pero pueden delimitar las zonas preferentes para realizar estudios posteriores que incluyan geoquímica de las aguas subterráneas (Volumen IV) y estudios magnetotelúricos (Volumen V). La tercera componente (PCA 3), tiene menor importancia ya que no muestra un patrón de distribución espacial tan claro como las anteriores. Esta componente parece estar relacionada con la contribución atmosférica (Ar y Ne), por lo que no es de interés para el estudio del potencial geotérmico de la isla de Gran Canaria.

7. REFERENCIAS

- Abasov, M., Djafarov, I., Askerov, G. (1990): Computer based system for exploration, optimization, and reserve estimation at the Bakhar Field, South Apsheron, Azerbaijan, SSR. *Computers & Geosciences*, 16: 245-249.
- Aiuppa, A. Fischer, T.P., Plank, T., Bani, P. (2019): CO₂ flux emissions from the Earth's most actively degassing volcanoes, 2005-2015. *Science Reports*, 9: 5442-5459.
- Albert-Beltrán, J., Araña, V., Diez, J., Valetin, A. (1990): Physical-chemical conditions of the Teide volcanic system (Tenerife, Canary Islands). *Journal of Volcanology and Geothermal Resources*, 43: 321-332.
- Allard, P., Le Bronec, J., Morel, P., Vavasasseur, P., Faivre-Pierret, R., Robe, M., Roussel, C., Zetwoog, P. (1987): Geochemistry of soil gas emanations from Mt. Etna, Sicily. *Terra Cognita*, 7: 407.
- Allard, P., Carbonelle, J., Dajlevic, D., Le Bronnec, J., Morel, P., Robe, M., Maurenas, J., Faive-Pierret, R., Martin, D., Sabroux, J., Zettwoog, P. (1991): Eruptive and diffuse emissions of CO₂ from Mount Etna. *Nature*, 351: 387-391.
- Arellano, S., Yalire, M., Galle, B., Bobrowski, N., Dingwell, A., Johanssona, M., Norman, P. (2017): Long-term monitoring of SO₂ quiescent degassing from Nyiragongo's lava lake. *Journal of African Earth Sciences*, 134: 866-873.
- Armstrong, M., Carignan, J. (1997). *Géostatistique linéaire, application au domaine minier*. Fontainebleau: École des Mines de Paris.
- Bagnato, E., Aiuppa, P., Parello, F., Calabrese, S., D'Alessandro, W., Mather, T. A., McGonigle, A. J. S., Pyle, D. M., Wängberg, I. (2007): Degassing of gaseous (elemental and reactive) and particulate mercury from Mount Etna volcano (Southern Italy). *Atmospheric Environment*, 41: 7377-7388.
- Bagnato, E., Allard, P., Parello, F., Aiuppa, A., Calabrese, S., Hammouya, G. (2009): Mercury gas emissions from La Soufrière Volcano, Guadeloupe Island (Lesser Antilles). *Chemical Geology*, 266: 267-273.
- Bagnato, E., Viveiros, F., Pacheco, J.E., D'Agostino, F., Silva, C., Zanon, V. (2018): Hg and CO₂ emissions from soil diffuse degassing and fumaroles at Furnas Volcano (São Miguel Island, Azores): gas flux and thermal energy output. *Journal of Geochemical Exploration*, 190: 39-57.
- Barnes, C. Allison, G. (1988): Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Journal of Hydrology*, 100: 143-176.

- Baubron, J., Allard, P., Toutain, J. (1990): Diffuse volcanic emissions of carbon dioxide from Vulcano Island, Italy. *Nature*, 344: 51-53.
- Baubron, J. C., Mathieu, R., Miele, G. (1991): Measurement of gas flows from soil in volcanic areas: The accumulation method. International Conference in Active Volcanoes and Risk Mitigation, Napoli, Italy.
- Belin, R. (1959): Radon in the New Zealand geothermal regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 16, 181-191.
- Bertrami, R., Buonasorte, G., Ceccarelli, A., Lombardi, S., Pieri, S. and Scandiffio, G. (1990): Soil gases in geothermal prospecting: two case histories (Sabatini volcanoes and Albani Hills, Latium, Central Italy. *Journal of Geophysical Research*, 95, B13: 21475-21481.
- Bini, G., Chiodini, G., Cardellini, C., Vougioukalakis, G. E., Bachmann, O. (2019): Diffuse emission of CO₂ and convective heat release at Nisyros caldera (Greece). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 376: 44-53.
- Bloomberg, S., Werner, C., Rissmann, C., Mazot, A., Horton, T., Gravley, D., Kennedy, B., Oze, C. (2014): Soil CO₂ 3emissions as a proxy for heat and mass flow assessment, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15: 4885-4904.
- Boichu, M., Oppenheimer, C., Tsanev, V., Kyle, P. R. (2010): High temporal resolution SO₂ flux measurements at Erebus volcano, Antarctica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 190: 325-336.
- Burton, M. R., Salerno, G. G., D'Auria, L., Caltabiano, T., Murè, F., Maugeri, R. (2015): SO₂ flux monitoring at Stromboli with the new permanent INGV SO₂ camera system: A comparison with the FLAME network and seismological data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 300: 95-102.
- Burton, M. R, Sawyer, G. M and Granieri, D. (2013): Deep carbon emissions from volcanoes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 75: 323-354.
- Carbonelle, J., Dajlevic, D., LeBronce, J., Morel, P., Obert, J. C., Zettwoog, P. (1985): Etna: Composantes sommitales et pariétales des émission de gaz carbonique. *Bull. PIRPSEV-CNRS*, 108, 64 pp.
- Cardellini, C., Chiodini, G., Frondini, F. (2003a): Application of stochastic simulation to CO₂ flux from soil: Mapping and quantification of gas release. *Journal of Geophysical Research*, 108: 2425-2438.

- Cardellini, C., Chiodini, G., Frondini, F., Granieri, D., Lewicki, L., Peruzzi, L. (2003b): Accumulation chamber measurements of methane fluxes: application to volcanic-geothermal areas and landfills. *Applied Geochemistry*, 18: 45-54.
- Chica-Olmo, M. (1987): Análisis geoestadístico en el estudio de la explotación de recursos minerales, Tesis de Doctorado. Universidad de Granada.
- Chiodini, G., Frondini, F. (2001): Carbon dioxide degassing from the Albani Hills volcanic region, Central Italy. *Chemical Geology*, 177: 67-83.
- Chiodini, G., Frondini, F., Raco, B. (1996): Diffuse emission of CO₂ from the Fossa crater, Vulcano Island (Italy). *Bulletin of Volcanology*, 48: 41-50.
- Chiodini, G., Cioci, R., Guidi, M., Raco, B., Marini, M. (1998): Soil flux measurements in volcanic and geothermal areas. *Applied Geochemistry*, 13: 543-552.
- Chiodini, G., Avino, R., Brombach, T., Caliro, S., Cardellini, C., De Vita, S., Frondini, F., Granieri, D., Marotta, E., Ventura, G. (2004): Fumarolic and diffuse soil degassing west of Mount Epomeo, Ischia, Italy. *Journal of Volcanology and Geophysical Research*, 133: 291-309.
- Chiodini, G., Baldini, A., Barberi, F., Carapezza, M.L., Cardellini, C., Frondini, F., Granieri, D., Ranaldi, M. (2007): Carbon dioxide degassing at Latera caldera (Italy): Evidence of geothermal reservoir and evaluation of its potential energy. *Journal of Geophysical Research*, 112: B12204-B12221.
- Chiodini, G., Cardellini, C., Lamberti, M.C., Agosto, M., Caselli, A., Liccioli, C., Tamburello, G., Tassi, F., Vaselli, O., Caliro, S. (2015): Carbon dioxide diffuse emission and thermal energy release from hydrothermal systems at Copahue-Caviahue Volcanic Complex (Argentina). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 304: 294-303.
- Christensen, R. (1993): Quadratic covariance estimation and equivalence of predictions. *Mathematical Geology*, 25: 541-558.
- Cigolini, C., Poggi, P., Ripepe, M., Laiolo, M., Ciamberlini, C., Delle Donne, D., Olivieri, G., Coppola, D., Lacanna, G., Marchetti, E., Piscopo, D., Genco, R. (2009): Radon surveys and real-time monitoring at Stromboli volcano: influence of soil temperature, atmospheric pressure and tidal forces on ²²²Rn degassing. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 184: 381-388.

- Comisión Europea (1999): Blue book on geothermal resources: a strategic plan for the development of European geothermal sector. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg. ISBN: 9282858030, 9789282858035.
- Craig, H. (1953): The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3: 53-92.
- Cressie, N. (1985): Fitting variogram models by weighted least squares. *Mathematical Geology*, 17: 563-586.
- D'Alessandro, W., Parello, F. (1997): Soil gas prospection of He, ^{222}Rn and CO_2 : Vulcano Porto area, Aeolian Islands, Italy. *Applied Geochemistry*, 12: 213-224.
- D'Amore, F., Panichi, C. (1980): Evaluation of deep temperatures by a new gas geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 549-556.
- Deering, P. L. C. D., Werner, C., Torres, C. (2019): Origin and quantification of diffuse CO_2 and H_2S emissions at Crater Hills, Yellowstone National Park. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 377: 117-130.
- Del Pezzo, E., Gasparini, P., Mantovani, M., Martini, M., Capadi, G., Gomez, Y., Pece, R. (1981): A case of correlation between Rn anomalies and seismic activity on a volcano (Volcano Island, Southern Tyrrhenian Sea). *Geophysical Research Letters*, 8: 962-965.
- Deutsch, C. & Journel, A. (1998): GSLIB: Geostatistical software library and users guide, 2nd Ed. Oxford University Press, New York, 369 pp.
- Díaz Lagos, M., Sajo-Bohus, L., Sandoval Garzón, M.A., Vergara Gómez, I., Martínez-Ovalle, S.A. (2019): Radon concentration in hydrogeothermal deposit and spas of Boyacá, Colombia. *Applied Radiation and Isotopes*, 145: 131-136.
- Duddridge, G. A., Grainger, P., & Durrance, E. M. (1991). Fault detection using soil gas geochemistry. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 24(4), 427-435.
- Ellis, A. & Mahon, W. (1977): Chemical and geothermal systems: New York, NY, Academic Press, 392 pp.
- Etioppe, G. & Lombardi, S. (1995): Evidence for radon transport by carrier gas through faulted clays in Italy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 193: 291-300.
- Etioppe, G. & Martinelli, G. (2002): Migration of carrier and trace gases in the geosphere: an overview. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 129: 185-204.

- Etiope, G., Fridriksson, T., Italiano, F., Winiwarter, W., Theloke, J. (2007): Natural emissions of methane from geothermal and volcanic sources in Europe. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 165: 76–86.
- Farrar, C., Sorey, M., Evans, W., Howle, J., Kerr, B., Kennedy, B., King, C., and Southon, J. (1995): Forest-killing diffuse CO₂ emission at Mammoth Mountain as a sign of magmatic unrest, *Nature*, 376: 675-678.
- Ferrara, R., Mazzolai, B., Lancillota, E., Nucaro, E., Pirrone, N. (2000): Volcanoes as emission sources of atmospheric mercury in the Mediterranean basin. *Science of the Total Environment*, 259: 115-121.
- Fickel, M., Delgado Granados, H. (2017): On the use of different spectral windows in DOAS evaluations: Effects on the estimation of SO₂ emission rate and mixing ratios during strong emission of Popocatepetl volcano. *Chemical Geology*, 462: 67-73.
- Finlayson, J.B. (1992): A soil gas survey over rotorua geothermal field, Rotorua, New Zealand. *Geothermics*, 21: 181-195.
- Fleischer, L., Mogro-Campero, A. (1978): Association of subsurface radon changes in Alaska and the north-eastern United States with earthquake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1061-1071.
- Fridriksson, T., Reykr Kristjánsson, R., Armannsson, A., Margretardóttir, E., Olafsdóttir, S., Chiodini, G. (2006): CO₂ emissions and heat flow through soil, fumaroles, and steam heated mud pools at the Reykjanes geothermal area, SW Iceland. *Applied Geochemistry*, 21: 1551-1569.
- Fronadini, F., Chiodini, G., Caliro, S., Cardellini, C., Granieri, D., Ventura, G. (2004): Diffuse CO₂ degassing at Vesuvio, Italy. *Bulletin of Volcanology*, 66: 642-651.
- Gerlach, T.M., Doukas, M.P., Mcgee, K.A., Kessler, R. (2001): Soil efflux and total emission rates of magmatic CO₂ at the Horseshoe Lake tree kill, Mammoth Mountain, California, 1995-1999. *Chemical Geology*, 177: 101-116.
- Gerlach, T. (1989): Degassing of carbon dioxide from basaltic magma at spreading centres: I. Afar transitional basalts. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 39: 211-219.
- Gerlach, T. & Tylor, B. (1990): Carbon isotope constraints on degassing of carbon dioxide from Kilauea volcano. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2051-2058.
- Gerlach, T.M. & Graeber, E.J. (1985): Volatile budget of Kilauea volcano. *Nature*, 313: 273-277.

- Giammanco, S., Gurrieri, S., Valenza, M. (1995): Soil CO₂ degassing on Mt Etna (Sicily) during the period 1989-1993: discrimination between climatic and volcanic influences. *Bulletin of Volcanology*, 57: 52-60.
- Giammanco, S., Inguaggiato, S., Valenza, M. (1998): Soil and fumarole gases of Mount Etna: geochemistry and relations with volcanic activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 81: 297-310.
- Giammanco, S., Sims, K. W. W., Neri, M. (2007): Measurements of ²²⁰Rn and ²²²Rn and CO₂ emissions in soil and fumarole gases on Mt. Etna volcano (Italy): implications for gas transport and shallow ground fracture. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8: 1-14.
- Giggenbach, W. (1980): Geothermal gas equilibrium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 2021-2032.
- Giggenbach, W. (1987): Redox processes governing the chemistry of fumarolic gas discharges from White Island, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 2: 143-161.
- Giggenbach, W.F., (1992): The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting. *Proceedings of the International Symposium of Water-rock Interaction*, Balkema, Rotterdam, v. 7: p. 873-878.
- Giggenbach, W. (1996): Chemical composition of volcanic gases. In *monitoring and mitigation of volcanic hazards*, edited by Scarpa and R. Tilling. Springer Verlag, New York 221- 256.
- Gingrich, J. & Fischer, J. (1976): Uranium exploration using the Track Etchmethod. *Exploration of Uranium Ore Deposits, Symposium Proceedings, Viena'76*, STI/PUB434, Internatinal Atomic Energy Agency. Viena 213-227.
- Gluekauf, E. (1946): A microanalysis of helium and neon contents of air. *Proceedings of the Royal Society A*, 185: 98-119.
- Goovaerts, P. (1999): Impact of the simulation algorithm, magnitude of ergodic fluctuation and number of realizations on the spaces of uncertainty of flow properties. *Stochastic Environment Research and Risk Assessment*, 13: 161-182.
- Goovaerts, P. (2001): Geostatistical modelling of uncertainty in soil science. *Geoderma* 103, 3-26.
- Granieri, D., Chiodini, G., Avino, R., Caliro, S., (2014): Carbon dioxide emission and heat release estimation for Pantelleria Island (Sicily, Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 275: 22-33.

- Durrance, E.M. and Gregory, R.G. 1987. Helium and radon transport mechanisms, heat flow and hydrothermal circulation in south-west England. *Proceedings of the Ussher Society*, 6, 555-556
- Gunter, B. & Musgrave, B. (1971): New evidence in the origin of methane in hydrothermal gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35: 113-118.
- Hanson MC, Oze C, Horton TW (2014): Identifying blind geothermal systems with soil CO₂ surveys. *Applied Geochemistry*, 50: 106-114.
- Hansteen T.H, Klügel A., Schmincke H-U. (1998): Multi-stage magma ascent beneath the Canary Islands: evidence from fluid inclusions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 132: 48-64.
- Harley, N., Chittaporn, P., Medora, R., Merrill, R., Wanitsooksumbut, W., (2005): Thoron versus radon: measurement and dosimetry. *International Congress Series*, 1276: 72-75.
- Hayer, C. S., Wadge, G., Edmonds, M., Christopher, T. (2016): Sensitivity of OMI SO₂ measurements to variable eruptive behaviour at Soufrière Hills Volcano, Montserrat. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 312: 1-10.
- Heiligmann, M., Stix, J., Williams-Jones, G., Sherwood, B., Garzón, G. (1997): Distal degassing of radon and carbon dioxide on Galeras volcano, Colombia: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 77: 267-283.
- Henley, R. W., Hughes, G. O. (2016): SO₂ flux and the thermal power of volcanic eruptions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 324: 190-199.
- Hernández, P. (1997): Estudio geoquímico de gases y volátiles en la Caldera de Las Cañadas del Teide, Tenerife, Islas Canarias España. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Madrid.
- Hernández, P.A., Pérez, N.M., Salazar, J.M., Nakai, S., Notsu, K., and Wakita, H., (1998): Diffuse emissions of carbon dioxide, methane, and helium-3 from Teide volcano, Tenerife, Canary Islands. *Geophysical Research Letters*, 25: 3311-3314.
- Hernández, P., Pérez, N., Salazar, J., Sato, M., Notsu, K., Wakita, H. (2000): Soil gas CO₂, CH₄ and H₂ distribution in and around Las Cañadas Caldera, Tenerife, Canary Islands, Spain. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 103: 425-438.
- Hernández, P., Notsu, K., Salazar, J., Mori, T., Natale, G., Okada, H., Virgili, G., Shimoike, Y., Sato, M., Pérez, N. (2001a): Carbon dioxide degassing by advective flow from Usu Volcano, Japan. *Science*, 292: 83-86.

- Hernández, P., Salazar, J., Shimoike, Y., Mori, T., Notsu, K., Pérez, N. (2001b): Diffuse emission of CO₂ from Miyakejima volcano, Japan. *Chemical Geology*, 177: 175-185.
- Hernández, P., Notsu, K., Tsurumi, M., Mori, T., Ohno, M., Shimoike, Y., Salazar, J., Pérez, N. (2003): Carbon dioxide emissions from soils at Hakkoda, north Japan. *Journal of Geophysical Research*, 108: 2210-2216.
- Hernández, P., Pérez, N., Salazar, J., Reimer, M., Notsu, K., Wakita, H. (2004a): Radon and Helium in soil gases at Cañadas caldera Tenerife, Canary Islands, Spain. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 131: 59-76.
- Hernández, P., Pérez, N., Salazar, J., Ferrell, R., Álvarez, C. (2004b): Soil volatile mercury, boron and ammonium distribution at Cañadas caldera, Tenerife, Canary Islands, Spain. *Applied Geochemistry*, 19: 819-834.
- Hernández, P.A., Notsu, K., Okada, K., Mori, T., Sato, M., Barahona, F., Perez, N. (2006): Diffuse emission of CO₂ from Showa-Shinzan, Hollaido, Japan: a sign of volcanic domedegassing. *Pure and Applied Geophysics*, 163: 869-881.
- Hernández P. A., Mori T., Padrón E., Sumino H., and Pérez N. M. (2011): Carbon dioxide emission from Katanuma volcanic lake, Japan. *Earth Planets Space*, 63: 1151-1156.
- Hernández, P. A., Padilla, G., Padrón, E., Pérez, N. M., Calvo, D., Nolasco, D., Melián, G., Barrancos, J., Dionis, S., Rodríguez, F., Sumino, H. (2012a): Analysis of long- and short-term temporal variations of the diffuse CO₂ emission from Timanfaya volcano, Lanzarote, Canary Islands. *Applied Geochemistry*, 27: 2486-2499.
- Hernández, P. A., Pérez, N. M., Fridriksson, T., Egbert, J., Ilyinskaya, E., Thárhallsson, A., Ivarsson, G., Gíslason, G., Gunnarsson, I., Jónsson, B., Padrón, E., Melián, G, Mori, T., Notsu, K. (2012b): Diffuse volcanic degassing and thermal energy release from Hengill volcanic system, Iceland. *Bulletin of Volcanology*, 74: 2435-2448.
- Hernández, P.A., Melián, G., Giammanco, S., Sortino, F., Barrancos, J., Pérez, N. M., Padrón, E., López, M., Donovan, A., Mori, T., Notsu, K. (2015): Contribution of CO₂ and H₂S emitted to the atmosphere by plume and diffuse degassing from volcanoes: the Etna volcano case study. *Surveys in Geophysics*, 36: 327-349.
- Hernández, P. A., Padilla, G., Barrancos, J., Melián, G., Padrón, E., Asensio-Ramos, M., Rodríguez, F., Pérez, N.M., Alonso, M., Calvo, D. (2017): Geochemical evidences of seismo-volcanic unrests at the NW rift-zone of Tenerife, Canary Islands, inferred from diffuse CO₂ emission. *Bulletin of Volcanology*, 79: 30-51.

- Hidalgo, S., Battaglia, J., Arellano, S., Steele, A., Bernard, B., Bourquin, J., Galle, B., Arrais, S., Vásconez, F. (2016): SO₂ degassing at Tungurahua volcano (Ecuador) between 2007 and 2013: Transition from continuous to episodic activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 298: 1-14.
- Hinkle, M. & Kilburn, J. (1979): The use of vacutainer tube for collection of soil sample for helium analysis. United States Department of the Interior Geological Survey. Open-File Report 79-1441.
- Hirabayashi J., Ossaka, J., Ozawa, T. (1986): Geochemical study on volcanic gases at Sakurajima Volcano, Japan. *Journal of Geophysical Research*, 91: 12167-12176.
- Hoefs, J. (1978): Some peculiarities in the carbon isotope composition of “juvenile” carbon. *Department of Scientific and Industrial Research Bulletin*, 220: 181-184.
- Hoefs, J. (1980): Stable isotope geochemistry. 2nd edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Holland, P. W. & Emerson, D. E. (1987): Determination of the helium 4 content of near-surface atmospheric air within the Continental United States. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 92: 12557-10566.
- Imme, G., La Delfa, S., Lo Nigro, S., Morelli, D., Patane, G. (2006a): Soil radon concentration and volcanic activity of Mt. Etna before and after the 2002 eruption. *Radiation Measurements*, 41: 241-245.
- Inguaggiato, S., McGonigle, A. J. S., O'Dwyer, M., Oppenheimer, C., Padgett, M. J., Rouwet, D., Valenza, M. (2005): H₂S fluxes from Mt. Etna, Stromboli, and Vulcano (Italy) and implications for the sulfur budget at volcanoes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 1861-1871.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME) (1977): Evaluación del potencial geotérmico de la isla de Lanzarote y selección de anomalías en las Islas Canarias.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME) (1979): Convenio con empresa nacional Adaro para prospección geotérmica en las Islas Canarias.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME) (1993a): Prospección geotérmica de la Caldera de Las Cañadas del Teide (Tenerife). *Estudio Geovolcanológico*.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME) (1993b): Prospección geotérmica de la Caldera de Las Cañadas del Teide (Tenerife). *Estudio Geoquímico e Isotópico de las fumarolas del Teide*.

- Instituto Geológico y Minero de España (IGME) (1993c): Prospección geotérmica de la Caldera de Las Cañadas del Teide (Tenerife) mediante el empleo de scanners aerotransportados sensibles al infrarrojo térmico.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME) (1993d): Prospección geotérmica de la Caldera de Las Cañadas del Teide (Tenerife). Termología aérea Teide (Nota complementaria).
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME) (1993e): Prospección geotérmica de la Caldera de Las Cañadas del Teide (Tenerife). Estudio Hidrogeoquímico.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME) (1993f): Prospección geotérmica de la Caldera de Las Cañadas del Teide (Tenerife). Estudio geoquímico general de las aguas subterráneas en la isla de Tenerife.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME) (1993g): Investigación geotérmica en las Islas Canarias y evaluación de recursos y reservas geotérmicas en España.
- Instituto Geológico y Minero de España (IGME) (1993h): Investigación geotérmica en el área central de la isla de Tenerife.
- Irwin, P.W. & Barnes, I. (1980): Tectonic relations of carbon dioxide discharge and earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, 85: 3115-3121.
- Isaaks, E. & Srivastava, R. (1989): An introduction to applied geostatistics. Oxford Univ. Press, New York, USA.
- Javoy, M., Pineau, F., Delorme, H. (1986): Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chemical Geology*, 57: 41-62.
- Jolie, E., Klinkmueller, M., Moeck, I. (2015): Diffuse surface emanations as indicator of structural permeability in fault-controlled geothermal systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 290: 97-113.
- Jolliffe, I. Principal component analysis. Springer Berlin Heidelberg, 2011
- Jones, V. & Drozd, R. (1983): Prediction of oil or gas potential by near-surface geochemistry. *AAPG Bull.* 67: 932-952.
- Journal, A. (1998): Principles of environment sampling, Edited By L. Keith, Am. Chem. Soc., 45-72.
- Journal, A. & Huijbregts, C. (1978): Mining Geostatistics, Academic Press, New York, 600 pp.

- Juncà, M.A. (2008): The plio-quaternary volcanism (4Ma to recent) in Gran Canaria (Canary Islands, Spain): mantle sources and magma evolution. Tesis de Doctorado. Universidad de Barcelona.
- Kalacheva, E., Taran, Y., Kottenko, T., Hattori, K., Kottenko, L., Solis-Pichardo, G. (2016): Volcano-hydrothermal system of Ebeko volcano, Paramushir, Kuril Islands: Geochemistry and solute fluxes of magmatic chlorine and sulfur. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 310: 118-131.
- Kalinchuk, V., Aksentov, K., Karnaukh, V. (2019): Gaseous elemental mercury (Hg(0)) in the surface air over the Sea of Japan, the Sea of Okhotsk and the Kuril-Kamchatka sector of the Pacific Ocean in August-September 2017. *Chemosphere*, 224: 668-679.
- Kern, C., Sutton, J., Elias, T., Lee, L., Kamibayashi, K., Antolik, L., Werner, C. (2014): An automated SO₂ camera system for continuous, real-time monitoring of gas emissions from Kīlauea Volcano's summit Overlook Crater. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 300: 81-94.
- Kikawada, Y., Ono, T., Ogawa, K., Fukai, M., Oi, T. (2017): Chemical geothermometry studies on a geothermal system in Manza hot springs near Kusatsu-Shirane Volcano, Japan. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17: 253-256.
- Laiolo, M., Cigolini, C., Coppola, D., Piscopo, D. (2012): Developments in real-time radon monitoring at Stromboli volcano. *Journal of Environmental Radioactivity*, 105: 21-29.
- Laiolo, M., Ranaldi, M., Tarchini, L., Carapezza, M. L., Coppola, D., Ricci, T., Cigolini, C. (2016): The effects of environmental parameters on diffuse degassing at Stromboli volcano: insights from joint monitoring of soil CO₂ flux and radon activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 315: 65-78.
- Lamberti, M.C., Vigide, N., Venturi, S., Agosto, M., Yagupsky, D., Winocur, D., Barcelona, H., Velez, M.L., Cardellini, C., Tassi, F. (2019): Structural architecture releasing deep-sourced carbon dioxide diffuse degassing at the Cavihue - Copahue Volcanic Complex. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 374: 131-141.
- Lecinsky, D., Conner, C., Stoiber, R. (1987): Soil mercury study of thermal areas, Rincon de La Vieja Volcano, Costa Rica. *Geothermics*, 16: 159-168.
- Marty, B., Jambon, A. (1987): C/³He in volatile fluxes from the solid earth; implication for carbon geodynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 83: 16-26.

- Marumoto, K., Sudo, Y., Nagamatsu, Y. (2017): Collateral variations between the concentrations of mercury and other water soluble ions in volcanic ash samples and volcanic activity during the 2014-2016 eruptive episodes at Aso volcano, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 341: 149-157.
- Matlick, J., Buseck, P. (1976): A new exploration method for geothermal sources using mercury. *Proc. Second U. N. Symp. Geotherm. Res.*, San Francisco, California 1: 785-792.
- Melián, G., Pérez, N., Hernández, P., Salazar, J., Yock, A., Sánchez, E., Alvarado, G., Sumino, H., Notsu, K. (2004): Emisión difusa de dióxido de carbono y vapor de mercurio en el volcán Miravalles, Costa Rica. En: Soto, G. & Alvarado, G. (eds): *La Vulcanología y su entorno Geoambiental*. Número especial, *R. Geol. Am. Central*, 30, 179-188.
- Melián, G., Galindo, I., Salazar, P., Gómez, L., Lima, N., Padrón, E., Pérez, N., Hernández, P. (2004c): Diffuse H₂S emission at Teide volcano, Canary Island. *International Symposium "Reducing volcanic risk in islands"*. Instituto Tecnológico y de Energías Renovables. Junio 2-6, Tenerife, Canary Islands, Spain, p. 61.
- Melián, G., Galindo, I., Marrero, R., Nolasco, D., Hernández, P., Pérez, P., Strauch, W. (2006a): Dinámica de la emisión difusa de CO₂ y ciclo eruptivo del volcán Cerro Negro, Nicaragua, América Central. *Asamblea Hispano Portuguesa de Geofísica y Geodesia*, Presentación oral. 30 Enero al 3 de febrero de 2006. ISBN: 84-8320-373-1.
- Melián, G., Galindo, I., Pérez, N., Hernández, P., Fernández, M., Ramírez, C., Mora R., and Alvarado G. (2007): Diffuse emission of hydrogen from Poás volcano, Costa Rica, America Central. *Pure and Applied Geophysics, PAGEOPH*. Aceptado Febrero 2007.
- Melián, G. (2008), Emisión difusa de dióxido de carbono y otros volátiles en el volcán Poás, Costa Rica, América Central. Tesis de Doctorado. Universidad de La Laguna.
- Melián, G., Tassi, F., Pérez, N. M., Hernández, P., Sortino, F., Vaselli, O., Padrón, E., Nolasco, D., Barrancos, J., Padilla, G., Rodríguez, F., Dionis, S., Calvo, D., Notsu, K., Sumino, H. (2012): A magmatic source for fumaroles and diffuse degassing from the summit crater of Teide volcano (Tenerife, Canary Islands): geochemical evidence for the 2004-05 seismic-volcanic crisis. *Bulletin of Volcanology*, 74: 1465-1483.
- Melián, G., Hernández, P.A., Padrón, E., Pérez, N.M., Barrancos, J., Padilla, G., Dionis, S., Rodríguez, F., Calvo, D., Nolasco, D. (2014): Spatial and temporal variations of

- diffuse CO₂ degassing at El Hierro volcanic system: Relation to the 2011-2012 submarine eruption. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 119: 6976-6991.
- Melián, G.V. et al. (2019). Diffuse CO₂ Degassing and Thermal Energy Release from Poás Volcano, Costa Rica. In: Tassi, F., Vaselli, O., Mora Amador, R. (eds) *Poás Volcano. Active Volcanoes of the World*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-02156-0_6
- Moral, F. (2003): La representación gráfica de las variables regionalizadas. *Geoestadística lineal*. Servicio de Publicaciones de la Univ. de Extremadura, Badajoz, España. 39 pp.
- Mori T, Hernández PA, Salazar JML, Pérez NM, Notsu K (2001): An in situ method for measuring CO₂ flux from volcanic-hydrothermal fumaroles. *Chemical Geology*, 177: 85-99.
- Murray, K. (1997): The use soil Hg to delineate zones of upwelling in low-to-moderate temperature geothermal systems. *Geothermics*, 26: 193-202.
- Nadeau, P. A., Werner, C. A., Waite, G. P., Carnalan, S. A., Brewer, D., Elias, T., Sutton, A. J., Kern, C. (2014): Using SO₂ camera imagery and seismicity to examine degassing and gas accumulation at Kīlauea Volcano, May 2010. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 300: 70-80.
- Nakagawa, R. (1999): Estimation of emission from geothermal activity in Japan. *Chemosphere* 38: 1867-1871.
- Nelson, S. T. (2000). Sample vial influences on the accuracy and precision of carbon and oxygen isotope ratio analysis in continuous flow mass spectrometric applications. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 14(4), 293-297.
- Notsu K., Sugiyama K., Hosoe M., Uemura A., Shimoike Y., Tsunomori F., Sumino H., Yamamoto J., Mori T., Hernandez P. (2005): Diffuse CO₂ efflux from Iwojima volcano, Izu-Ogasawara arc, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 139: 147-161.
- Notsu K, Mori T, Chanchah Do Vale S, Kagi H, Ito T (2006): Monitoring quiescent volcanoes by diffuse CO₂ degassing: case study of Mt. Fuji, Japan. *Pure Applied Geophysics* 163: 825-835.
- Olmos, R., Barahona, F., Melián, G., Pérez, V., Plata, A., González, C., Calvo, D., García-Baquero, F., Hernández P., Pérez, N. (2005): Diffuse H₂S emission from active

- volcanic-hydrothermal systems. European Geosciences Union 2005. Geophysical Research Abstracts, 7, 09546, SRef-ID: 1607-7962/gra/EGU05-A-09546.
- Padilla, G., Hernández, P. A., Padrón, E., Barrancos, J., Pérez, N. M., Melián, G., Nolasco, D., Dionis, S., Rodríguez, F., Calvo, D., Hernández, I. (2013): Soil gas radon emissions and volcanic activity at El Hierro (Canary Islands): The 2011-2012 submarine eruption. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14: 432-447.
- Padrón, E.; López, D.; Magaña, M. I.; Marrero, R.; Pérez, N. M. 2003. Diffuse degassing and relation to structural flow paths at Ahuachapán Geothermal Field, El Salvador. *Geothermal Resources Council Transactions*, 27: 325-330
- Padrón, E., Pérez, N., Hernández, P., Melián, G., Marrero, R., Notsu, K. (2007a): Dynamics of diffuse carbon dioxide emission from Cumbre Vieja volcano, La Palma, Canary Islands. *Bulletin of Volcanology*, 77: 28-42.
- Padrón E., Hernández P. A., Toulkeridis T., Pérez N. M., Marrero R., Melián G., Virgili G., and Notsu K. (2008): Diffuse CO₂ emission rate from Pululahua and the lake-filled Cuicocha calderas, Ecuador. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 176: 163-169.
- Padrón E, Hernández PA, Pérez NM, Toulkeridis T, Melián G, Barrancos J, Virgili G, Sumino H, Notsu K (2012a) Fumarole/plume and diffuse CO₂ emission from Sierra Negra caldera, Galapagos archipelago. *Bull Volcanol* 74:1509–1519. doi:10.1007/s00445-012-0610-4
- Padrón E, Pérez NM, Hernández PA, Sumino H, Melián G, Barrancos J, Nolasco D, Padilla G (2012b): Helium emission at Cumbre Vieja volcano, La Palma, Canary Islands. *Chem Geol* 312–313:138–147
- Pan, V., Holloway, J.R., and Hervig, R.L. (1991): The pressure and temperature dependence of carbon dioxide solubility in tholeiitic basalts melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1587-1595.
- Parello, F., D'Alessandro, W., Dongarra, G, Bonfanti, P. (1995): Subsurface gases in some site of the Mount Etna area (Sicily). *Acta Vulcanology*, 7: 35-42.
- Parkinson, K. (1981): An improved method for measuring soil respiration in the field. *Journal of Applied Ecology*, 18: 221-228.
- Pérez, N. (1992): Estudio geoquímico de las descargas volcánico-magmático-hidrotermales de la Caldera de Rabaul, Papua Nueva Guinea. Tesis de Doctorado. Universidad de La Laguna.

- Pérez, N. M., Nakai, S., Wakita, H., Hernández, P.A., Salazar, J. M. (1996): Helium-3 emission in and around Teide volcano, Tenerife, Canary Islands, Spain. *Geophysical Research Letters*, 23: 3531-3534.
- Pérez, N., Salazar, J., Hernández, P., Soriano, T., Lopez, K., Notsu, K. (2004): Diffuse CO₂ and ²²²Rn degassing from San Salvador volcano, El Salvador, Central America. *Bulletin of the Geological Society of America*, 375: 227-236.
- Pérez N., Hernández P., Padrón, E., Cartagena, R., Olmos, R., Barahona, F., Melián, G., Salazar, P., López, D. (2006): Anomalous diffuse CO₂ emission prior to the January 2002 short-term unrest at San Miguel volcano, El Salvador, Central America, *Pure Applied Geophysics*, 163: 883-896.
- Pérez NM, Hernández PA, Padilla G, Nolasco D, Barrancos J, Melián G, Padrón E, Dionis S, Calvo D, Rodríguez F, Notsu K, Mori T, Kusakabe M, Arpa MC, Reniva P and Ibarra M (2011): Global CO₂ emission from volcanic lakes. *Bulletin of the Geological Society of America*, 39: 235-238.
- Pérez NM, Padilla GD, Padrón E, Hernández PA, Melián G, Barrancos J, Dionis S, Nolasco D, Rodríguez F, Calvo D, Hernández I (2012) Precursory diffuse CO₂ and H₂S emission signatures of the 2011–2012 El Hierro submarine eruption, Canary Islands. *Geophys Res Lett* 39: L16311. doi:10.1029/2012GL052410
- Pérez NM, Hernández PA, Padrón E, Melián G, Nolasco D, Barrancos J, Padilla G, Calvo D, Rodríguez F, Dionis S, Chiodini G (2013): An increasing trend of diffuse CO₂ emission from Teide volcano (Tenerife, Canary Islands): geochemical evidence of magma degassing episodes. *Journal of the Geological Society*, 170: 585-592.
- Phelps, D. & Buseck, P. (1980): Distribution of soil mercury and the development of soil mercury anomalies in the Yellowstone geothermal area, WY. *Economical Geology* 75: 730-741.
- Pogorsky, L. & Quirt, G. (1981): Helium emanometry in exploring for hydrocarbons: part I. In: *Unconventional methods in exploration for petroleum and natural gas II - South*. Methodist Univ. Press., 124-135.
- Rautman, R. & Istok, I. (1996): Probabilistic assessment of ground-water contamination: 1. Geostatistical framework. *Ground Water*, 34: 899-909.
- Rissmann, C., Christenson, B., Werner, C., Leybourne, M., Cole, J., Gravley, D. (2012): Surface heat flow and CO₂ emissions within the Ohaaki hydrothermal field, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 27: 223-239.

- Robertson, E., Biggs, J., Edmonds, M., Clor, L., Fischer, T.P., Vye-Brown, C., Kianji, G., Koros, W., Kandie, R. (2016): Diffuse degassing at Longonot volcano, Kenya: Implications for CO₂ flux in continental rifts. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 327: 208-222.
- Rodríguez F., Pérez N.M., Padrón E., Melián G., Hernández P., Asensio-Ramos M., Dionis S., López G., Marrero R., Padilla G., Barrancos J., Hidalgo R. (2015a): Diffuse helium and hydrogen degassing to reveal hidden geothermal resources in oceanic volcanic islands: The Canarian archipelago case study. *Surveys in Geophysics*, 36: 351-369.
- Rodríguez, F., Pérez, N.M., Padrón, E., Melián, G., Piña-Varas, P., Dionis, S., Barrancos, J., Padilla, G.D., Hernández, P.A., Marrero, R., Ledo, J.J., Bellmunt, F., Queralt, P., Marcuello, A., Hidalgo, R. (2015b): Surface geochemical and geophysical studies for geothermal exploration at the southern volcanic rift zone of Tenerife, Canary Islands, Spain. *Geothermics*: 55, 195-206.
- Salazar, J., Hernández, P., Pérez, N., Melián, G., Álvarez, J., Segura, F., Notsu, K. (2001): Diffuse emission of carbon dioxide from Cerro Negro Volcano, Nicaragua. *Geophysical Research Letters*, 28: 4275-4278.
- Salazar, J., Hernández, P., Pérez, N., Olmos, R., Barahona, F., Cartagena, R., Soriano, T., Lopez, K., Notsu, K. (2003): Spatial and temporal variations of diffuse CO₂ degassing at Santa Ana-Izalco-Coatepeque volcanic complex, El Salvador, Central America. *Bulletin of the Geological Society of America*, 375: 135-146.
- Sano, Y. & Marty, B. (1995): Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chemical Geology*, 119: 260-274.
- Sato, M. (1988): Continuous monitoring of hydrogen in volcanic areas: petrological rationale and early experiments. *Rendiconti Della Società Italiani Di Mineralogia Petrologia*, 43: 1265-1281.
- Schaug, J., Iversen, T., Pedersem, U. (1993): Comparison of measurements and model results for airborne sulphur and nitrogen components with kriging. *Atmospheric Environment*, 27A: 831-844.
- Sciarra, A., Cantucci, B., Ricci, T., Tomonaga, Y., Mazzini, A. (2019): Geochemical characterization of the Nirano mud volcano, Italy. *Applied Geochemistry*, 102: 77-87.

- Semprini, L., Kruger, P. (1984): Relationship of radón concentration to spatial and temporal variations of reservoir thermodynamic conditions in the Cerro Prieto geothermal field. *Geothermics*, 13: 103-115.
- Shapiro, M., Melvin, J., Tombrello, T., Fong-liang, J., Gui-ru, L., Mendenhall, M., Rice, A. (1982): Correlated radon and CO₂ variations near the San Andreas Fault. *Geophysical Research Letters*, 9: 503-506.
- Schiavo, B., Stremme, W., Grutter, M., Campion, R., Guarín, C. A., Rivera, C., Inguaggiato, S. (2019): Characterization of a UV camera system for SO₂ measurements from Popocatepetl Volcano. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 370: 82-94.
- Shiikawa, M. (1983): The role of mercury, arsenic, and boron and pathfinder elements in geochemical exploration for geothermal energy. *Journal of Geochemical Exploration*, 19: 337-338.
- Shinohara, H., Hirabayashi, J., Nogami, K., Iguchi, M. (2011): Evolution of volcanic gas composition during repeated culmination of volcanic activity at Kuchinoerabujima volcano, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 202: 107-116.
- Sinclair, A. (1974): Selection of thresholds in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*, 3: 129-149.
- Smekens, J. -F., Clarke, A. B., Burton, M. R., Harijoko, A., Wibowo, H. E. (2015): SO₂ emissions at Semeru volcano, Indonesia: Characterization and quantification of persistent and periodic explosive activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 300: 121-128.
- Smekens, J. -F., Gouhier, M. (2018): Observation of SO₂ degassing at Stromboli volcano using a hyperspectral thermal infrared imager. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 356: 75-89.
- Stebel, K., Amigo, A., Thomas, H., Prata, A. J. (2019): First estimates of fumarolic SO₂ fluxes from Putana volcano, Chile, using an ultraviolet imaging camera. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 300: 112-120.
- Stoiber, R.E., Williams, S. N., Huebert, B. (1987): Annual contribution of sulfur dioxide to the atmosphere by volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 33: 1-8.

- Symonds, R. B., Mizutani, Y. and Briggs, P. H. (1996), Long-term geochemical surveillance of fumaroles at Showa-Shinzan dome, Usu volcano, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 73: 177-211.
- Stolper, E. and Holloway, J. R., (1988), Experimental determination of the solubility of carbon dioxide in molten basalt at low pressure. *Earth. Plan. Sci. Lett.*, 87, 397-408.
- Tanner, A. (1978): Radon migration in the ground: a supplementary review. In: *Natural radiation environment III: proceedings of a symposium held at Houston, Texas, April 23-28, Volume 1 (DOE Symposium Series 51)*, 5-56.
- Tennant, C. & White, M. (1959): Study of the distribution of some geochemical data. *Economic Geology*, 54: 1281-1290.
- Tomiyasu, T., Nagano, A., Sakamoto, H., Yonehara, N. (2000): Background levels of atmospheric mercury in Kagoshima City, and influence of mercury emission from Sakurajima Volcano, Southern Kyushu, Japan. *Science of the Total Environment*, 259: 231-237.
- Valentín, A., Albert-Beltrán, J. F., Díez, J. L. (1990): Geochemical and geothermal constraints on magma bodies associated with historic activity, Tenerife (Canary Islands). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 44: 251-264.
- Van Kooten, G. (1987): Geothermal exploration using surface mercury geochemistry. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 31: 269-280.
- Varekamp, J.C. & Buseck, P., (1984): The speciation of mercury in hydrothermal systems, with applications to ore deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 177-185.
- Verhoef, J., Collette, B. J., Dañobeitia, J. J., Roeser, H. A., Roest, W. R. (1991): Magnetic anomalies off west-Africa (20-38° N). *Marine Geophysical Researches*, 13: 81-103.
- Virk, H., Walia, V., Kumar, N. (2001): Helium/Radon precursore anomalies of Chamoli Earthquake Garhwal Himalaya, India. *Journal of Geodynamics*, 31: 210-210.
- Voltattorni N, Sciarra A, Quattrocchi F (2010): The application of soil-gas technique to geothermal exploration: study of hidden potential geothermal systems. *Proc World Geotherm Congr, Bali, Indonesia*.
- Wang, G., Li, C., Wang, J., Liu, W., Zhang, P. (2006): The use of soil mercury and radon gas survey to assist the detection of concealed faults in Fuzhou City, China. *Environmental Geology*, 51: 83-90.

- Wattananikorn, K., Kanaree, M., Wiboolsake, S. (1998): Soil gas radon as an earthquake precursor: some considerations on data improvement. *Radiation Measurements*, 29: 593-598.
- Weerts, H., Bierkens, M. (1993): Geostatistical Analysis of Over Bank Deposits of Anatomising and Meandering Fluvial Systems; Rhine-Meuse Delta. *The Netherlands, Sedimentary Geology*, 85, Elsevier Sciences Publishers B.V., 221-232.
- Werner, C., Kelly, P. J., Doukas, M., Lopez, T., Pfeffer, M., McGimsey, R., Neal, C. (2013): Degassing of CO₂, SO₂, and H₂S associated with the 2009 eruption of Redoubt Volcano, Alaska. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 259: 270-284.
- Whitehead, N. (1984): Geothermal prospecting by ground radon measurements. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 20: 213-229.
- Whitehead, N., Gigrich, J., Ficher, J. (1983): A New Zelad test of Thack-etch method of prospecting for geothermal steam. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 15: 339-354.
- Yang, T.F., Walia, V., Chyi, L.L., Fu, C.C., Chen, C.-H., Liu, T.K., Song, S.R., Lee, C.Y. and Lee, M. (2005): Variations of soil radon and thoron concentrations in a fault zone and prospective earthquakes in SW Taiwan. *Radiation Measurements*, 40: 496-502.
- Yang, T., Chou, C., Chen, C., Chyi, L. (2003): Exhalation of radon and its carrier gases in SW Taiwan. *Radiation Measurements*, 36: 425-429.