



Proyecto GC-GEOTERMIA_01

VOLUMEN IV. Estudio geoquímico de los gases disueltos en las aguas subterráneas de Gran Canaria con fines de exploración geotérmica.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	8
2. OBJETIVO	10
3. METODOLOGÍA	11
3.1 TOMA DE MUESTRAS Y METODOLOGÍA ANALÍTICA	11
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
4.1 PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	18
4.2 CONTROL DE CALIDAD DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	20
4.3 CONTENIDO IÓNICO DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS	24
4.4 ISÓTOPOS ESTABLES	45
4.5 GEOTERMOMETRÍA	51
4.6 GASES DISUELTOS EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS	61
4.6.1 COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL HELIO Y CO₂ EN LOS GASES DISUELTOS	65
4.7 LA ACTIVIDAD DEL GAS RADON EN LOS GASES DISUELTOS DE LAS AGUAS	70
5. CONCLUSIONES	73
6. REFERENCIAS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Localización de los puntos de muestreo de las aguas en la isla de Gran Canaria.	12
Figura 3.2. Muestreo de agua en los puntos de muestreo seleccionados durante la campaña hidrogeoquímica en la isla de Gran Canaria, 2018.	15
Figura 3.3. Toma de muestras de agua para el análisis de gas disuelto.	16
Figura 3.4. Espectrómetro Alfa portátil (SARAD RTM 2010-2) utilizado para la medida in situ de la actividad de gas radón (^{222}Rn).	17
Figura 4.1. Mapa de Gran Canaria donde se ha representado la temperatura del agua subterránea de los puntos de observación.	19
Figura 4.2. Mapa de Gran Canaria extraído del informe del IGME y elaborado en el SPA-15 (1973) en el que se observa las zonas donde el nivel piezométrico está por debajo del nivel del mar.	20
Figura 4.3. Diagrama binario del pH medido en el campo (pH campo) en función del pH medido en el laboratorio (pH laboratorio), Gran Canaria, 2018.	21
Figura 4.4. Distribución espacial de los valores de pH medidos en las muestras de agua subterránea de Gran Canaria, 2018.	22
Figura 4.5. Diagrama binario de la conductividad eléctrica del agua medida en el campo frente a la medida en el laboratorio, ambas en $\mu\text{S cm}^{-1}$, Gran Canaria, 2018.	23
Figura 4.6. Distribución espacial de los valores de conductividad eléctrica medida en las muestras de agua subterránea de Gran Canaria, 2018.	24
Figura 4.7. Balance iónico de las muestras seleccionadas en este estudio.	26
Figura 4.8. Sólidos totales disueltos y temperatura de las muestras de aguas en este estudio. El campo de las aguas de recarga meteórica se caracteriza por su baja salinidad y baja temperatura.	27
Figura 4.9. Sólidos totales disueltos y temperatura de las muestras de aguas en este estudio (INVOLCAN, 2018) conjuntamente con la información procedente de la base de datos de ENADIMSA 1979 y CIAGC, 2007 - 2015.	27
Figura 4.10. Diagrama de Langelier-Ludwing para la clasificación hidroquímica de las muestras de agua de Gran Canaria (INVOLCAN, 2018). Los números indican el código de muestra.	28
Figura 4.11. Diagrama triangular de Piper-Hill-Langelier de las muestras de agua recogidas en la isla de Gran Canaria durante la campaña realizado por INVOLCAN, 2018. Los números indican el código de muestra.	29
Figura 4.12. Diagrama binario de la Alcalinidad Total ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) frente a la concentración de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} (todos en meq/L) en todas las aguas	30

subterráneas analizadas en el presente estudio.

- Figura 4.13.** Diagrama triangular de la concentración relativa de rCa, rNa+K y rMg de las aguas subterráneas analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018). 31
- Figura 4.14.** Diagrama triangular de la concentración relativa de rCa, rNa+K y rMg de las aguas subterráneas analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018), conjuntamente con las aguas subterráneas analizadas por la empresa nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA, 1979), de la red de control hidrogeológico del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIAGC, 2007 -2015). 31
- Figura 4.15.** Diagrama triangular de la concentración relativa de HCO₃-Cl-SO₄ en las aguas subterráneas analizadas en este estudio (INVOLCAN, 2018) 32
- Figura 4.16.** Diagrama triangular de la concentración de HCO₃-Cl-SO₄ en las aguas subterráneas analizadas en este estudio (INVOLCA, 2018), conjuntamente con las aguas subterráneas analizadas por la empresa nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA, 1979), de la red de control hidrogeológico del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIAGC, 2007-2015). 33
- Figura 4.17.** Esquema de un típico sistema geotermal de una isla oceánica en un ambiente de arco volcánico, mostrando la localización de los diferentes tipos de aguas (Henley y Ellis, 1983). 34
- Figura 4.18.** Diagrama binario de la concentración de Mg y Ca en las aguas analizadas en este estudio. La línea roja indica la relación Mg/Ca con pendiente 1. 34
- Figura 4.19.** Diagrama binario de la concentración de r(Ca+Mg) frente a la de r(Na+K) en las aguas subterráneas analizadas en el presente estudio. 35
- Figura 4.20.** Diagrama binario de la concentración de r(Ca+Mg) frente a la de r(Na+K) en las aguas subterráneas analizadas por la empresa nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA, 1979), de la red de control hidrogeológico del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIAGC, 2007 -2015) y del presente estudio (INVOLCAN, 2018). 36
- Figura 4.21.** Diagrama binario de la relación (Ca²⁺+Mg²⁺) vs. (HCO₃⁻+CO₃²⁻) expresado en meq/L, en las aguas subterráneas de Gran Canaria (INVOLCAN, 2018). 37
- Figura 4.22.** Diagrama binario entre los contenidos iónicos de sodio (Na⁺) y cloruros (Cl⁻) en meq/L de las aguas muestreadas en la isla de Gran Canaria (INVOLCAN, 2018). 38
- Figura 4.23.** Diagrama binario entre los contenidos iónicos de sodio (Na⁺) y cloruro (Cl⁻), en meq/L, de las aguas muestreadas en la isla de Gran Canaria durante este estudio (INVOLCAN 2018), conjuntamente con los datos procedentes de las bases de datos de ENADIMSA (1979) y CIAGC (2007-2015). 39
- Figura 4.24.** Diagrama binario de la conductividad eléctrica frente a la

concentración de sodio (Na ⁺ ; cuadrados rojos) y cloruros (Cl ⁻ ; círculos azules) en las muestras de agua analizadas en el presente estudio, INVOLCAN, 2018.	40
Figura 4.25. Diagrama binario del contenido en bicarbonatos (HCO ₃ ⁻) y la conductividad eléctrica medida en las muestras de agua analizadas en el presente estudio, INVOLCAN, 2018.	40
Figura 4.26. Diagrama binario del contenido en cloruros y la alcalinidad total medida en las muestras de agua analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018).	41
Figura 4.27. Diagrama binario entre la altitud y la relación Cl/(HCO ₃ +CO ₃) de las muestras de aguas recogidas en la isla de Gran Canaria durante este estudio (INVOLCAN, 2018).	42
Figura 4.28. Diagrama binario entre la concentración de Cl ⁻ (en meq/L) y la relación rSO ₄ /rCl en las aguas subterráneas analizadas en este estudio. También se ha incluido el valor de la relación en el agua de mar (0,11; línea roja punteada) a partir de Custodio y Llamas (1976, 1983).	43
Figura 4.29. Diagrama binario entre la concentración de Cl ⁻ (en meq/L) y la relación rSO ₄ /rCl en las aguas subterráneas analizadas en este estudio, conjuntamente con las analizadas por la empresa nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA 1979), de la red de control hidrogeológico del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIAGC) 2007 -2015. También se ha incluido el valor de la relación en el agua de mar (0,11; línea punteada) a partir de Custodio y Llamas (1976, 1983).	44
Figura 4.30. Variación de la concentración de cloruros en las muestras (INVOLCAN 2018) respecto a la altitud del punto de muestreo en la isla de Gran Canaria.	40
Figura 4.31. Diagrama binario de la relación δ ² H y δ ¹⁸ O (‰ vs. VSMOW) en las aguas muestreadas en Gran Canaria, INVOLCAN, 2018. LMWL corresponde a la Línea Meteorica Local de aguas subterráneas (δ ² H=8.1*δ ¹⁸ O+13.5; Gasparini et al., 1990) y GMWL a la Línea Meteorica Global o Mundial (δ ² H=8.0*δ ¹⁸ O+10; Craig, 1961).	47
Figura 4.32. Diagrama binario en detalle de la relación δ ² H y δ ¹⁸ O (‰ vs. VSMOW) en las aguas muestreadas en Gran Canaria, INVOLCAN, 2018. LMWL corresponde a la Línea Meteorica Local de aguas subterráneas (δ ² H=8.1*δ ¹⁸ O+13.5; Gasparini et al., 1990) y GMWL a la Línea Meteorica Mundial (δ ² H=8.0*δ ¹⁸ O+10; Craig, 1961).	47
Figura 4.33. Concentración de cloruros en función de la relación isotópica de δ ¹⁸ O (‰ vs V-SMOW) en las aguas subterráneas analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018). También se ha representado la composición típica del agua de mar (Cl ⁻ =536 meq/L; δ ¹⁸ O=0 ‰).	49
Figura 4.34. Variaciones de la composición isotópica y salinidad de las aguas muestreadas en Gran Canaria.	50

- Figura 4.35.** Relación entre la composición isotópica de las aguas subterráneas y la altura de las aguas muestreadas en Gran Canaria. Líneas discontinuas representan los gradientes isotópicos de las vertientes norte (GC-N) y sur (GC-S) de Gran Canaria obtenidos a partir de la precipitación bianual media ponderada (Gasparini et al., 1990). 50
- Figura 4.36.** Diagrama Mg-Na-K en el que se han representado todas las muestras de aguas subterráneas analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018). Figura derecha: detalle del diagrama triangular. (Modificado de Giggenbach, 1988). 52
- Figura 4.37.** Diagrama Mg-Na-K en el que se han representado todas las muestras de aguas subterráneas analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018) conjuntamente con las analizadas por la empresa nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA, 1979), de la red de control hidrogeológico del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIAGC, 2007 -2015). 51
- Figura 4.38.** Diagrama Na-K/Mg-Ca de las aguas subterráneas muestreadas en Gran Canaria (basado en Giggenbach, 1988). Los puntos amarillo claro corresponden a muestras de rocas de Gran Canaria y el punto naranja al valor medio de las mismas (comunicación personal, J.A. Losada, ULL). También se representa la evolución, en función de la temperatura (en grados centígrados), de la composición química de una solución en equilibrio con una roca promediada de la corteza, recristalizada isoquímicamente y termodinámicamente estable (línea negra). C: concentración o actividad. (Modificado de Giggenbach, 1988). 53
- Figura 4.1.** Diagrama Na-K/Mg-Ca de las aguas subterráneas muestreadas en Gran Canaria (INVOLCAN, 2018) conjuntamente con las analizadas por la empresa nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA, 1979), de la red de control hidrogeológico del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIAGC, 2007 -2015). Gráfico basado en Giggenbach, 1988. El círculo naranja representa el valor medio de las muestras de rocas de Gran Canaria (comunicación personal, Rodríguez-Losada, J.A., ULL). También se representa la evolución, en función de la temperatura (en grados centígrados), de la composición química de una solución en equilibrio con una roca promediada de la corteza, recristalizada isoquímicamente y termodinámicamente estable (línea negra). C: concentración o actividad. (Modificado de Giggenbach, 1988). 54
- Figura 4.40.** Distribución espacial de las temperaturas de equilibrio estimadas para el sistema mediante el geotermómetro de Na-K 56
- Figura 4.41.** Diagrama $L_{K_m} = \log(c_{K^+})^2/c_{Mg^{+2}} = 14 - (4410/T_{K_m}(^{\circ}C))$ frente a $L_{K_c} = \log(c_{K^+})^2/c_{Ca^{+2}} = fCO_2 + 3,0$. La concentración de cada especie (c_i) se expresa en mg/L. El contenido en CO_2 de las fases líquida y vapor (líneas naranjas y verdes respectivamente) es función de la fugacidad de CO_2 (fCO_2 , en bares) y de la temperatura de equilibrio del geotermómetro t_{K_m} . Las líneas violetas y azul marino representan la disolución isoquímica del basalto y de la fonolita, respectivamente, en función de la masa de roca disuelta (en gramos). (Modificado de Marrero, 2010) 59

y Giggenbach, 1988).

Figura 4.42. Diagrama de (K^2/Mg) versus registro (SiO_2) (Giggenbach y Glover, 1992). 61

Figura 4.43. Diagrama ternario de la concentración relativa de $CO_2-N_2-O_2$ de los gases disueltos en las aguas subterráneas muestreadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018). También se ha representado la concentración relativa del agua saturada en aire (ASW), y del aire atmosférico (AIRE). (Modificado de Capasso e Inguaggiato, 1998). 63

Figura 4.44. Diagrama ternario de la concentración relativa de $N_2-He-Ar$ de los gases disueltos en las aguas subterráneas muestreadas en el presente estudio. También se ha representado la concentración relativa de los gases del agua saturada en aire (ASW), y del aire atmosférico (Aire). (Modificado de Inguaggiato et al., 2000). 64

Figura 4.2. Correlación entre el $\delta^{13}C-(CO_2)$ y la inversa de la concentración de CO_2 disuelto en las muestras de agua tomadas en la isla de Gran Canaria. 67

Figura 4.3. Valores de $\delta^{13}C-CO_2$ del gas disuelto en las aguas subterráneas de Gran Canaria y contenido en especies de carbono disueltas ($HCO_3 + CO_2$ disuelto), INVOLCAN, 2018. 68

Figura 4.4. Relaciones isotópicas de $^3He/^4He$ versus a la relación isotópica $^4He/^20Ne$ de los gases disueltos extraídos de las muestras de agua subterránea de Gran Canaria, INVOLCAN, 2018 69

Figura 4.5. Mapa de clases del porcentaje de carbono procedente del manto superior de la Tierra (Mid-ocean ridge basalts, MORB) estimado en el $CO_2 (aq)$ de las muestras de agua subterránea de Gran Canaria, INVOLCAN, 2018 70

Figura 4.6. Distribución espacial de los valores de actividad de gas radón medida en las muestras de agua subterránea de Gran Canaria. 72

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. Puntos de muestreo para el estudio de la composición química e isotópica de las aguas muestreadas en la isla de Gran Canaria.	11
Tabla 4.1. Parámetros físico-químicos medidos in situ.	18
Tabla 4.2. Resultados de los análisis físico-químicos realizados en el laboratorio del INVOLCAN: pH, conductividad TDS, contenido en aniones y cationes (en mEq/L) mayoritarios e IBE (%) de las muestras de aguas recogidas en la isla de Gran Canaria.	25
Tabla 4.3. Composición isotópica $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ de las muestras de aguas de Gran Canaria.	46
Tabla 4.4. Temperaturas estimadas con el geotermómetro Na-K para las muestras de aguas de Gran Canaria.	55
Tabla 4.5. Temperaturas estimadas con el geotermómetro de calcedonia para las muestras de aguas de Gran Canaria.	57
Tabla 4.6. Composición química (presiones parciales, atm) e isotópica (‰) de los gases disueltos en las aguas subterráneas de la isla de Gran Canaria.	62
Tabla 4.7. Relaciones isotópicas del CO_2 y del helio en los gases disueltos en las aguas de Gran Canaria (INVOLCAN, 2018). Las relaciones $3\text{He}/4\text{He}$ se muestran como múltiplos de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ en el aire, $R_A = 1,384 \cdot 10^{-6}$ (Clarke et al, 1976).	65
Tabla 4.8. Actividad del gas Rn y Th en los gases disueltos en aguas subterráneas.	71

1. INTRODUCCIÓN

La composición químico-física de las aguas subterráneas depende de una serie de variables y procesos que afectan al sistema en diferente medida: composición inicial del agua de lluvia, clima, relieve, vegetación, características de la roca (composición mineralógica, textura, porosidad, grado de alteración, fracturación y compactación), tiempo de residencia o de contacto, temperatura y presión, grado de agresividad del agua y existencia o no de aportes profundos o externos (Custodio y Llamas, 1983; Drever, 1997). Asimismo, los solutos disueltos en las aguas proceden de diversas fuentes: precipitaciones y deposición seca, reacciones orgánicas en el suelo, meteorización del medio poroso o aportes externos de la actividad humana e internos por la interacción con fluidos endógenos (Appello y Postma, 2005; Valentin et al., 1989; Drever, 1997). No obstante, mientras la composición físico-química de las aguas cercanas a la superficie del terreno es principalmente función del clima y de la lluvia, cuando éstas se infiltran profundizando en el terreno, el tipo de litología o el grado de alteración de la roca cada vez cobra mayor influencia.

En las rocas volcánicas, la solubilidad de la fracción catiónica suele ser mucho mayor que la de la fracción aniónica; por tanto, el contenido en cationes de las aguas está normalmente más relacionado con la composición de las rocas del medio poroso por las que circulan, mientras que el contenido aniónico está más vinculado con los aportes externos, principalmente el CO_2 (Custodio, 1978, 1988; Brusca et al., 2001; Federico et al., 2002). Respecto al contenido aniónico de las aguas, en climas húmedos o semi-húmedos, donde la recarga suele ser alta, el anión dominante es el HCO_3^- (y el CO_3^{2-} si el pH llega a ser alto) procedente de la lluvia y sobre todo del suelo, mientras que en climas áridos y semiáridos, donde la recarga es menor pero más mineralizada, los aniones dominantes suelen ser el Cl^- y/o el SO_4^{2-} procedentes del agua de lluvia en equilibrio con los cationes y, por tanto, no aportan agresividad al agua (Custodio, 1978, 1986). En terrenos volcánicos donde existe un aporte de CO_2 profundo, independientemente del clima, los aniones más abundantes en las aguas suelen ser de nuevo el $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$. Por tanto, la fracción aniónica de las aguas subterráneas suele estar vinculada con los aportes exógenos (i.e. disueltos en el agua de lluvia) y endógenos (gases volcánicos disueltos como CO_2 , HCl , H_2S o SO_2), excepto en rocas ricas en pirita (FeS_2) como ciertas rocas submarinas y otras rocas volcánicas ácidas como las traquitas, donde la oxidación de la pirita con el oxígeno del agua de infiltración y difundido desde la atmósfera contribuye con ion sulfato (SO_4^{2-}).

En lo que respecta al contenido catiónico, la adquisición por parte del agua de las diversas sustancias depende de la composición química y mineralógica de las rocas del medio poroso, ya que la constitución de éstas, ácida o básica, repercutirá en el aporte de los diferentes cationes. En general, el grado de aporte de sales o elementos al agua

no es sólo función de la composición mineralógica de las rocas volcánicas, sino también del tipo de textura y de su alterabilidad, del grado de fragmentación del material y de la agresividad del agua, así como de la temperatura y la presión (Custodio, 1978).

El estudio de la composición isotópica de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) e hidrógeno ($\delta^2\text{H}$) en las aguas naturales es una parte imprescindible de la caracterización de los acuíferos, pues aporta una información nueva y complementaria a la obtenida a través del estudio físico-químico de las mismas (Federico et al., 2002). Los valores de las relaciones entre los isótopos estables de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ de la molécula de agua son utilizados como trazadores del origen de las aguas subterráneas, dado que sus contenidos se consideran conservativos una vez que el agua ha entrado en el acuífero. Es decir, el valor de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ no es alterado ni en la infiltración ni en la circulación subterránea por el medio poroso del acuífero, si el grado de mezcla con aguas de infiltración a otras altitudes no es excesivo (Custodio, 1978, 1986, Marrero, 2010). No obstante, existen diferentes procesos que pueden modificar el contenido isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en las aguas una vez infiltradas en el terreno respecto a la línea meteórica local (Giggenbach, 1990): interacción agua-roca, evaporación, mezcla con agua marina, intercambio con gases, hidrólisis de silicatos, etc.

Los geotermómetros químicos e isótopos constituyen una herramienta geoquímica muy importante para la exploración y el desarrollo de recursos geotérmicos. También son importantes durante la explotación en el monitoreo de la respuesta de los reservorios geotérmicos a la carga de producción. Durante la fase de exploración, la geotermometría se utiliza para estimar las temperaturas sub-superficiales, es decir, las temperaturas que se esperan encontrar mediante perforación, utilizando la composición química e isotópica de las descargas de aguas termales y fumarolas. Para poder hacer uso de los geotermómetros se deben asumir primero que se cumplen en el sistema las siguientes condiciones: (1) existe equilibrio químico/isotópico entre las especies/isótopos presentes en el agua y las litofacies que constituyen el medio poroso del acuífero a una temperatura determinada; (2) la temperatura es el factor principal de la relación química/isotópica de los diferentes componentes involucrados en las reacciones de interacción agua-roca; (3) no se ha producido un re-equilibrio posterior durante el ascenso o la descarga hacia la superficie; (4) no se han producido mezclas de agua; (5) todos los elementos reaccionantes han de ser lo suficientemente abundantes, de manera que no exista limitación cuantitativa en cuanto a la solubilidad de los minerales componentes (Marrero, 2010). Giggenbach (1988), elaboró un diagrama triangular que permite, a partir de las actividades de Na^+ , K^+ y Mg^{2+} , estudiar la madurez de las aguas asociadas a sistemas volcánico-hidrotermales. En el diagrama ternario $\text{Na-K-Mg}^{1/2}$ también se representan dos grupos de líneas de valores constantes de las relaciones Na/K y $\text{K/Mg}^{1/2}$ partiendo radialmente del vértice del

Mg^{1/2} y del Na, respectivamente. Dado que cada valor de las relaciones Na/K y K/Mg^{1/2} corresponde a un único valor de temperatura, cada una de esas líneas es una isoterma (Marrero, 2010). La intersección de ambas isotermas, referidas a la misma temperatura, corresponde con la composición del agua en equilibrio con la fase mineral que controla ambos geotermómetros y dibuja la llamada curva de equilibrio total o “full equilibrium” (Giggenbach, 1988). Por debajo de dicha curva se encuentran las aguas parcialmente equilibradas y las aguas inmaduras, separadas entre sí por la curva del índice de madurez (IM) igual a 2. De esta manera el diagrama permite de una manera rápida y visual la delineación de tendencias y agrupamientos entre puntos de agua y, a partir de ellos, de variaciones en la naturaleza y la intensidad de procesos que afectan a las aguas hidrotermales como reequilibración y mezcla de aguas de diferentes orígenes (Giggenbach, 1988). Este diagrama presenta ventajas respecto al diagrama Na-K/Mg-Ca. El diagrama Na-K/Mg-Ca combina el geotermómetro Na-K con el equilibrio del sistema Mg-Ca para conocer la interacción del agua con la roca en niveles poco profundos, mezcla con acuíferos a temperaturas más bajas, y calentamiento y acidificación de vapor a través de la oxidación de H₂S (Giggenbach., 1992). El sistema Na-K muestra las temperaturas de equilibrio de la interacción agua-roca para reflejar las condiciones a niveles más profundos, mientras que los geotermómetros de equilibrio más rápido, basados en sílice disuelta y el contenido de K/Mg muestran información sobre las temperaturas en niveles más profundos (Giggenbach, 1988). Los fluidos geotérmicos consisten principalmente en Na, K, Mg, Ca y otros aniones. Estos elementos pueden proceder de la disolución de la roca, causada por los condensados ácidos y en menor medida el constituyente magmático, de rocas de la corteza para alcanzar el equilibrio roca-fluido, o también por equilibrio completo. La interacción entre los fluidos ascendentes y las rocas produce cationes y aniones que interactúan con los fluidos hasta que se equilibran completamente (Giggenbach, 1988).

2. OBJETIVO

En el marco de este proyecto el Instituto Volcanológico de Canarias (INVOLCAN) durante el año 2018, comenzó una campaña hidrogeoquímica en Gran Canaria. En este estudio, se ha realizado la toma de muestras de aguas en distintos puntos de la isla. El objetivo es conocer la composición química e isotópica de sus aguas subterráneas y poderlas comparar con los resultados previos ya publicados en las bases de datos de ENADINSA (1979) y CIAGC (2007-2015) del Consejo Insular de Aguas de la isla de Gran Canaria (expuestos en el VOLUMEN II) para evaluar su potencial uso en la exploración geotérmica. Las captaciones de agua seleccionadas para el estudio del año 2018 son 16.

3. METODOLOGÍA

En este apartado, se hará una descripción de las metodologías utilizadas para la toma de muestras de agua en los puntos de muestreo seleccionados, así como de las diferentes técnicas analíticas empleadas para su análisis.

3.1 TOMA DE MUESTRAS Y METODOLOGÍA ANALÍTICA

Durante la campaña científica de campo se han seleccionado 16 puntos de muestreo de agua en puntos de muestreo localizados en la isla de Gran Canaria. La Figura 3.1 muestra la localización de los puntos de muestreo seleccionados (puntos rojos). En esta figura, también se incluye la localización de 3 puntos de muestreo de gas libre (puntos verdes) recolectados de forma previa a este estudio (INVOLCAN, datos no publicados). En la Tabla 3.1 se muestran las fechas de muestreo, códigos de muestra y coordenadas de cada punto de la campaña hidrogeoquímica realizada en este estudio.

Tabla 3.1. Puntos de muestreo para el estudio de la composición química e isotópica de las aguas muestreadas en la isla de Gran Canaria durante el año 2018

CÓDIGO	NOMBRE	TIPO EXTRACCIÓN	LATITUD (Proyección UTM, m)	LONGITUD (Proyección UTM, m)	FECHA DE MUESTREO
1	Hoyas Quemadas 2665TP	Pozo	457865	3083194	10/10/2018
2	Cercado de Matos 957TP	Pozo	456445	3087868	10/10/2018
3	La Masiaga 410TP	Pozo	437256	3112558	17/10/2018
4	El Bordo 522 TP	Pozo	455417	3090608	30/10/2018
5	Calacio 3907 TP	Pozo	457310	3093255	30/10/2018
6	El Risco	Pozo	435242	3111671	31/10/2018
7	Las Majadillas 2197TP	Pozo	441290	3106030	31/10/2018
8	SONDEO 1 5947TP	Galería	442145	3077172	15/11/2018
9	SONDEO 2 "Fataga" 5950TP	Galería	442205	3075174	15/11/2018
10	SONDEO 3 "Bco La Negra" 5949TP	Galería	442142	3077174	15/11/2018
11	Pinillos 5806TP	Galería	434694	3078088	20/11/2018
12	El Rodeo 3478TP	Pozo	453970	3077124	27/11/2018
13	El Palmarete 5845 TP	Galería	434436	3076599	27/11/2018
14	Maleza de La Mina 6063 TP	Galería	433751	3074747	27/11/2018
15	Costa Guanche 275 TP	Pozo	435532	3114125	29/11/2018
16	Marente III 4367 TP	Pozo	457865	3083194	29/11/2018

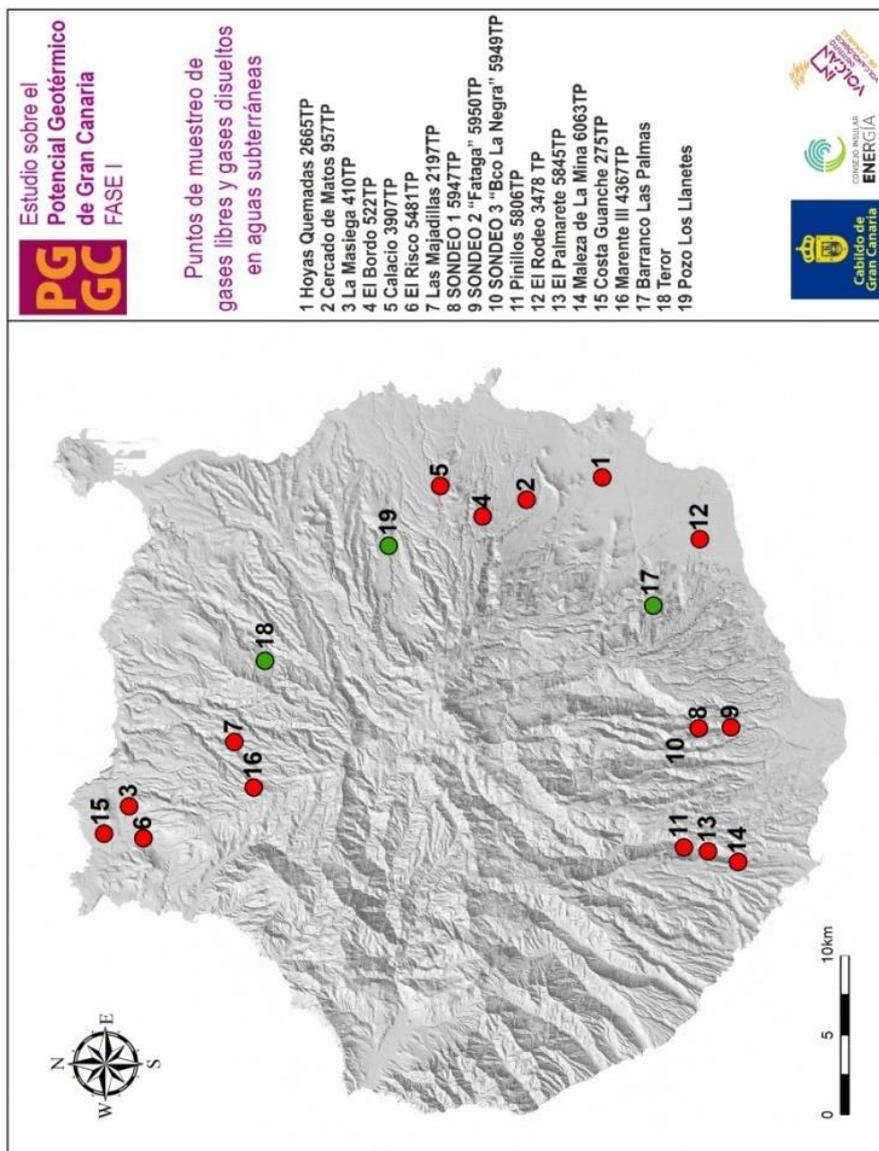


Figura 3.1. Localización de los puntos de muestreo de aguas en la isla de Gran Canaria.

En cada uno de los puntos de muestreo (Fig. 3.2) se realizaron medidas *in situ* de los parámetros fisicoquímicos (temperatura, pH, conductividad eléctrica y potencial redox), concentración de SiO₂ y gas radón (²²²Rn) disuelto en el agua. Además, se recolectaron y almacenaron muestras de agua en diferentes recipientes para su posterior análisis en el laboratorio de INVOLCAN (localizado en Tenerife) donde se obtuvo su composición química e isotópica:

- Análisis de aniones: Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, Br⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻ y PO₄³⁻
- Análisis de cationes mayoritarios, minoritarios y trazas: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, SiO₂, Fe, Li, B, As, Cu, Ni, Al, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Se, Tl, V, Zn.
- Análisis de los isótopos estables de hidrógeno (²H y ¹H) y oxígeno (¹⁸O y ¹⁶O) en el agua.
- Análisis químico e isotópico de gases disueltos: H₂, Ne, He, O₂, N₂, CH₄, CO₂, CO y las relaciones isotópicas ¹³C/¹²C y ³He/⁴He en el gas.







Figura 3.2. Muestreo de agua en los puntos de muestreo seleccionados durante la campaña hidrogeológica en la isla de Gran Canaria, 2018.

Las técnicas de medida in-situ y de muestreo se describen a continuación:

Determinación del pH, conductividad y temperatura del agua in situ. Se realizó mediante el uso de una sonda Waterproof OAKTON pH/CON 10 Meter.

Determinación analítica de aniones. Se recolectó una muestra de agua filtrada a 0,45 μm en botellas de 250 mL de polietileno de alta densidad (HDPE). Las muestras se sellaron evitando dejar burbujas en su interior. El análisis de aniones se realizó mediante cromatografía de líquidos iónica en un equipo modelo Dionex ICS-2100 (Thermo Scientific).

Determinación analítica de cationes mayoritarios, minoritarios y trazas. Se recolectó la muestra en botellas de 60 mL de HDPE filtradas a 0,45 μm y se añadieron 2-3 gotas de ácido nítrico concentrado TracePur hasta $\text{pH} < 3$ para evitar la precipitación de los cationes. Las muestras se sellaron evitando dejar burbujas en su interior. Los cationes mayoritarios se analizaron por cromatografía líquida iónica con un equipo modelo 861 Advanced Compact IC (Metrohm) y los minoritarios y trazas mediante espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) con un equipo modelo iCAP Q (Thermo Scientific).

Determinación de la composición de los isótopos estables de hidrógeno (^2H y ^1H) y oxígeno (^{18}O y ^{16}O). Una muestra de agua sin filtrar se almacenó en un frasco de cristal topacio de 15 mL a la que se le añadieron trazas de cloruro cúprico (CuCl_2) para evitar la generación de bacterias que pudieran interferir cuantitativamente en los resultados. Las muestras se sellaron evitando dejar burbujas en su interior. Los análisis isotópicos se llevaron a cabo mediante espectrometría de masas de relaciones isotópicas (IRMS) en un equipo MAT 253 (Thermo Scientific).

Muestreo de los gases disueltos. En este caso se toman tres muestras, 2 de ellas en una botella de vidrio de 160 cm³ y una tercera en una de 60 cm³ llenadas con cuidado de no dejar burbujas de aire en su interior y a la que se le añaden trazas de CuCl₂ para evitar la proliferación de organismos que modificasen las presiones parciales iniciales de los gases disueltos. Las botellas se sellan con un septum y tapa metálica utilizando una pinza de presión que asegura la preservación de la muestra hasta su análisis en el laboratorio. Se tomaron 3 muestras de agua distintas por cada punto de muestreo (Fig. 3.3), que fueron analizadas mediante diferentes técnicas analíticas (microcromatografía de gases -microGC- e IRMS) y que permiten obtener las concentraciones relativas de: H₂, Ne, He, O₂, N₂, CH₄, CO₂, CO, Ar y la relación isotópica ¹³C/¹²C en el gas. El análisis de los gases disueltos no radiactivos se realizó siguiendo el método descrito por Capasso e Inguaggiato (1998) que está basado en el equilibrio de partición de los gases entre un líquido y una fase gaseosa.



Figura 3.3. Toma de muestras de agua para el análisis de gas disuelto.

Gases disueltos radiactivos radón y torón (²²²Rn y ²²⁰Rn). La toma de muestras se realizó mediante la extracción del gas disuelto en el agua por medio de membranas capilares de gran superficie específica y análisis in situ de la actividad isotópica de ambos gases por medio de un sensor portátil SARAD tipo electrostático (Fig. 3.4). El sistema de extracción consiste en un circuito cerrado formado por un módulo de extracción de gas disuelto (Accurel PP V8/2 Membrana) conectado con un espectrómetro alfa portátil para la detección de la actividad del ²²²Rn y ²²⁰Rn. Tras esperar 15 minutos para que se alcance el equilibrio entre el gas disuelto en el agua subterránea y el extraído en el interior de la membrana, el gas se hace circular durante

1 hora de forma continua hacia el espectrómetro alfa a través de una bomba interna con un caudal de 0,5 L/min. El tiempo de integración seleccionado fue de 10 minutos.



Figura 3.4. Espectrómetro Alfa portátil (SARAD RTM 2010-2) utilizado para la medida in situ de la actividad del gas radón (^{222}Rn).

Determinación de la relación $^3\text{He}/^4\text{He}$. El muestreo de las aguas subterráneas para el análisis de las relaciones isotópicas $^3\text{He}/^4\text{He}$ y $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ en el gas disuelto se llevó a cabo mediante un tubo de acero de 50 mL de capacidad y su posterior análisis mediante un espectrómetro de masas de gases nobles (NGMS) modelo HELIX SFT (Thermo Scientific).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

En la Tabla 4.1 se presenta un resumen de las medidas realizadas *in situ* en cada uno de los 16 puntos de muestreo. Las temperaturas variaron entre los 20,4°C del pozo Marente III 4367 TP (16) y los 33,0°C del SONDEO 1 5947TP (8), con un valor medio de 26,1°C. Según la temperatura de las aguas, estas se pueden clasificar en aguas frías (menos de 20°C); aguas hipotermas (20-35°C); aguas mesotermas (35-45°C); aguas hipotermas (45-100°C) y aguas superotermas (100-150°C). De acuerdo con esta clasificación, todas las aguas muestreadas en la isla de Gran Canaria se pueden considerar como hipotermas (20-35°C), destacando SONDEO 1 5947TP (8), SONDEO 2 "Fataga" 5950TP (9) y Pinillos 5806TP (11) que son iguales o superiores a los 30°C. El pH medido *in situ* varió entre 6,04 del pozo La Masiega 410TP (3) y 8,60 del pozo El Rodeo 3478TP (12), con un valor medio de 7.1. Los valores de conductividad medida vario entre 492 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de El Risco (6) y 8.304 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de Hoyas Quemadas 2665TP (1) con un valor medio de 2.850 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los valores de potencial redox medidos en las aguas de los puntos de muestreo presentan un rango de valores entre 91 mV (El Palmarete 5845 TP) y 306 mV (El Risco), con un valor medio de 206 mV. La Figura 4.1 muestra un mapa de Gran Canaria donde se ha representado la temperatura del agua subterránea de los puntos de observación medidos en el año 2018.

Tabla 4.1. Parámetros físico-químicos medidos *in situ*

CÓDIGO	TEMPERATURA (°C)	pH	CONDUCTIVIDAD ($\mu\text{S}/\text{m}$)	POTENCIAL REDOX (mV)
1	25,0	6,54	8.304	111,0
2	23,3	6,26	2.670	167,5
3	26,3	6,04	2.625	273,1
4	23,8	6,38	875	278,2
5	28,1	6,50	3.473	160,6
6	21,0	6,17	492	305,7
7	23,6	6,83	4.334	24,1
8	33,0	7,93	1.963	252,2
9	31,0	7,82	1.687	203,5
10	29,2	7,52	1.907	112,4
11	30,0	7,99	1.958	300,0
12	22,7	8,60	3.096	236,6

13	26,1	7,68	1.804	91,3
14	29,7	8,11	1.915	284,8
15	21,5	7,20	3.794	189,3
16	25,0	6,09	960	150,0

La Figura 4.1 muestra el mapa de Gran Canaria extraído del informe del IGME y elaborado en el SPA-15 (1973) en el que se observa las zonas donde el nivel piezométrico está por debajo del nivel del mar. Estas coinciden con las zonas del este y el sur de la isla de Gran Canaria, donde se han registrado las temperaturas más altas en las aguas (Figura 4.2). Una posible explicación para esta coincidencia, que ya se postuló en el informe del IGME, es que, debido a la intensa explotación de las aguas subterráneas de esa zona, se haya originado un movimiento ascendente hacia la misma de aguas más profundas y, por tanto, más calientes.

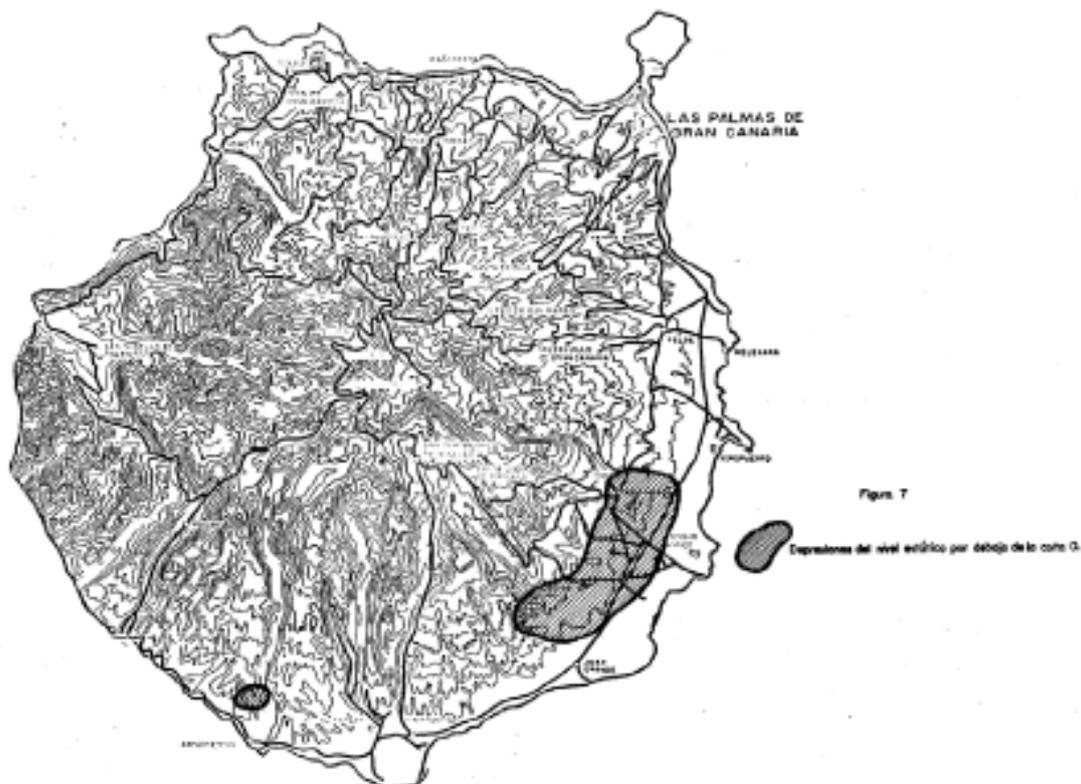


Figura 4.1. Mapa de Gran Canaria extraído del informe del IGME y elaborado en el SPA-15 (1973) en el que se observa las zonas donde el nivel piezométrico está por debajo del nivel del mar.

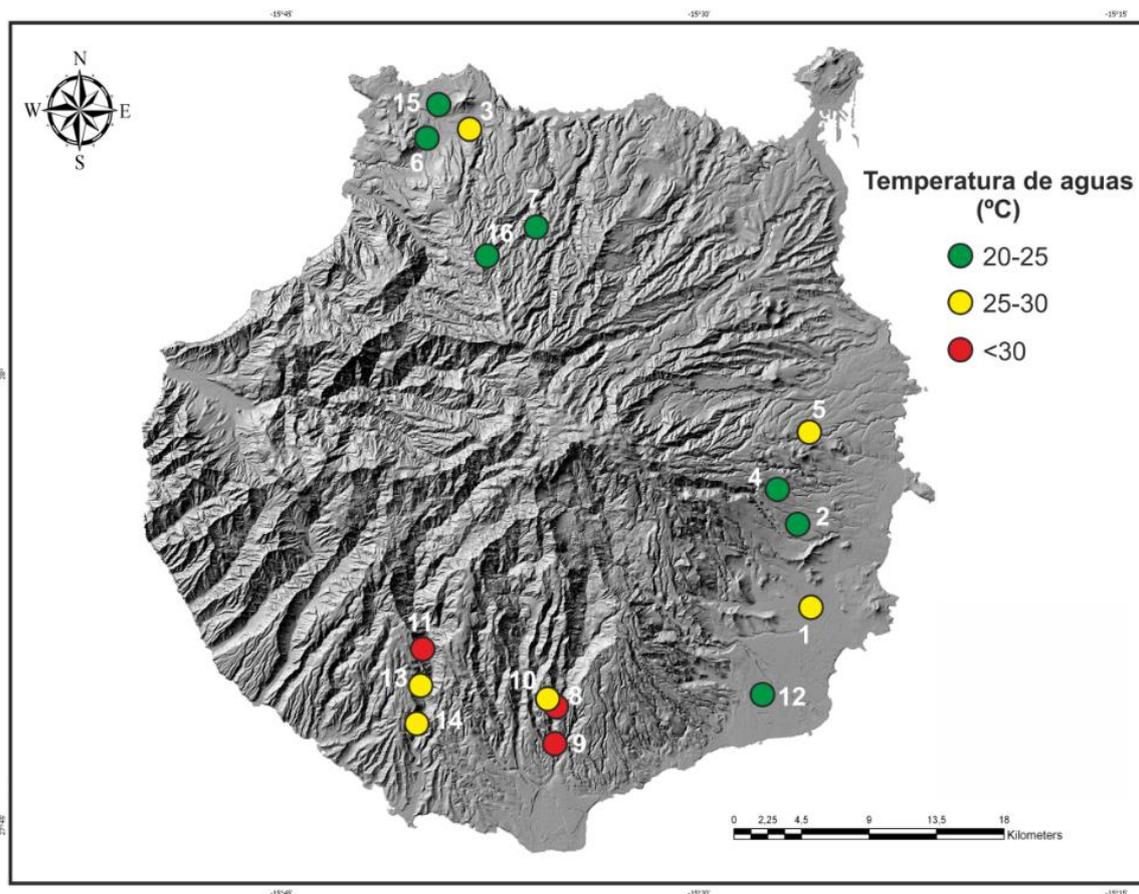


Figura 4.1. Mapa de Gran Canaria donde se ha representado la temperatura del agua subterránea de los puntos de observación.

4.2 CONTROL DE CALIDAD DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

El pH fue medido tanto en el pozo o galería en el momento de la toma de muestra, como en el laboratorio de ITER/INVOLCAN. Considerando que el pH es un parámetro muy sensible a las condiciones ambientales se puede ver afectado por diferencias de temperatura del aire con respecto a la del acuífero, posible incorporación de oxígeno atmosférico al agua de la muestra, etc. (Muñoz, 2005) y la importancia que tiene en el cálculo de los equilibrios químicos entre la fase acuosa y las fases minerales y gaseosas, se ha realizado un control específico de la calidad de estos resultados.

En la Figura 4.3 se puede observar una correlación aceptable entre los valores de pH medidos en el campo y aquellos medidos en el laboratorio, aunque mostrando cierta dispersión. Este resultado se podría explicar como producto del error en alguna de las dos medidas y/o por la desgasificación del CO₂ en la muestra medida en el laboratorio y, por tanto, son valores que se deben usar con precaución.

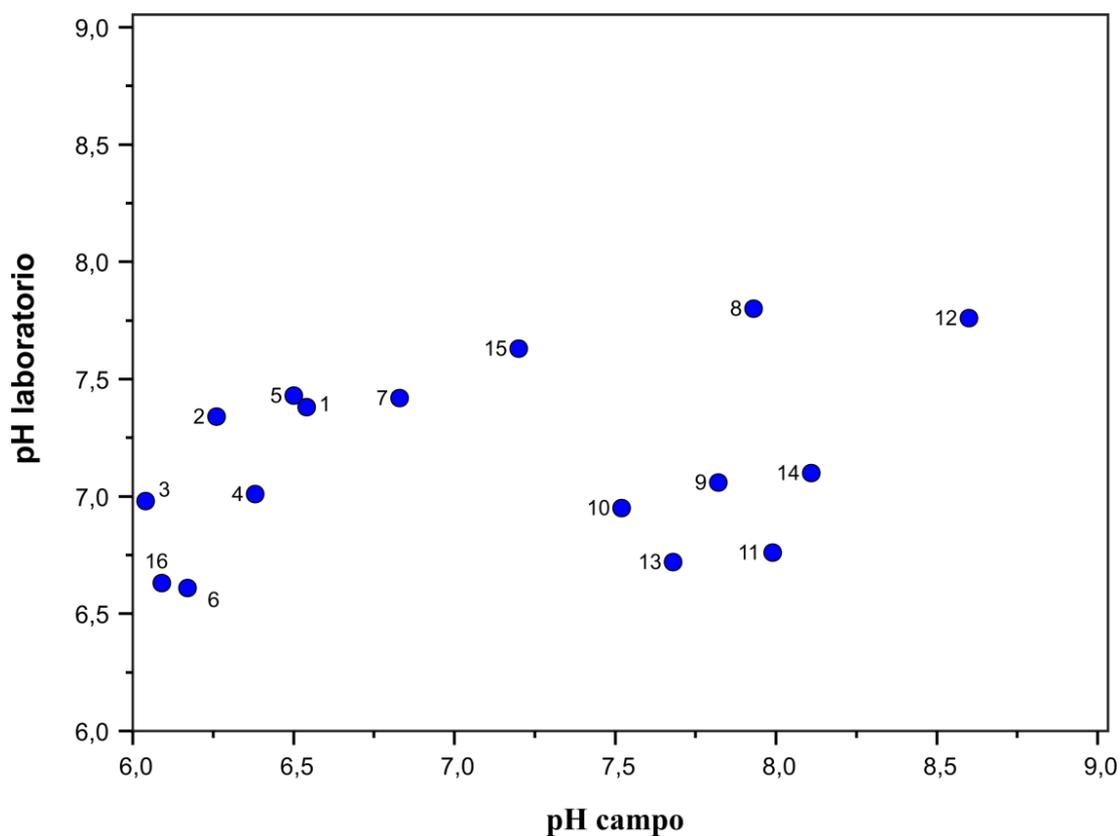


Figura 4.3. Diagrama binario del pH medido en el campo (pH campo) en función del pH medido en el laboratorio (pH laboratorio), Gran Canaria, 2018.

A partir de los datos de pH medidos *in situ* en todos los puntos de toma de muestra se ha construido la Fig. 4.4 donde se muestra la distribución espacial de los valores de pH. Al igual que ocurre con los datos de pH de ENADIMSA y CIAGC (ver VOLUMEN II), en este estudio, los puntos de muestreo localizados al sur de la isla de Gran Canaria son los que presentan en general aguas más básicas (pH 7-8), mientras que los puntos de muestreo con aguas más ácidas (pH<7) se localizan en la zona norte y este de la isla de Gran Canaria.

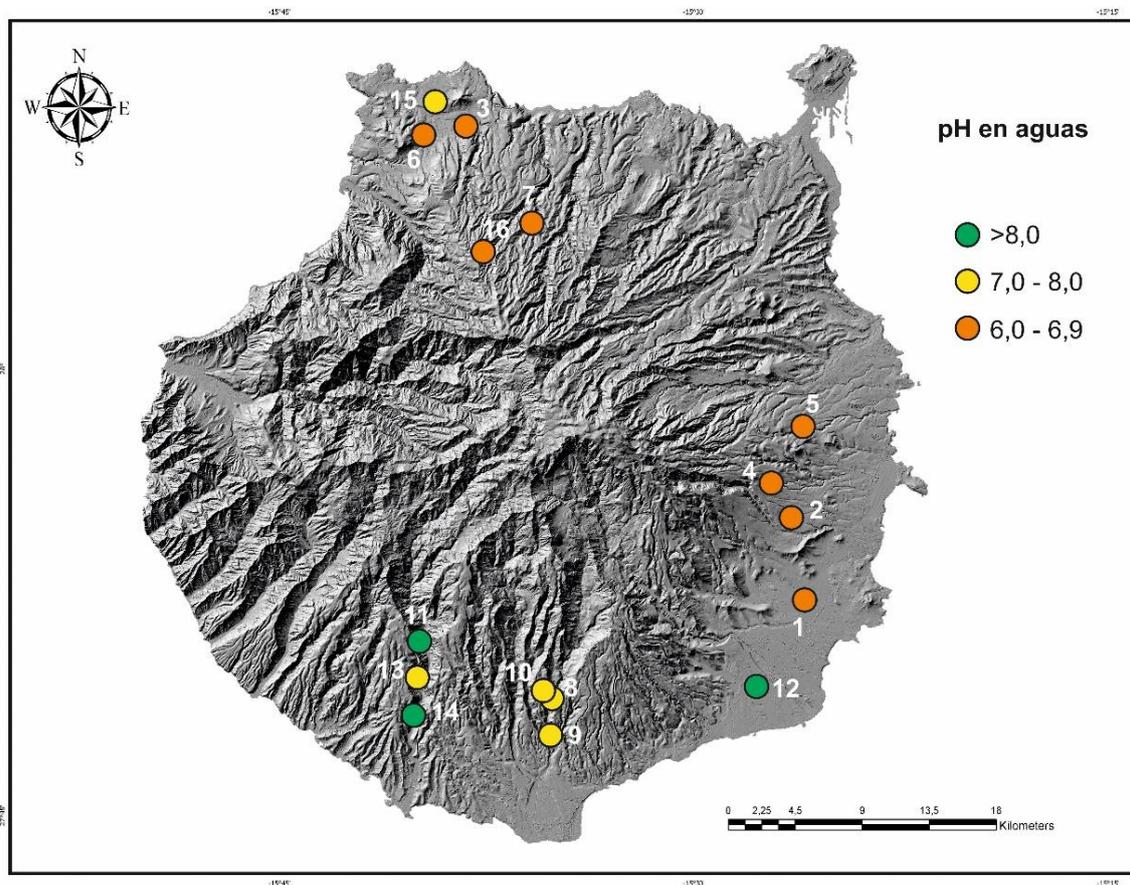


Figura 4.4. Distribución espacial de los valores de pH medidos en las muestras de agua subterránea de Gran Canaria, 2018.

La conductividad eléctrica del agua fue medida, al igual que el pH, tanto en el campo como en el laboratorio del ITER/INVOLCAN. En la Figura 4.5 se puede observar una excelente correlación entre ambos valores.

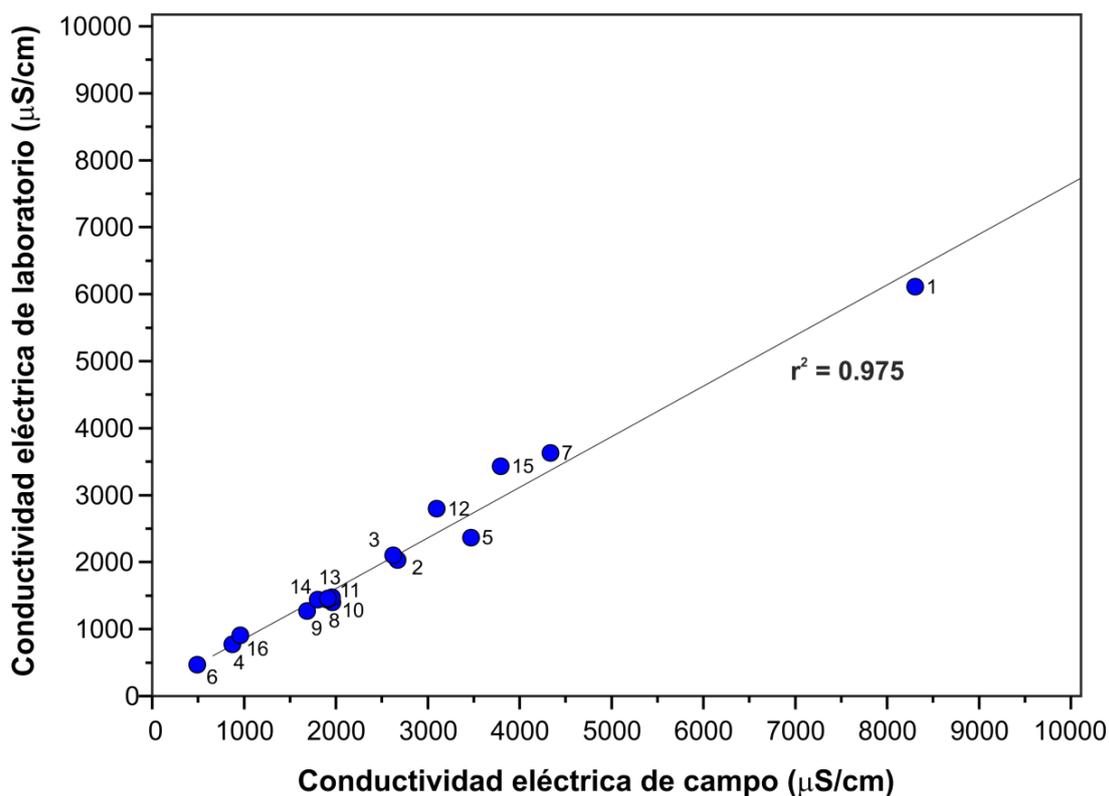


Figura 4.5. Diagrama binario de la conductividad eléctrica del agua medida en el campo frente a la medida en el laboratorio, ambas en $\mu\text{S cm}^{-1}$, Gran Canaria, 2018.

La Figura 4.6 muestra la distribución espacial de los valores de conductividad eléctrica del agua medidos en el campo de los puntos de muestreo seleccionados en este estudio. Al igual que ocurre con los datos de pH, por lo general, los puntos de muestreo localizados al sur de la isla de Gran Canaria son los que presentan aguas con contenidos iónicos relativamente bajos, mientras que los puntos de muestreo con aguas con contenidos iónicos más altos se localizan principalmente en la zona norte y este de la isla de Gran Canaria.

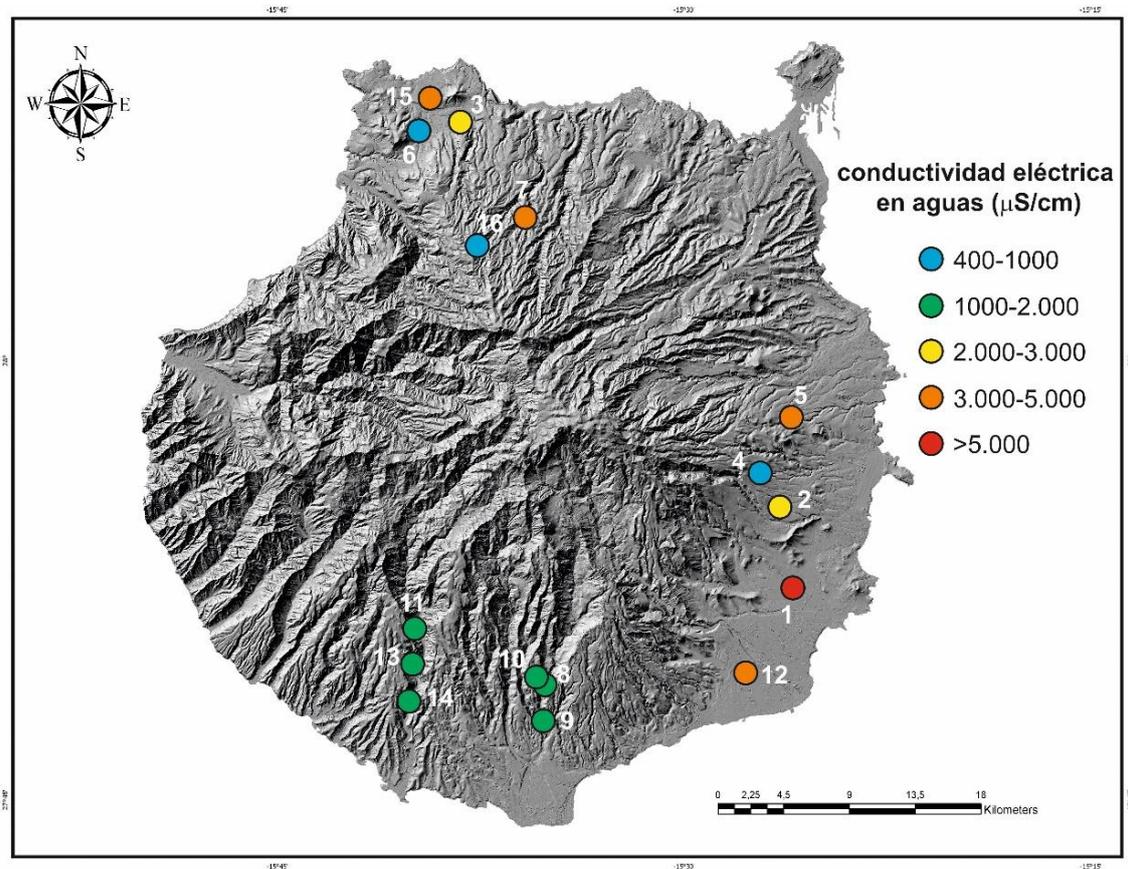


Figura 4.6. Distribución espacial de los valores de conductividad eléctrica medida en las muestras de agua subterránea de Gran Canaria, 2018.

4.3 CONTENIDO IÓNICO DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados de los principales parámetros físico-químicos analizados en las muestras de agua de la isla de Gran Canaria. También se ha incluido el límite de detección (LOD) de los diferentes elementos analizados y el Error del Balance Iónico (IBE) de los respectivos análisis. El IBE se calculó según la siguiente fórmula:

$$\text{IBE} (\%) = \left[\frac{\sum \text{cationes} - \sum \text{aniones}}{\sum \text{cationes} + \sum \text{aniones}} \right] \cdot 100$$

Como se puede observar en la Figura 4.7, todas las muestras analizadas tienen un IBE inferior al 4%, de las cuales 13 tienen un IBE menor del 2% (Tabla 4.2). Por lo tanto, los datos analíticos pueden considerarse de buena calidad.

Tabla 4.2. Resultados de los análisis físico-químicos realizados en el laboratorio del INVOLCAN: pH, conductividad TDS, contenido en aniones y cationes (en mEq/L) mayoritarios e IBE (%) de las muestras de aguas recogidas en la isla de Gran Canaria, 2018

CÓDIGO	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	IBE	SiO ₂
1	0,00	14,39	58,70	1,92	13,15	31,26	0,70	22,50	29,97	-2,23	90,7
2	0,00	25,91	3,58	1,27	1,51	7,18	0,35	7,93	15,66	-1,84	93,5
3	0,00	13,85	10,07	0,86	2,47	15,09	0,43	4,76	7,17	0,25	78,1
4	0,00	7,98	1,25	0,14	0,13	2,53	0,20	2,79	4,04	-0,19	109,1
5	0,00	30,62	5,58	0,09	3,47	17,49	0,88	9,41	14,36	2,88	119,3
6	0,00	4,05	0,72	0,13	0,33	1,49	0,22	1,99	1,49	-0,98	90,6
7	0,00	24,29	17,21	2,15	5,30	25,79	0,60	10,09	16,35	3,73	92,5
8	0,00	5,22	8,19	0,08	1,15	13,09	0,27	0,80	0,98	1,35	63,0
9	0,00	3,12	8,93	0,23	1,19	10,72	0,27	1,28	1,32	0,09	54,1
10	0,00	1,84	11,44	0,08	1,50	9,90	0,30	2,62	2,63	1,75	52,8
11	0,00	0,89	12,36	0,07	1,54	11,65	0,18	2,35	0,88	0,49	27,0
12	0,00	4,69	13,25	2,10	9,13	26,19	0,34	1,37	2,33	1,58	28,3
13	0,00	3,18	10,28	0,10	1,87	9,24	0,26	3,34	2,98	1,04	48,1
14	0,00	1,64	11,65	0,08	1,50	11,16	0,24	2,17	1,32	-0,09	36,8
15	0,00	14,65	18,48	2,59	5,82	31,05	0,48	3,19	6,42	-0,62	54,0
16	0,00	11,51	0,53	0,02	0,12	1,78	0,39	5,33	4,35	-1,37	99,4

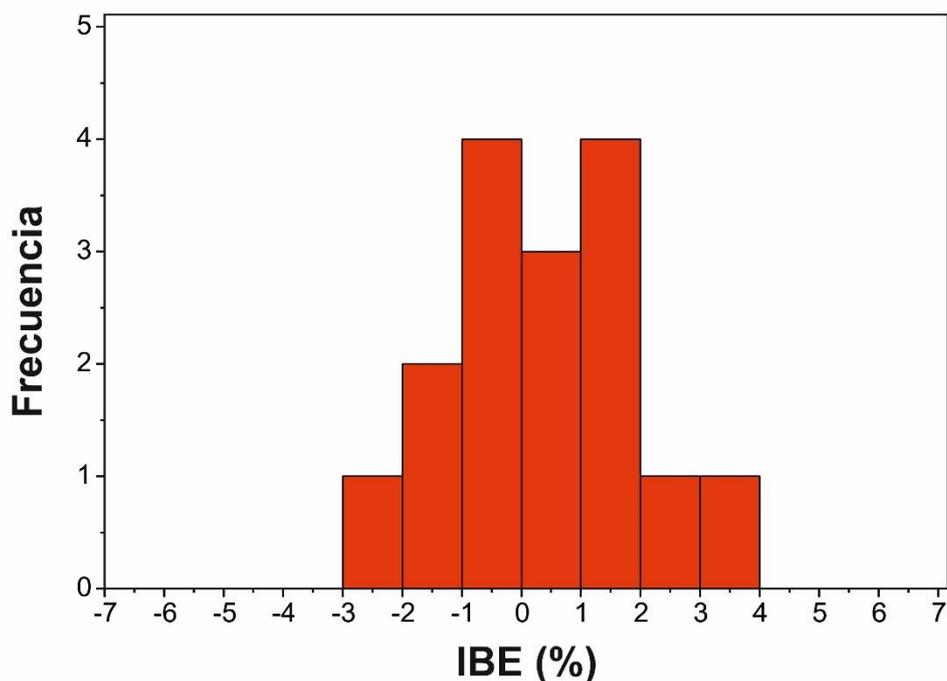


Figura 4.7. Balance iónico de las muestras seleccionadas en este estudio.

La relación entre los sólidos totales disueltos (TDS) y la temperatura de las aguas se muestra en la Figura 4.8. Las muestras de agua se pueden dividir en dos grupos diferentes. El primero, se caracteriza por aguas de baja salinidad (<1.000 mg/L) y temperaturas relativamente bajas (alrededor de 20-21°C), el cual, está dominado por la contribución meteórica. El segundo grupo se caracteriza por una temperatura superior hasta los 33,0°C (muestra 8) y valores de TDS de hasta 4.152 mg/L (muestra 1). Los amplios rangos de salinidad y temperatura, mostrados por las muestras de agua, sugieren diferentes duraciones y grados de disolución de los minerales en las aguas subterráneas.

La Figura 4.9 muestra la representación conjunta de los datos de ENADIMSA, 1979, CIAGC, 2007-2015 y la campaña de INVOLCAN, 2018, observándose para cada uno de los estudios características distintas. Las aguas procedentes del estudio de ENADIMSA, 1979, presenta en la mayor parte de los casos, valores altos de salinidad (>1.000 mg/L) y temperaturas altas, algunas cercanas a los 40°C. Para el set de datos de CIAGC, 2007-2015, tenemos una mayor variabilidad con agua de baja salinidad (<1.000 mg/L) y temperaturas (20-21°C), las cuales están dominadas por la contribución meteórica, aguas con baja salinidad (<1.000 mg/L) y temperaturas relativamente altas (>25°C), y aguas con valores altos de salinidad (>1.000 mg/L) y temperaturas altas. Estas observaciones confirman la existencia para los tres estudios de diferentes tiempos de residencia y grados de disolución de minerales en las aguas.

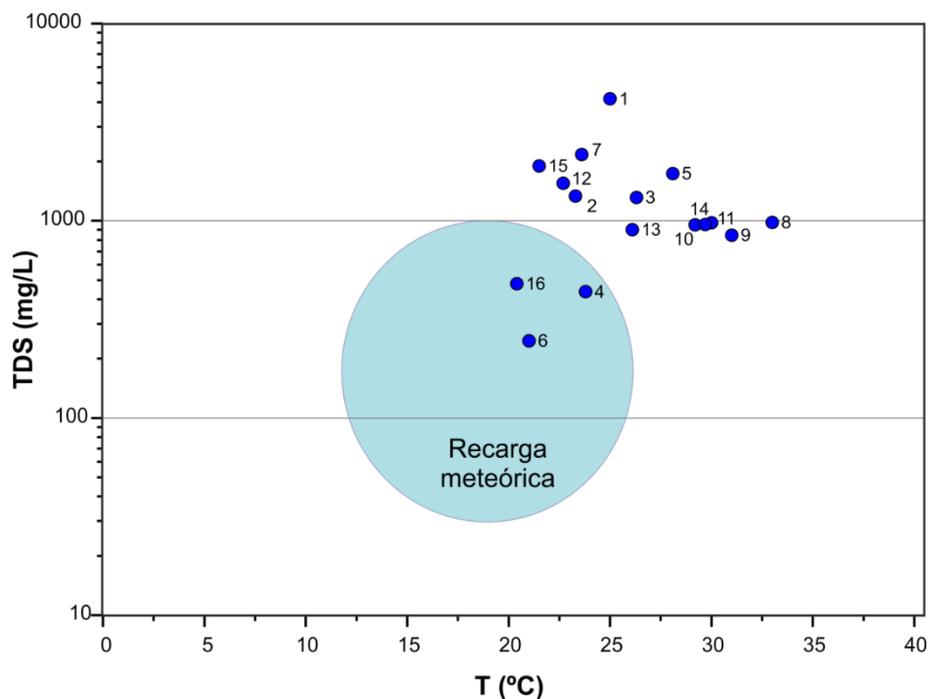


Figura 4.8. Sólidos totales disueltos y temperatura de las muestras de aguas en este estudio. El campo de las aguas de recarga meteórica se caracteriza por su baja salinidad y baja temperatura.

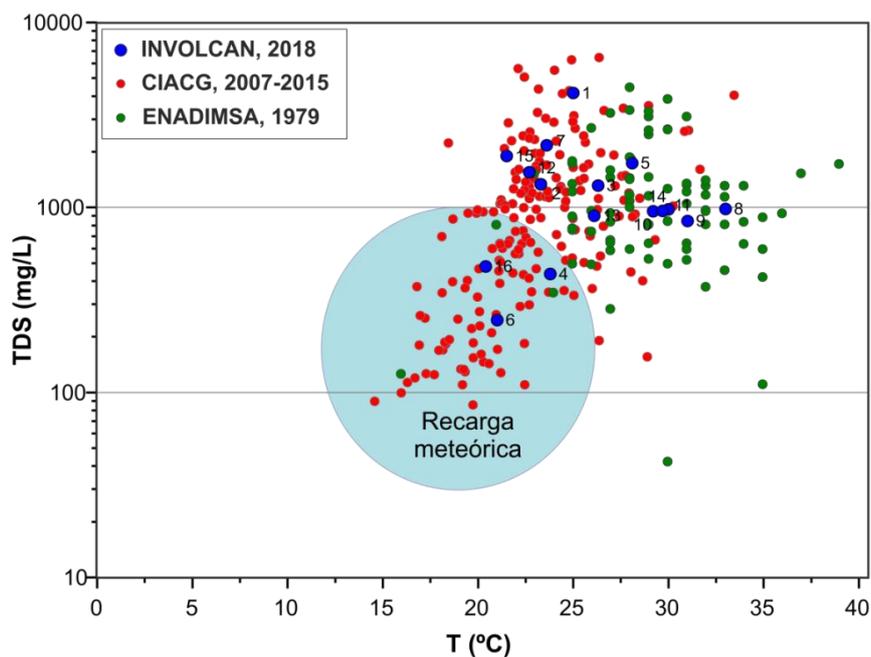


Figura 4.9. Sólidos totales disueltos y temperatura de las muestras de aguas en este estudio (INVOLCAN, 2018) conjuntamente con la información procedente de la base de datos de ENADIMSA 1979 y CIACG, 2007 – 2015.

Una manera rápida y eficaz de caracterizar, en función de su composición iónica mayoritaria, las aguas subterráneas de Gran Canaria son representándolas en un diagrama de Langelier-Ludwig, el cual permite comparar los porcentajes relativos del contenido aniónico (eje de abscisas) y catiónico (eje de ordenadas) mayoritario en una misma figura (Langelier y Ludwig, 1942). Las aguas analizadas en este estudio presentan una composición variada, predominando en algunas el ion bicarbonato y en otras el ion cloruro con contenidos variables en Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} (Figura 4.10). El carácter dominante del HCO_3^- en las muestras situadas en el sector derecho del diagrama (muestras 2, 4, 5 y 6) puede ser resultado de la solubilización del CO_2 en acuíferos superficiales a baja temperatura, siendo caracterizadas como aguas bicarbonatadas alcalino-térreas. Sin embargo, el resto de las muestras excepto la 1 y 3 caen en el cuadrante de aguas sulfatadas-cloruradas-alcalinas, caracterizadas por adición de Na-Cl.

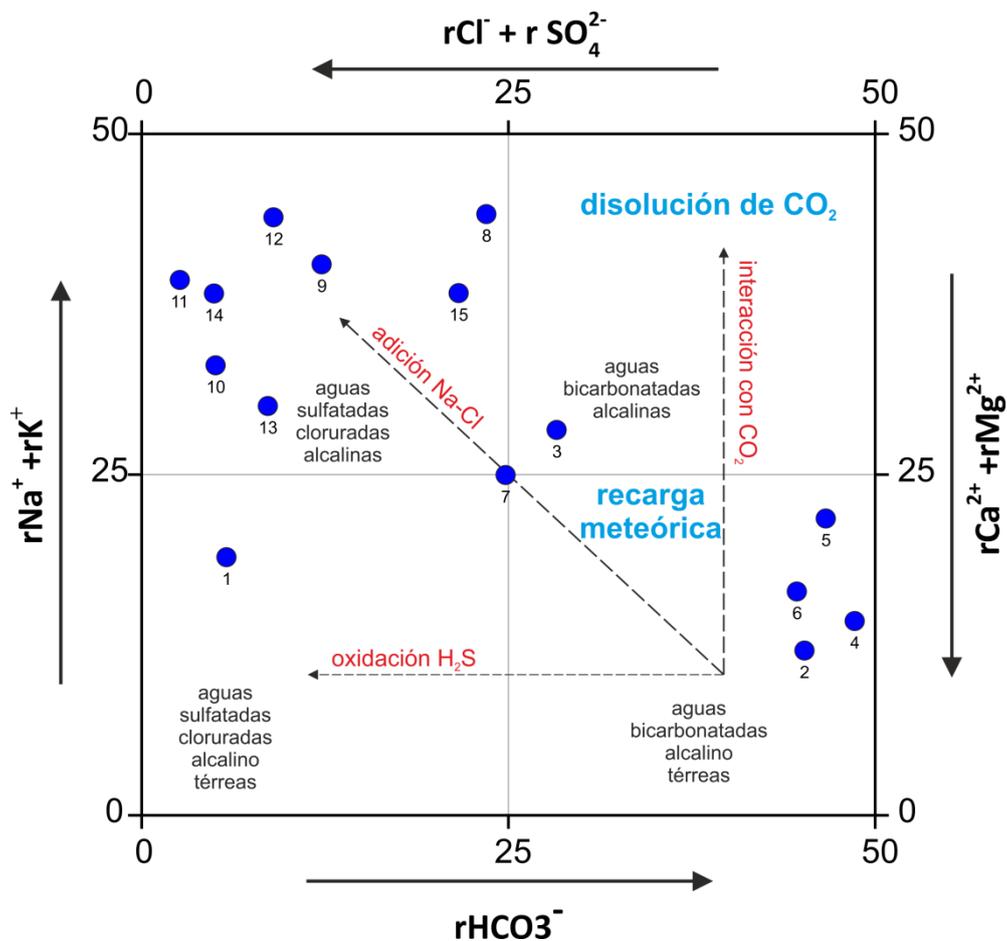


Figura 4.10. Diagrama de Langelier-Ludwig para la clasificación hidroquímica de las muestras de agua de Gran Canaria (INVOLCAN, 2018). Los números indican el código de muestra.

En la Figura 4.11 se muestra el diagrama tipo Piper-Hill-Langelier en el que se observa también que las aguas subterráneas de Gran Canaria pueden considerarse, en su mayoría, del tipo bicarbonatadas y cloruradas sódicas, cálcicas y/o magnésicas. Las concentraciones más altas de cationes mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) se dan en aguas con una alta concentración de especies carbonatadas disueltas, principalmente en forma de bicarbonatos, indicando que el proceso por el cual aumenta el contenido catiónico y, en consecuencia, la conductividad eléctrica y los sólidos disueltos de las aguas subterráneas analizadas, en general está relacionado con la disolución de CO_2 en los acuíferos (Figura 4.12). Esta relación se observa con mayor claridad en el Na^+ . Este aporte de CO_2 , principalmente de origen volcánico-hidrotermal, aumenta la agresividad del agua y, por tanto, la intensidad de los procesos de alteración de los minerales de las rocas por las que circula (i.e Brusca et al., 2001).

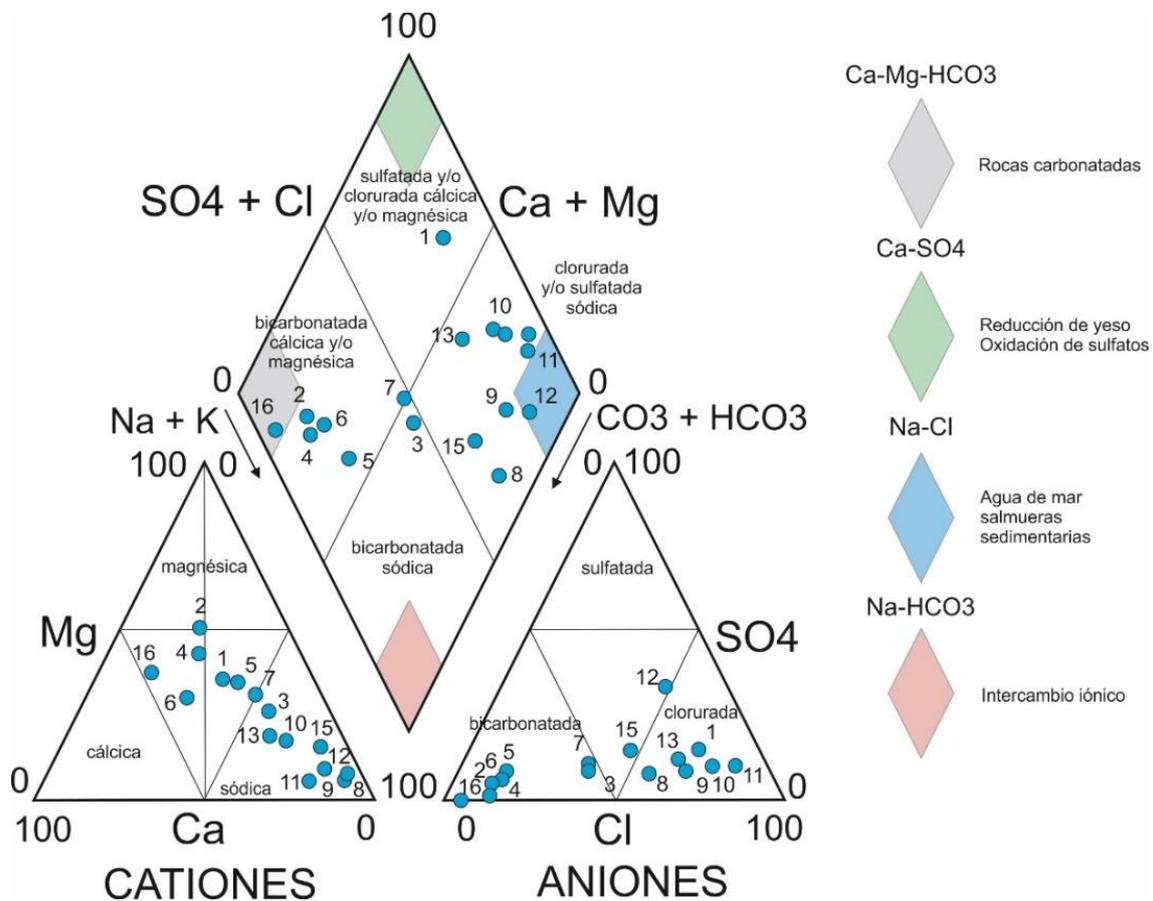


Figura 4.117. Diagrama triangular de Piper-Hill-Langelier de las muestras de agua recogidas en la isla de Gran Canaria durante la campaña realizado por INVOLCAN, 2018. Los números indican el código de muestra.

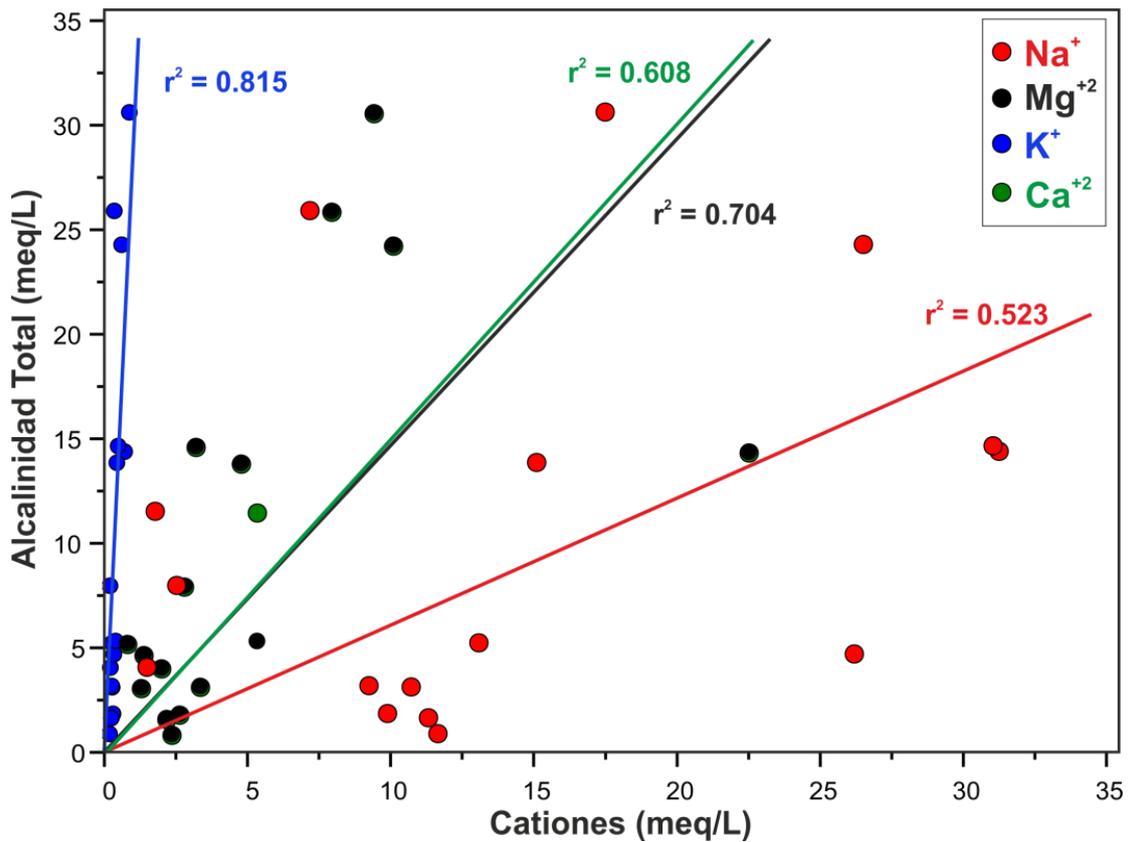


Figura 4.8. Diagrama binario de la Alcalinidad Total ($\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$) frente a la concentración de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} (todos en meq/L) en todas las aguas subterráneas analizadas en el presente estudio.

En casi todas las aguas subterráneas analizadas excepto las muestras 2, 6, 12, 15 y 16, se cumple la secuencia de concentración $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Si se representan los contenidos relativos de los cationes mayoritarios en un diagrama triangular como el de la Figura 4.13, se observa que la mayor parte de las aguas subterráneas analizadas presentan una tendencia hacia un enriquecimiento en el campo de los elementos alcalinos ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$). Este mismo comportamiento se observa para las muestras de aguas subterráneas procedentes de los estudios de ENADIMSA (1979) y CIAGC (2007-2015) (Figura 4.14). Este enriquecimiento en los elementos alcalinos ($\text{Na} + \text{K}$) puede ser indicativo de procesos de meteorización de rocas ricas en silicatos.

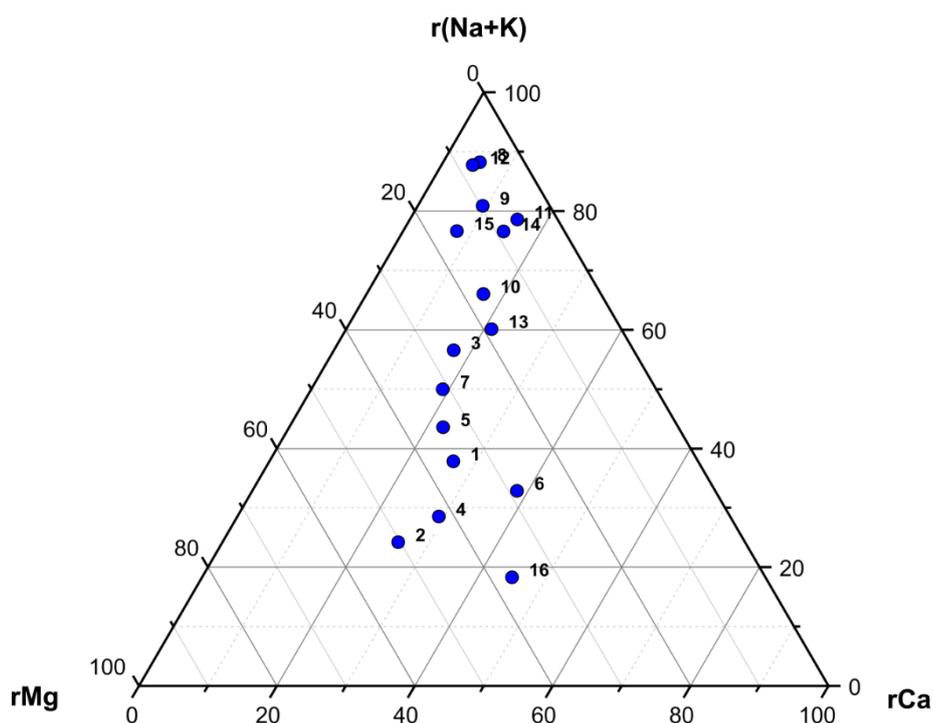


Figura 4.9. Diagrama triangular de la concentración relativa de rCa, rNa+K y rMg de las aguas subterráneas analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018).

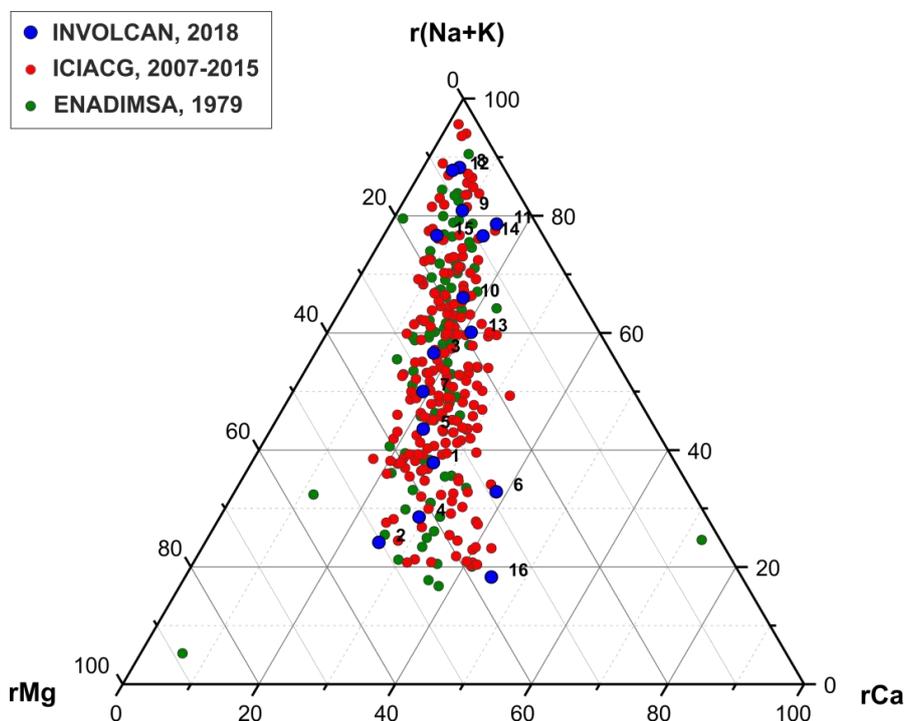


Figura 4.10. Diagrama triangular de la concentración relativa de rCa, rNa+K y rMg de las aguas subterráneas analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018), conjuntamente con las aguas subterráneas analizadas por la empresa nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA, 1979), de la red de control hidrogeológico del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIACG, 2007 -2015).

En la Figura 4.15 se ha representado las concentraciones relativas de los aniones mayoritarios HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} de las aguas subterráneas analizadas en este estudio (INVOLCAN, 2018). Como puede observarse, los aniones que se encuentran en mayor concentración son el HCO_3^- y el Cl^- , observándose una línea de mezcla o tendencia perfectamente marcada entre estos dos aniones. Todas las aguas subterráneas de este grupo tienen una mineralización que podemos considerar como débil, indicando que tienen una fracción importante de aguas meteóricas. Las aguas subterráneas procedentes de las muestras con código 10, 11 y 14 tienen un enriquecimiento relativo claro de cloruros respecto a sulfatos y bicarbonatos. Una posible explicación para las características químicas de este grupo de aguas es que el enriquecimiento relativo en cloruros esté controlado por las propias aguas de recarga tras incorporar el cloruro atmosférico, principalmente de origen marino procedente de aerosol y deposición seca sobre el terreno (Custodio, 1978). Las aguas de los puntos de muestreo 12 y en menor medida 1 y 15 también tienen un enriquecimiento relativo de cloruros, pero su elevada mineralización respecto al grupo de aguas diluidas indica que posiblemente se deba a otro proceso diferente. Estos tres puntos de muestreo corresponden a puntos de muestreo situados próximos a la costa, que alcanza la zona saturada al nivel del mar, y que drena aguas $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ con una concentración relativamente elevada de cloruros e incluso sulfatos respecto al resto de muestras.

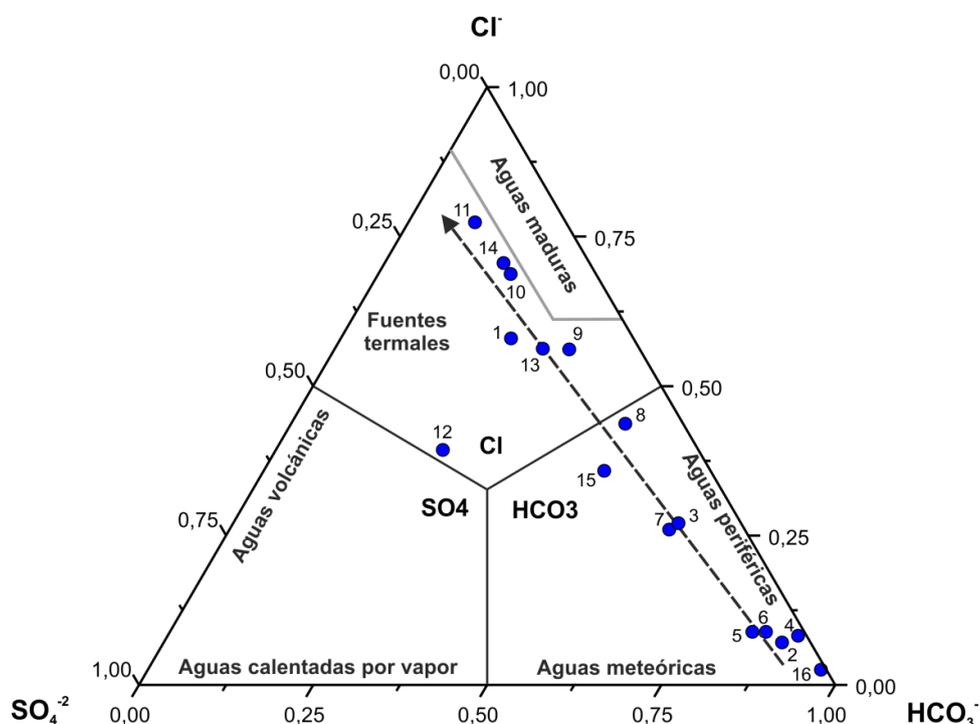


Figura 4.11. Diagrama triangular de la concentración relativa de HCO_3^- - Cl^- - SO_4 en las aguas subterráneas analizadas en este estudio (INVOLCAN, 2018)

La Figura 4.16 muestra las concentraciones relativas de los aniones mayoritarios HCO_3^- , Cl^- y SO_4^{2-} en las aguas subterráneas de Gran Canaria (INVOLCAN, 2018) en el que se incluyen las muestras de los sets de datos de ENADIMSA (1979) y CIAGC (2007-2015). Como para el año 2018, la mayor parte de las muestras presentan una mayor concentración de HCO_3^- y el Cl^- , sin embargo, se pueden observar tres grupos diferenciados. El primer grupo de muestras se encuentra caracterizado por un contenido preferencial en HCO_3^- típico de aguas procedentes de mezclas sub-superficiales de fluidos profundos con aguas meteóricas. Un segundo grupo de muestras con contenidos mayores en Cl^- mostrando afinidad hacia una naturaleza madura de masas de agua, que reflejan la existencia de rutas de ascenso hacia la superficie desde mayores profundidades. Finalmente, un tercer grupo que muestra características similares a aguas con una componente o firma volcánica en superficie. Estas muestras, las menos abundantes, estarían representadas en la zona de convergencia de HCO_3^- - Cl^- - SO_4^{2-} . Tanto las fases carbonatadas como sódico-cloruradas se pueden encontrar en aguas subterráneas y salmueras relacionados con sistemas geotermales (ver Figura 4.17), aunque ésta última también es típica de zonas afectadas por intrusión marina, es decir, de mezcla con agua de mar.

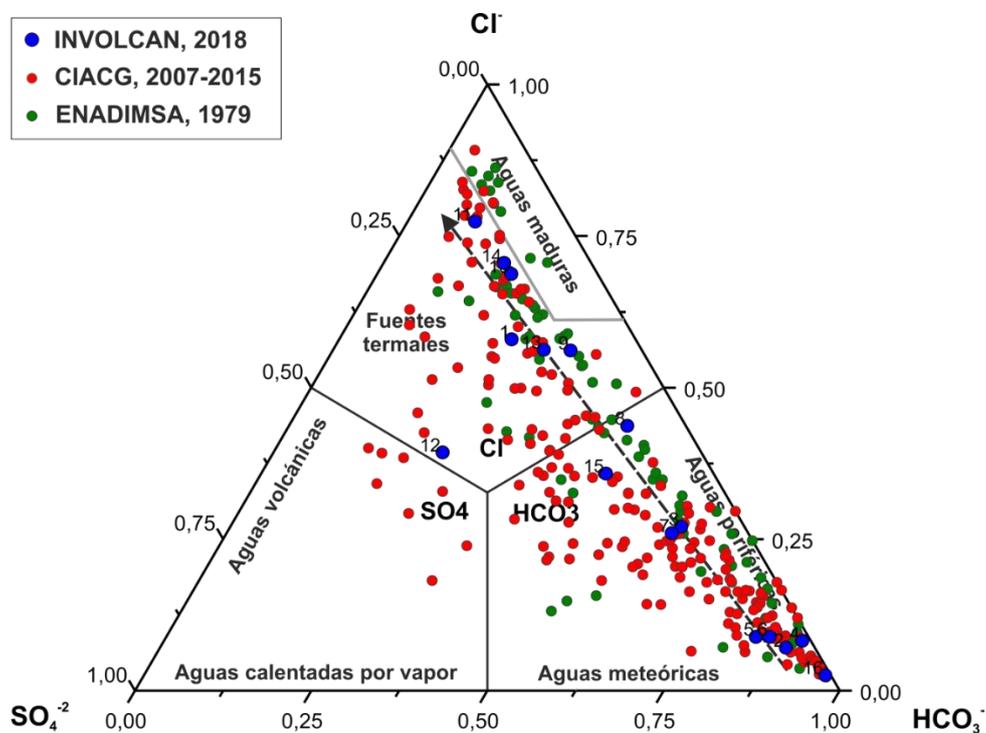


Figura 4.12. Diagrama triangular de la concentración de HCO_3^- - Cl^- - SO_4 en las aguas subterráneas analizadas en este estudio (INVOLCA, 2018), conjuntamente con las aguas subterráneas analizadas por la empresa nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA, 1979), de la red de control hidrogeológico del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIAGC, 2007-2015).

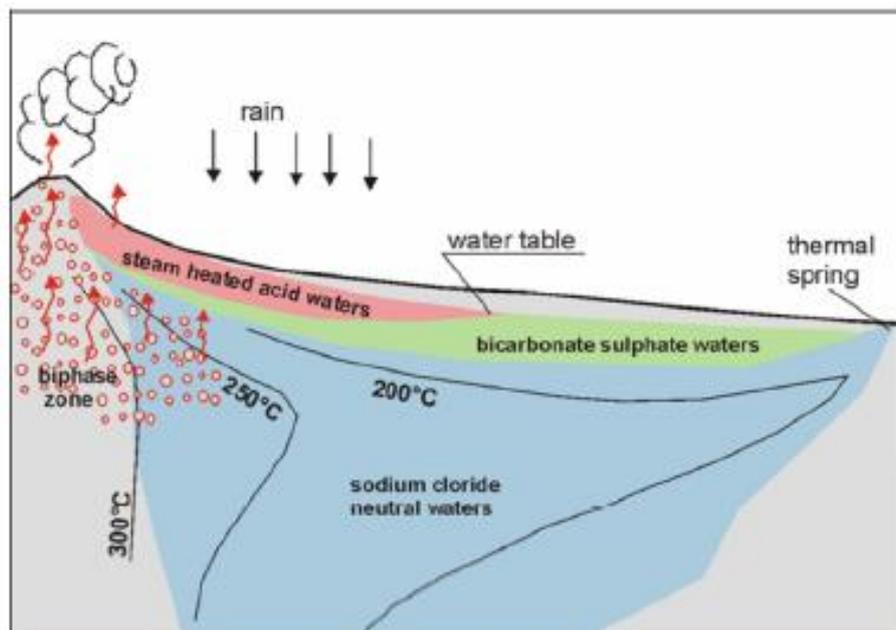


Figura 4.17. Esquema de un típico sistema geotermal de una isla oceánica en un ambiente de arco volcánico, mostrando la localización de los diferentes tipos de aguas (Henley y Ellis, 1983).

Todas las aguas muestreadas y analizadas en el marco de este estudio excepto los puntos de muestreo con código 6, 11, 13, 14 y la 16 mostraron una relación molar Mg^{2+}/Ca^{2+} mayor que 1 (Figura 4.18), valor esperado en acuíferos basálticos (Custodio, 1978). La Figura 4.19 muestra la relación $r(Ca+Mg)/r(Na+K)$ en las aguas subterráneas de los puntos de muestreo muestreados por INVOLCAN, 2018. Dicha relación es muy importante en las aguas subterráneas debido a que la misma está fuertemente controlada por la roca por las que circulan. La relación $r(Ca+Mg)/r(Na+K)$ es especialmente interesante para acuíferos en terrenos volcánicos, ya que éstos son fácilmente alterables por las aguas subterráneas agresivas ricas en CO_2 que favorecen los procesos de intercambio iónico con los materiales del medio poroso (Gislason y Eugster, 1987a, 1987b; Aiuppa et al., 2001). El hecho de que las relaciones $r(Ca+Mg)/r(Na+K)$ sean igual o mayor que 0,4, puede indicar que las aguas hayan estado en contacto con rocas máficas, cuyo valor lo es debido principalmente a la disolución de minerales primarios de basaltos. Aquellas aguas que presentan una relación menor de 0,4 pueden indicar que han estado en contacto casi exclusivamente con rocas sálicas alcalinas (traquitas, fonolitas y riolitas). Cabe reseñar, que las aguas que experimentan procesos de precipitación de carbonatos (i.e. calcita) también dan valores relativamente bajos de dicha relación. En nuestro caso, las muestras 1, 2, 4, 5, 6, 7 y 16 presentaron relaciones $r(Ca+Mg)/r(Na+K) > 1$, mientras que las muestras 8, 9, 11, 12, 14 y 15 presentaron una relación $r(Ca+Mg)/r(Na+K) < 0.4$.

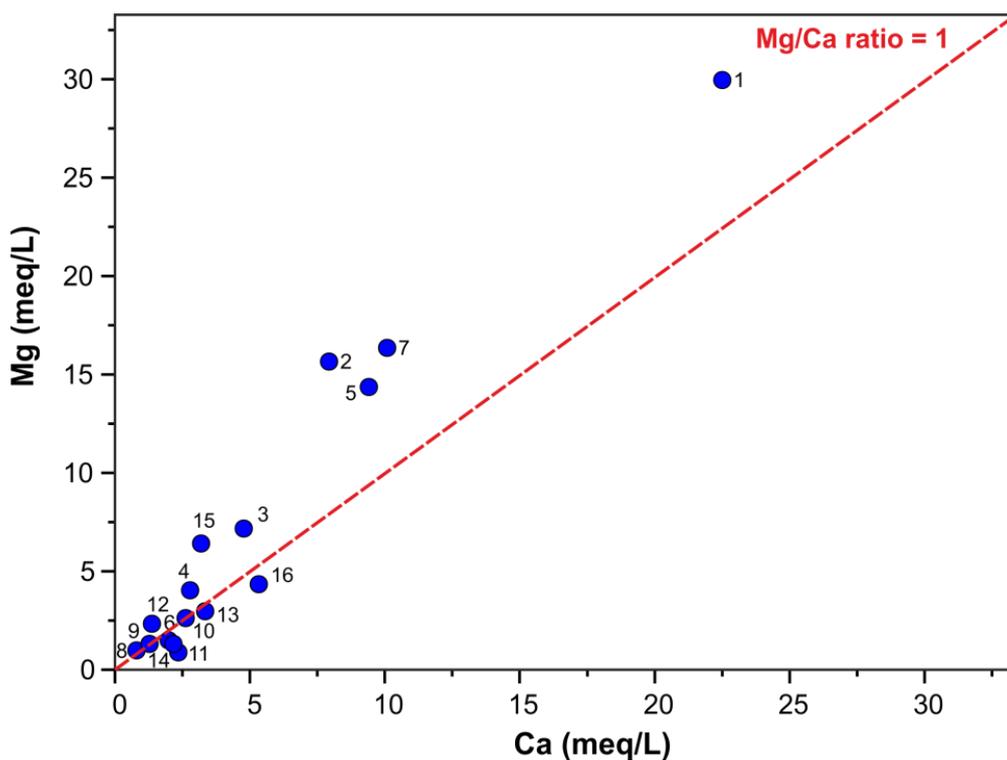


Figura 4.18. Diagrama binario de la concentración de Mg y Ca en las aguas analizadas en este estudio. La línea roja indica la relación Mg/Ca con pendiente 1.

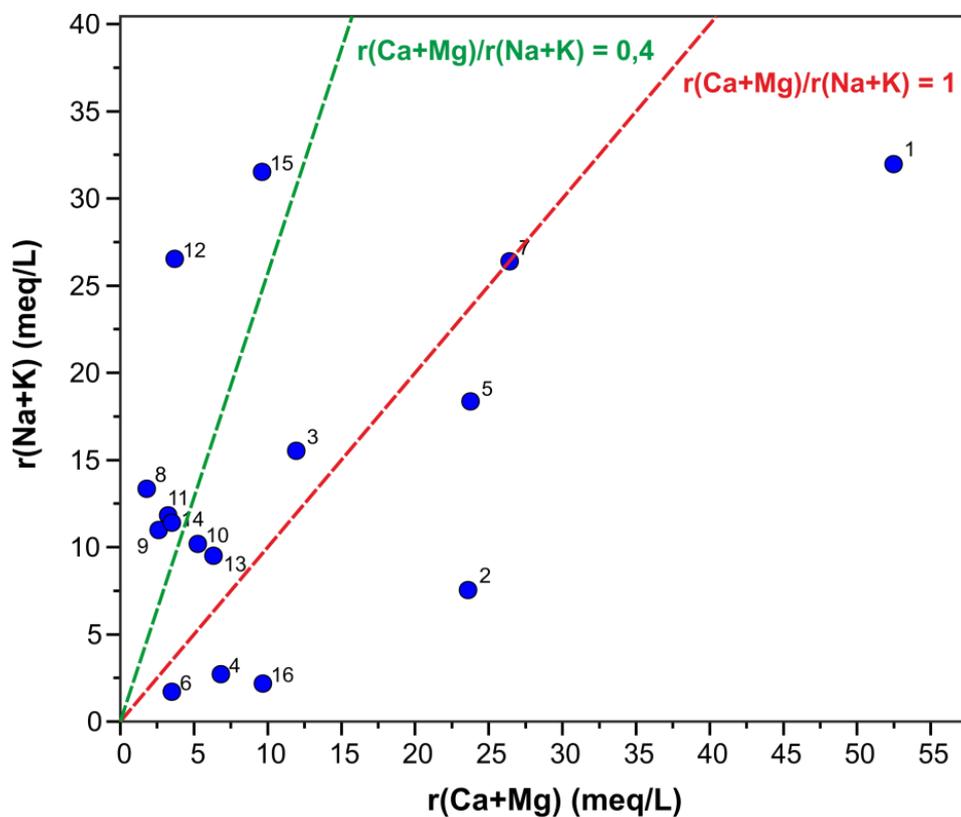


Figura 4.19. Diagrama binario de la concentración de $r(\text{Ca}+\text{Mg})$ frente a la de $r(\text{Na}+\text{K})$ en las aguas subterráneas analizadas en el presente estudio.

La Figura 4.20 muestra la relación $r(\text{Ca}+\text{Mg})/r(\text{Na}+\text{K})$ en las aguas subterráneas muestreadas en las campo años de ENADIMSA (1979), CIAGC (2007-2015) y este estudio (INVOLCAN, 2018). En general las muestras de CIAGC mostraron relaciones $r(\text{Ca}+\text{Mg})/r(\text{Na}+\text{K})$ mayores que las de ENADIMSA y similares a las de nuestro estudio. Debemos tener en cuenta que las muestras de CIAGC son del periodo 2007-2015, cercanas en el tiempo a las de este estudio, mientras que las de ENADIMSA fueron muestreadas antes de 1979.

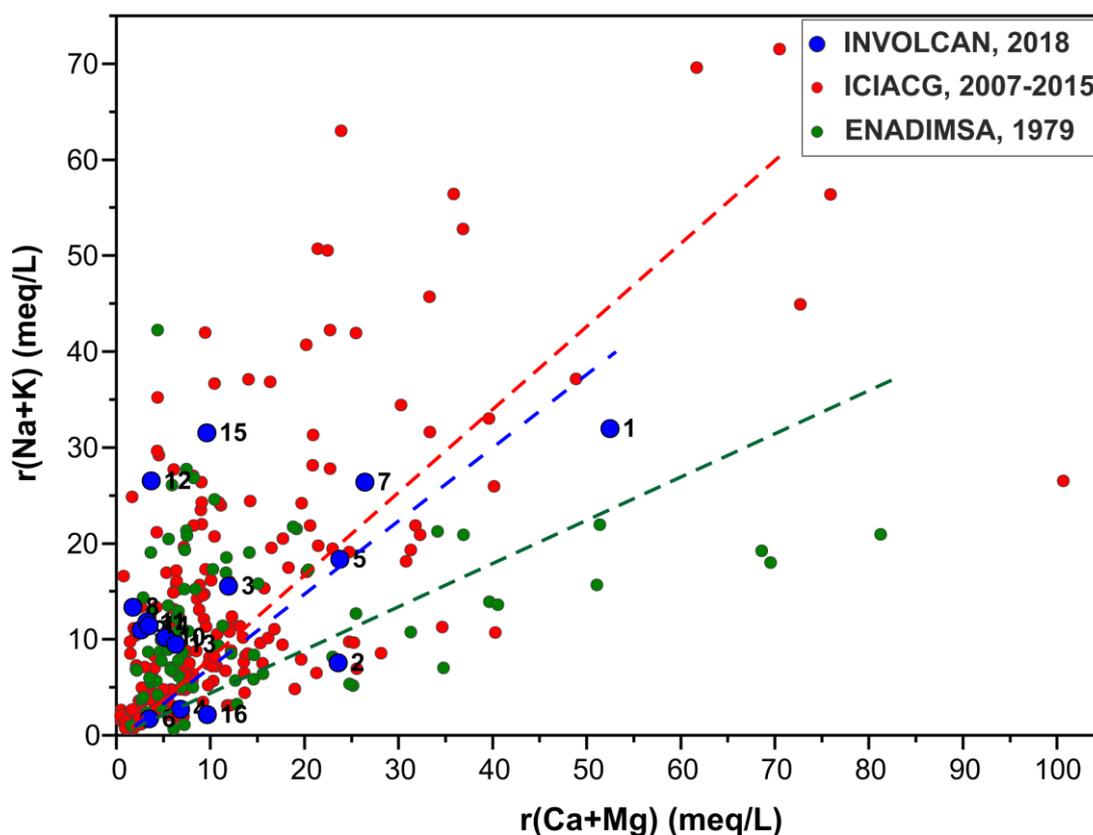


Figura 4.20. Diagrama binario de la concentración de $r(\text{Ca}+\text{Mg})$ frente a la de $r(\text{Na}+\text{K})$ en las aguas subterráneas analizadas por la empresa nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA, 1979), de la red de control hidrogeológico del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIAGC, 2007 -2015) y del presente estudio (INVOLCAN, 2018).

Como ya se comentó, existe una correlación positiva entre de los cationes mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y el contenido en $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ (Figura 4.12), para las aguas subterráneas estudiadas por INVOLCAN (2018). Las muestras 1, 2, 5 y 7 son las que presentan este comportamiento más fuerte. En la Figura 4.21 se muestra la gráfica de la relación $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ para las aguas subterráneas muestreadas por INVOLCAN (2018). El valor medio de las relaciones $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ es de 1,44, indicando que aproximadamente un 54% del bicarbonato se relaciona con el Ca y

el Mg. Solo una muestra (8) de las 16 mostró un valor muy bajo de esta relación (<0.5), lo que sugiere otras fuentes alternativas al HCO_3^- como lixiviado de silicatos. Las muestras que mostraron los valores más altos (1, 7, 10, 11, 13 y 14) representan un exceso en los cationes Ca^{+2} y Mg^{+2} balanceado por Cl^- y/o SO_4^{-2} .

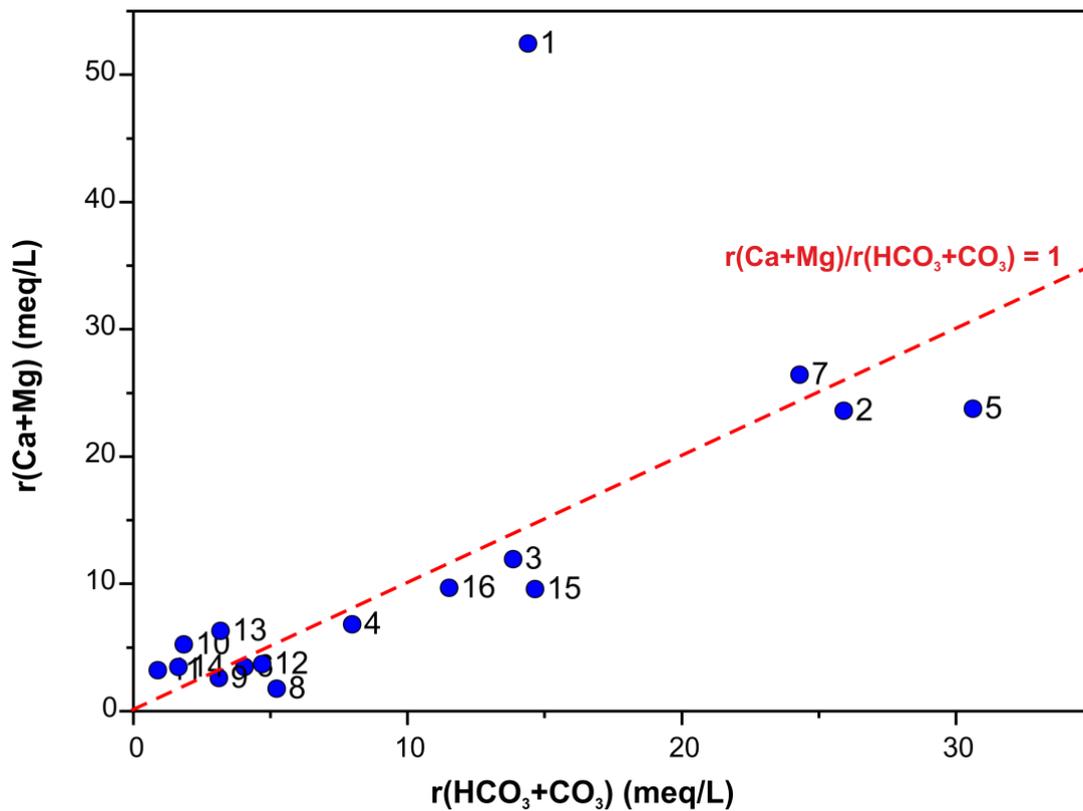


Figura 4.2113. Diagrama binario de la relación $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ vs. $(\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-})$ expresado en meq/L, en las aguas subterráneas de Gran Canaria (INVOLCAN, 2018).

La Figura 4.22 muestra la relación existente entre el contenido en Cl^- y Na^+ de las muestras en el estudio de INVOLCAN, 2018. Todas las muestras caen en la línea de mezcla entre el agua de lluvia y el agua de mar, observándose que existe una relación positiva entre ambos iones, con un enriquecimiento en el ion Na^+ a medida que aumenta el contenido en Cl^- . Sin embargo, en la muestra número 1, se observa un incremento en el contenido en el contenido en Cl^- respecto al Na^+ muy superior al que presentan el resto de las muestras.

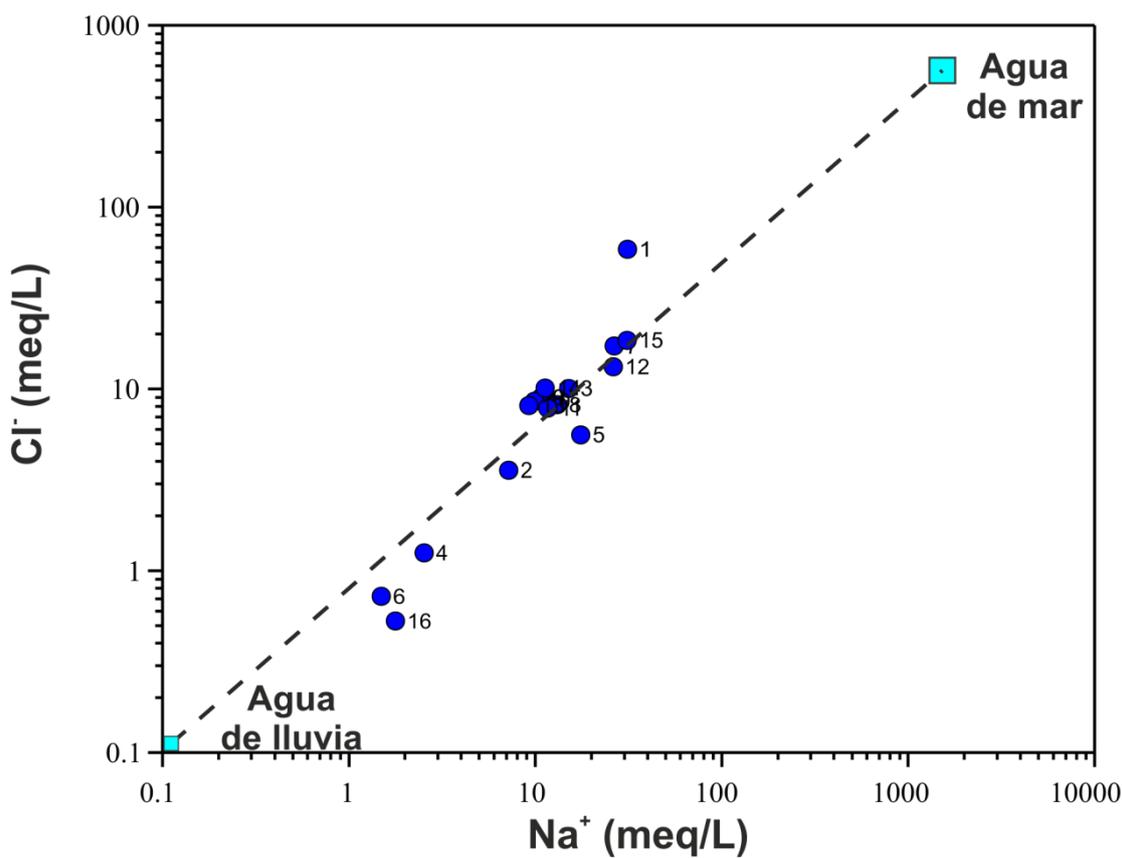


Figura 4.22. Diagrama binario entre los contenidos iónicos de sodio (Na^+) y cloruros (Cl^-) en meq/L de las aguas muestreadas en la isla de Gran Canaria (INVOLCAN, 2018).

Con objeto de comparar los datos del presente estudio (INVOLCAN, 2018) con los obtenidos del set de datos de ENADIMSA (1979) y CIAGC (2007-2015) en la Figura 4.23 se representan los contenidos iónicos de sodio (Na^+) y cloruros (Cl^-) de los tres sets de datos. Puede observarse que, al igual que en la Figura 4.22, existe una correlación positiva, con un enriquecimiento en el ion Na^+ a medida que aumenta el contenido en Cl^- en los tres sets de muestras. Los datos de INVOLCAN (2018), presentan por lo general la misma tendencia que los del CIAGC (2007-2015), mientras que el set de datos de ENADIMSA (1979) presentan una tendencia ligeramente diferente, con una pendiente ligeramente mayor. Esto puede ser explicado por un mayor tiempo de residencia aguas, lo que favorece un enriquecimiento de cloruros. Las muestras de este estudio que presentan una correlación positiva entre el contenido de ambos iones pudieran estar sometidas a procesos de mineralización parcialmente controlados por el contenido en Cl^- tal y como se muestra en la relación de ambos iones con la conductividad eléctrica (Figura 4.24). En esta figura se ha representado la conductividad eléctrica de las muestras de agua medida en el campo frente a la concentración de sodio (Na^+ ; cuadrados rojos) y cloruros (Cl^- ; círculos azules). Se puede observar en general una buena correlación entre la conductividad eléctrica y el

contenido en cloruros y sodio, aunque varias muestras no siguen esta correlación indicando que el contenido en otros iones puede estar contribuyendo de forma importante a la conductividad eléctrica de las aguas.

La Figura 4.25 muestra la relación entre el contenido de bicarbonatos (HCO_3^-) y la conductividad eléctrica en las aguas subterráneas recolectadas por INVOLCAN, 2018. Como se puede observar existen tres tendencias claramente diferenciadas entre ambos parámetros (i) muestras (4, 6, 16) con un bajo índice de mineralización debido quizás a la contribución de CO_2 del suelo y la disolución de minerales primarios de rocas; (ii) muestras que presentan una relativa alta conductividad eléctrica pero contenidos relativamente bajos en bicarbonatos (1, 8, 9, 10, 11, 13, 12, 14), lo cual puede estar fuertemente influenciado por sales marinas, y donde el efecto de dilución de la contribución de agua de mar explica el patrón casi horizontal, y (iii) muestras (2, 5 y 7) con un incremento muy acentuado en el contenido en bicarbonatos debido a la influencia de CO_2 de origen profundo.

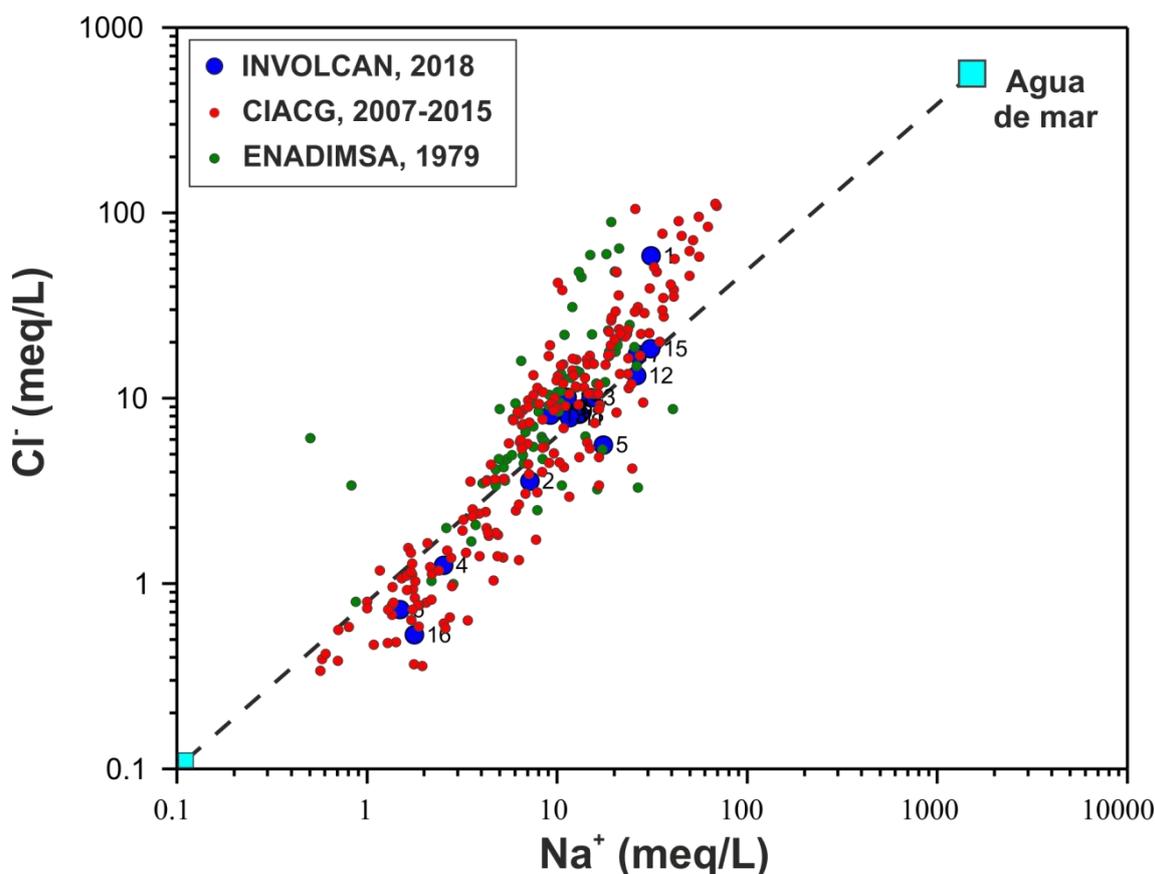


Figura 4.23. Diagrama binario entre los contenidos iónicos de sodio (Na^+) y cloruro (Cl^-), en meq/L, de las aguas muestreadas en la isla de Gran Canaria durante este estudio (INVOLCAN 2018), conjuntamente con los datos procedentes de las bases de datos de ENADIMSA (1979) y CIACG (2007-2015).

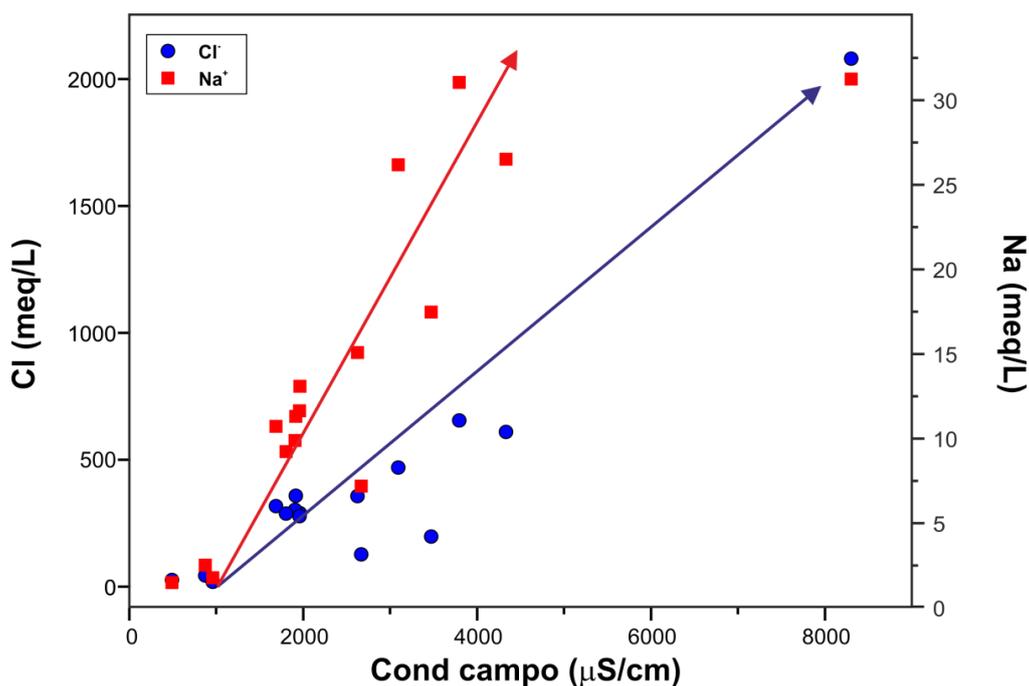


Figura 4.24. Diagrama binario de la conductividad eléctrica frente a la concentración de sodio (Na^+ ; cuadrados rojos) y cloruros (Cl^- ; círculos azules) en las muestras de agua analizadas en el presente estudio, INVOLCAN, 2018.

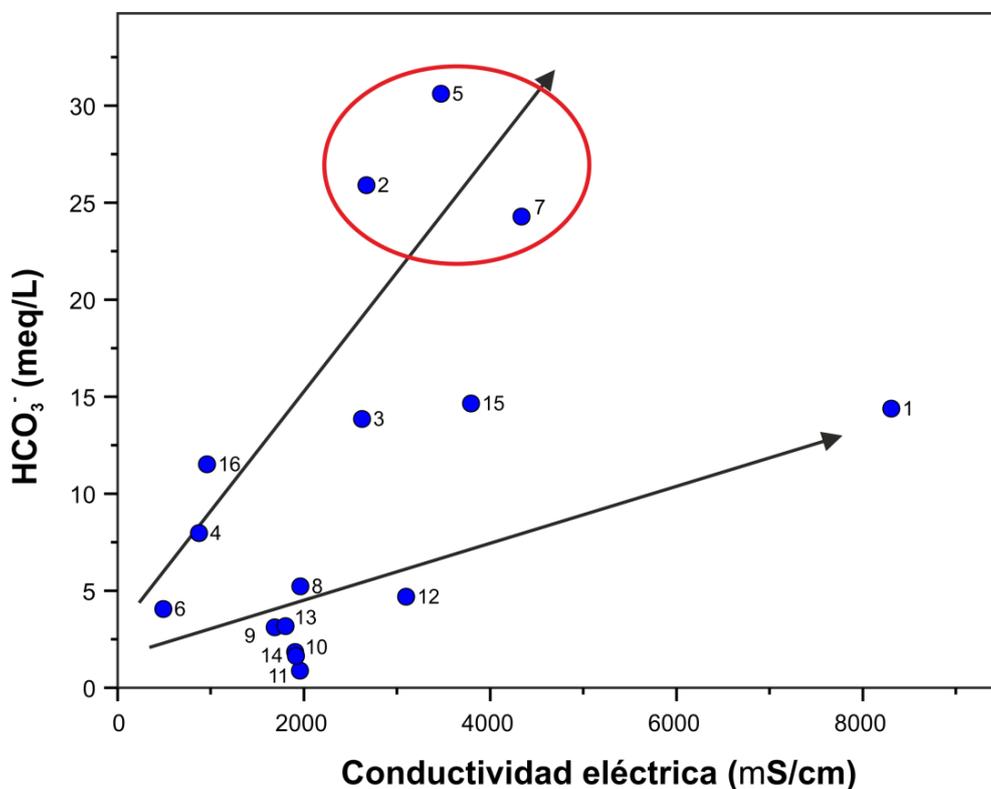


Figura 4.25. Diagrama binario del contenido en bicarbonatos (HCO_3^-) y la conductividad eléctrica medida en las muestras de agua analizadas en el presente estudio, INVOLCAN, 2018.

La relación $rCl/r(HCO_3+CO_3)$ es función del tiempo de residencia y de la incorporación como aniones del CO_2 de origen endógeno (Custodio, 1978). Esta relación también es útil para detectar la presencia de intrusión marina en el caso de que se produzca un brusco incremento de la relación en las zonas costeras (Herrera, 2001). Si el incremento de cloruros es debido a un aumento de concentración en el agua de recarga, ya sea por retornos de regadío como por lixiviado de la deposición atmosférica, el valor de la relación crece mucho menos que cuando se produce intrusión marina ya que los valores de la relación en el mar varían entre 20 y 50 (Custodio y Llamas, 1976; 1983). En la Figura 4.26 se muestra la relación entre el contenido de Cl^- y la alcalinidad total ($HCO_3^-+CO_3^{2-}$) ambos expresados como miliequivalentes para las aguas subterráneas analizadas en el estudio de INVOLCAN (2018). Por lo general, no se observa una clara relación entre los dos parámetros. Las muestras 2, 4, 5,6 y 16 presentan relaciones $rCl/r(HCO_3+CO_3)$ similares o inferiores a las del agua de mar, mientras que la muestra 1 presenta un contenido de Cl^- , significativamente más alto que el resto de las muestras.

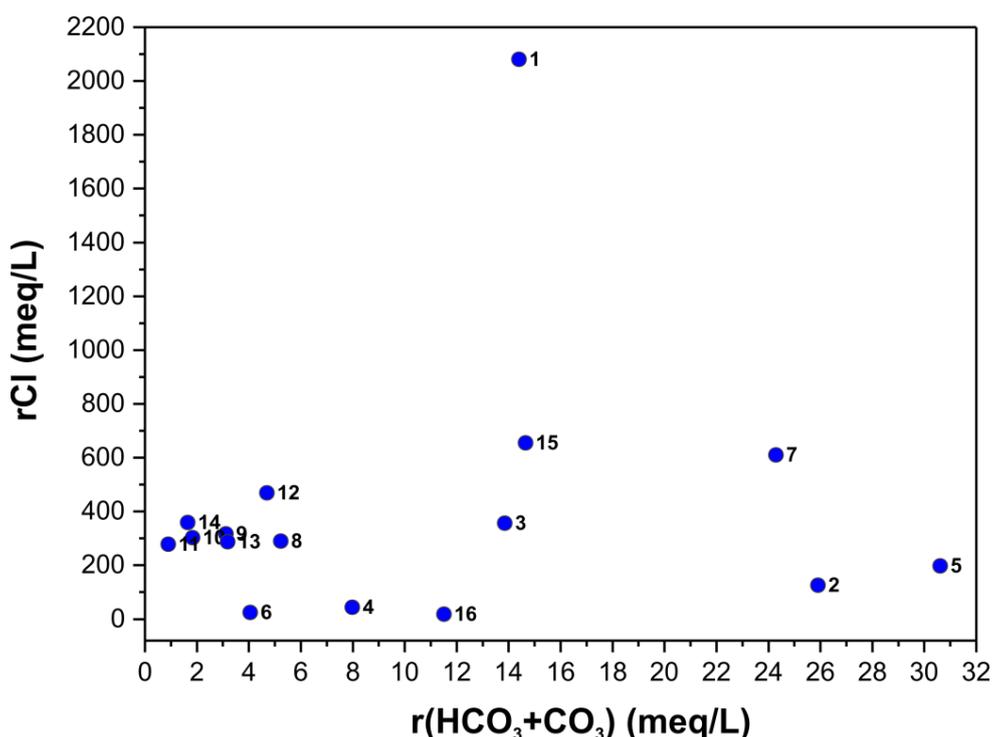


Figura 4.26. Diagrama binario del contenido en cloruros y la alcalinidad total medida en las muestras de agua analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018).

La Figura 4.27, muestra la relación del contenido de cloruro con respecto a la cota a la que se localizan los puntos de muestreo de Gran Canaria. La tendencia general observada en las aguas subterráneas muestreadas es un aumento de esta relación

desde la zona de cumbre hacia la costa (indicada con una flecha negra) ya que el total de carbono soluble está fijado y el Cl⁻ va aumentando (Fernandopullé, 1974; Custodio, 1978). Las muestras 2, 4, 5, 6 y 16 poseen los menores valores de la relación $rCl/r(HCO_3+CO_3)$, debido posiblemente a un mayor aporte de CO₂ endógeno, lo que hace disminuir el valor de la relación en las aguas más profundas de la zona saturada donde se encuentran esos puntos de muestreo. Estas zonas coinciden con las anomalías de CO₂ y He detectadas en superficie (Volumen III) y la existencia de aguas ricas en CO₂ de origen profundo como son las de Teror. Las muestras 1, 9, 10 y 114 se localizan en la franja costera este y sur de la isla de Gran Canaria y muestran relaciones $rCl/r(HCO_3+CO_3)$ relativamente altas sugiriendo que los contenidos en cloruros estén relacionados con un proceso de intrusión marina. En las zonas de mayor aporte de CO₂ profundo no se produce una variación inmediata de la relación, sino que ésta disminuye aguas abajo a causa de la disolución del CO₂, que es más rápida que el crecimiento en Cl⁻ por el lixiviado de las rocas (Custodio, 1978; Marrero et al., 2010). Esta disminución de la relación termina cuando se consume todo el CO₂.

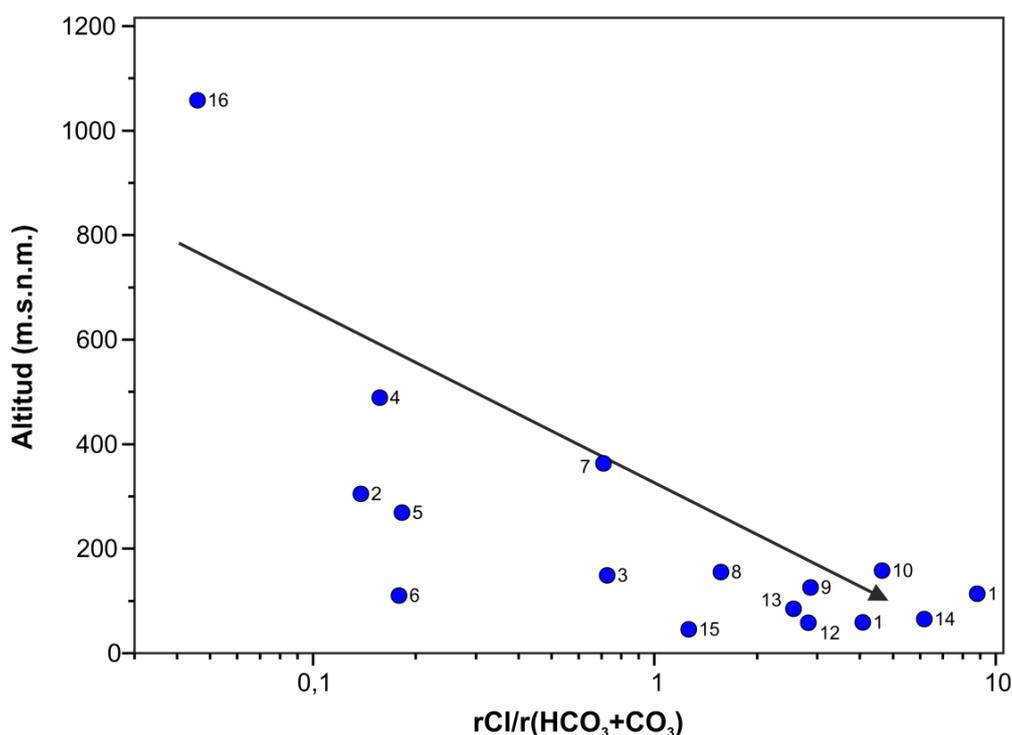


Figura 4.14. Diagrama binario entre la altitud y la relación $Cl/(HCO_3+CO_3)$ de las muestras de aguas recogidas en la isla de Gran Canaria durante este estudio (INVOLCAN, 2018).

Los cloruros presentan unas características conservativas muy útiles para utilizarlo como trazador natural en los acuíferos, ya sea para determinar líneas preferenciales de flujo de las aguas subterráneas (Custodio, 1978, 1988), como para estimar la recarga a través de un balance atmosférico de cloruros (Alcalá, 2006; Custodio, 2009). En la

Figura 4.28 se muestra el diagrama binario entre la relación molar $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ frente al Cl^- . El interés de esta relación es la de distinguir el origen de las altas concentraciones de cloruros en las aguas subterráneas, ya sea por un origen marino, endógeno o por la contaminación relacionada con los excedentes de riego (Custodio y Llamas, 1976; 1983). Esta relación puede ser útil para identificar el origen de la salinidad en muestras de aguas subterráneas. Se observa en general varias tendencias en la distribución de los datos. En el diagrama de la Figura 4.28 se observa que el rango de valores de la relación $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ en las aguas subterráneas analizadas en este estudio (INVOLCAN, 2018) es muy amplio para concentraciones de cloruros hasta los 25 meq/L. Las muestras 4, 8, 9, 10, 11, 13 y 14 presentan valores de $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ similares al del agua de mar (0,11; Custodio y Llamas, 1976, 1983), indicando que en estas últimas la concentración de ambos iones pudiera estar controlada por el aporte marino. La otra tendencia la marcan las muestras 7, 8, 11 y 13, que en general presentan un incremento significativo en la relación $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ independientemente del contenido en Cl^- , alejándose del valor marino. Esta tendencia está posiblemente relacionada con la adición de gases volcánicos profundos (Valentin et al., 1989). La muestra 1 es la que presenta el mayor contenido en Cl^- (58,7 meq/L) con un valor de la relación $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ doble al del agua de mar.

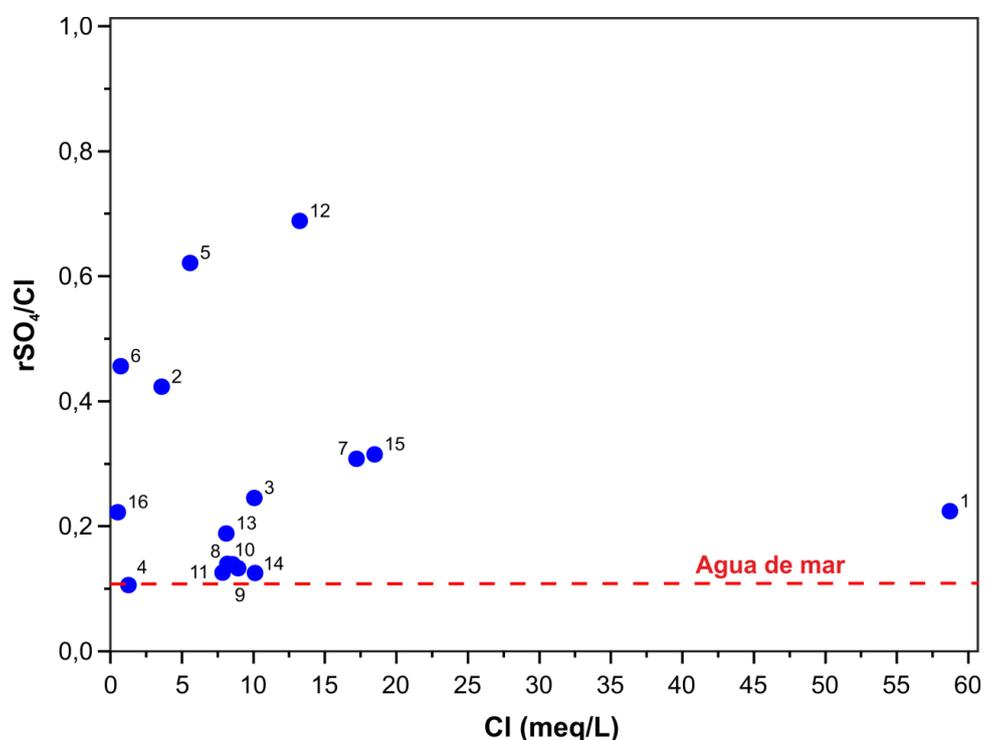


Figura 4.15. Diagrama binario entre la concentración de Cl^- (en meq/L) y la relación $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ en las aguas subterráneas analizadas en este estudio. También se ha incluido el valor de la relación en el agua de mar (0,11; línea roja punteada) a partir de Custodio y Llamas (1976, 1983).

Con objeto de comparar los datos de este estudio con las bases de datos de ENADIMSA (1979) y CIACG (2007-2015), en la Figura 4.29 se presenta la relación rSO_4/Cl frente al contenido en Cl^- . Se observa que el rango de valores es muy superior al mostrado en este estudio (mayor número de puntos de muestreo muestreados). De forma similar a lo observado en la Figura 4.29, se produce una gran dispersión en los datos, con la mayoría de las muestras con una relación rSO_4/Cl superior a la de agua de mar y muestras con altos contenidos en Cl^- , algunas con valores superiores a los 100 meq/L.

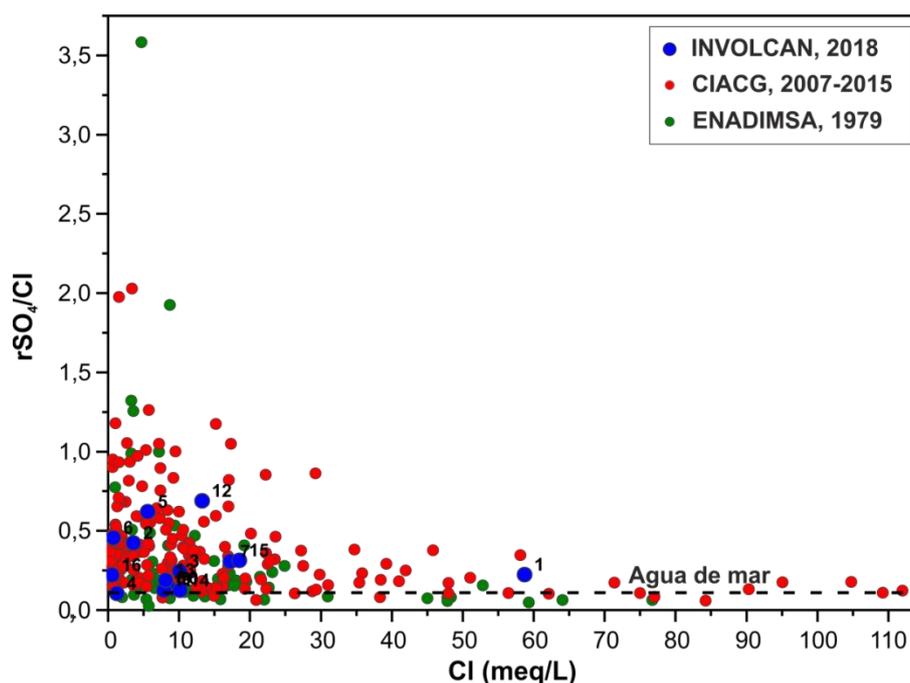


Figura 4.16. Diagrama binario entre la concentración de Cl^- (en meq/L) y la relación rSO_4/rCl en las aguas subterráneas analizadas en este estudio conjuntamente con las analizadas por la empresa nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA 1979), de la red de control hidrogeológico del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIACG) 2007 -2015. También se ha incluido el valor de la relación en el agua de mar (0,11; línea punteada) a partir de Custodio y Llamas (1976, 1983).

En la Figura 4.30 se han representado la altitud a la que se encuentra el pozo o galería frente al contenido de cloruro en las aguas subterráneas muestreadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018). Se puede apreciar que el patrón de distribución muestra un claro incremento del contenido de cloruros conforme disminuye la altitud. Esta relación sugiere la influencia del agua de mar en el contenido de cloruros. Según Custodio (1988), en la zona norte de Gran Canaria, entre Gáldar y Las Palmas, se ha producido una salinización progresiva posiblemente debido a una mayor penetración marina, formación de conos salinos ascensionales y/o a retorno de excedentes de regadío salinos por fuerte concentración. En el sector este de la isla, y más concretamente en la zona costera de Telde, parte de la salinización parece estar

debida a penetración marina en materiales muy permeables. Esta situación se repite hacia el sur.

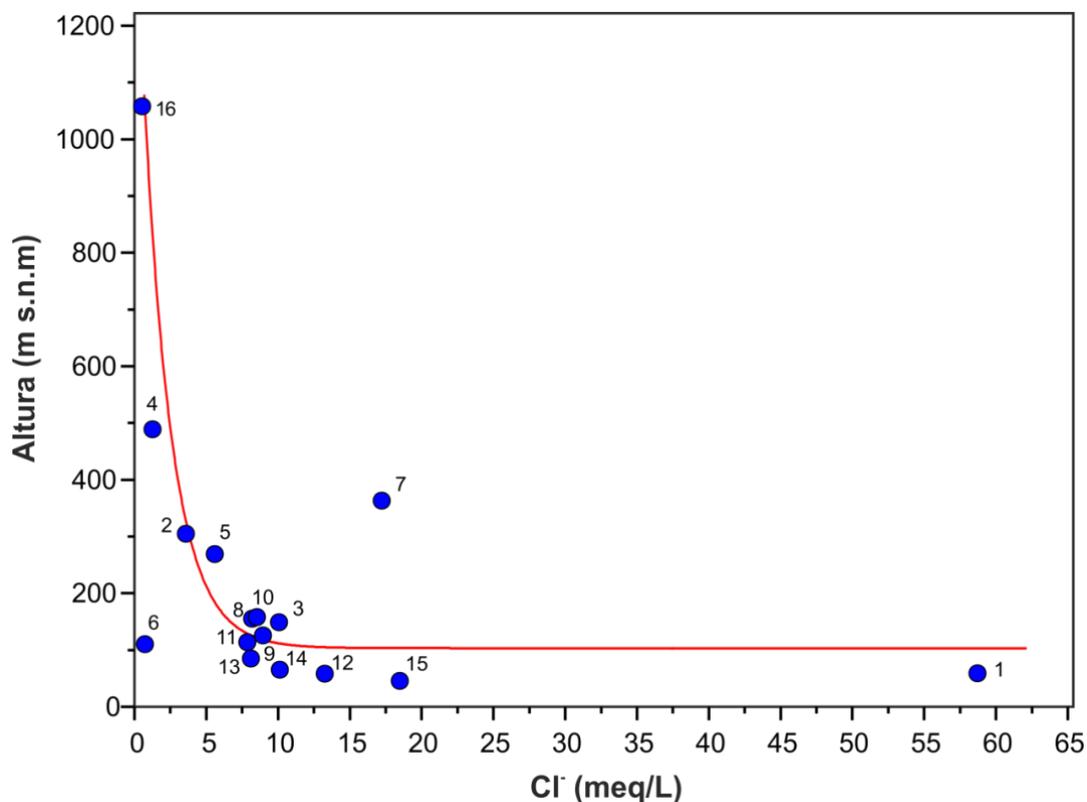


Figura 4.30. Variación de la concentración de cloruros en las muestras (INVOLCAN 2018) respecto a la altitud del punto de muestreo en la isla de Gran Canaria.

4.4 ISÓTOPOS ESTABLES

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados del análisis isotópico de oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) e hidrógeno ($\delta^2\text{H}$) de las aguas analizadas en este estudio realizado por INVOLCAN, 2018. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ varían entre $-4,5\text{‰}$ y $-1,6\text{‰}$ mientras que los valores de $\delta^2\text{H}$ varían entre -18‰ y -0‰ , con un valor medio de $-3,3\text{‰}$ y -12‰ , respectivamente. En la Figura 4.31 se representa la composición isotópica de hidrógeno y oxígeno de las aguas muestreadas en la campaña realizada por INVOLCAN, 2018 en la isla de Gran Canaria, mientras que la Figuras 4.32 muestra un zoom de detalle de la zona donde se encuentran los resultados. En ambas Figuras se han incluido los datos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ de ENADIMSA (1979) y de Albert (1976), observándose que todos los sets de datos presentan una similar composición isotópica. La mayoría de las muestras se presentan desplazadas a la izquierda de la línea meteórica local (Gasparini et al., 1990), excepto algunas de ellas (1, 8, 10, 12 y 13). Este desplazamiento a la izquierda pudiera estar explicado por cierto empobrecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ respecto a la línea meteórica,

probablemente debido a procesos de intercambio isotópico de oxígeno durante la exsolución del CO₂ del agua. Las muestras localizadas a la derecha (1, 8, 10, 12 y 13) pudieran estar influidas por procesos de evaporación.

Tabla 4.3. Composición isotópica $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ de las muestras de aguas de Gran Canaria, INVOLCAN, 2018

CÓDIGO	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	DESV. EST. (‰ SMOW)	$\delta^2\text{H}$ (‰ SMOW)	DESV. EST. (‰ SMOW)
1	-2,6	0,1	-9	3
2	-3,9	0,2	-14	3
3	-3,6	0,1	-8	2
4	-4,5	0,2	-16	3
5	-4,3	0,1	-18	2
6	-3,8	0,1	-13	2
7	-2,1	0,2	-3	3
8	-3,3	0,1	-16	2
9	-3,0	0,2	-10	3
10	-2,4	0,2	-7	3
11	-4,0	0,1	-15	2
12	-2,3	0,1	-11	2
13	-2,8	0,2	-10	2
14	-3,5	0,1	-14	2
15	-1,8	0,2	0	2
16	-4,4	0,2	-14	3

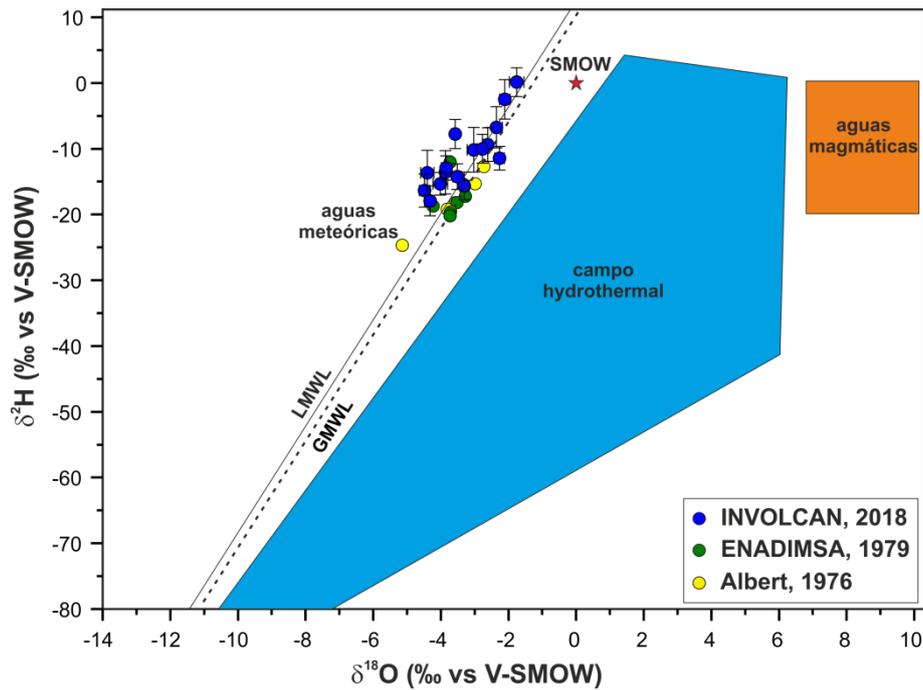


Figura 4.17. Diagrama binario de la relación $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. V-SMOW) en las aguas muestreadas en Gran Canaria, INVOLCAN, 2018. LMWL corresponde a la Línea Meteorológica Local de aguas subterráneas ($\delta^2\text{H}=8.1*\delta^{18}\text{O}+13.5$; Gasparini et al., 1990) y GMWL a la Línea Meteorológica Global o Mundial ($\delta^2\text{H}=8.0*\delta^{18}\text{O}+10$; Craig, 1961).

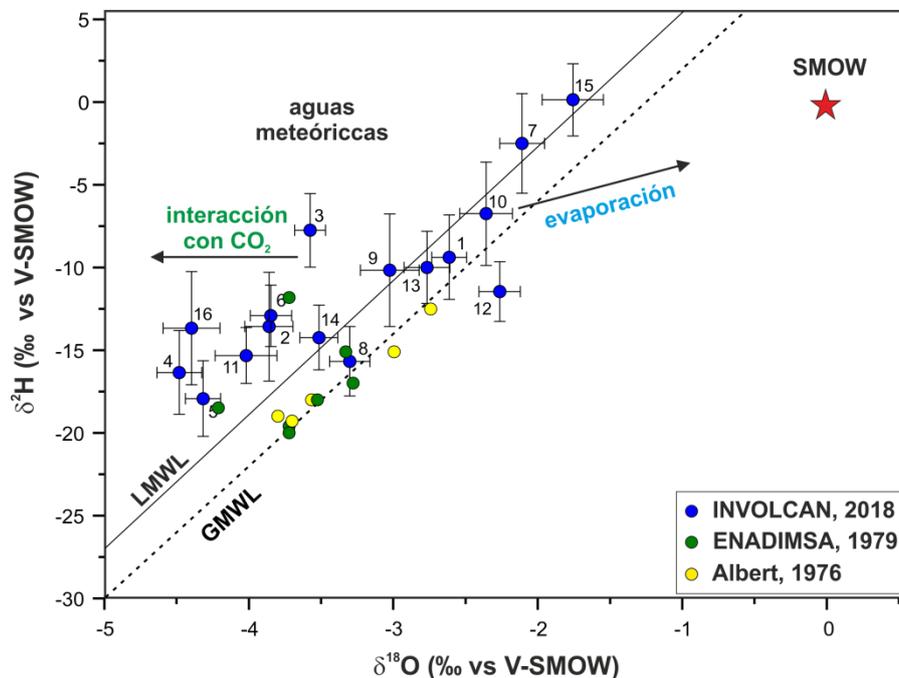


Figura 4.18. Diagrama binario en detalle de la relación $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. V-SMOW) en las aguas muestreadas en Gran Canaria, INVOLCAN, 2018. LMWL corresponde a la Línea Meteorológica Local de aguas subterráneas ($\delta^2\text{H}=8.1*\delta^{18}\text{O}+13.5$; Gasparini et al., 1990) y GMWL a la Línea Meteorológica Mundial ($\delta^2\text{H}=8.0*\delta^{18}\text{O}+10$; Craig, 1961).

En la Figura 4.33 se ha representado la variación isotópica del $\delta^{18}\text{O}$ frente al contenido en cloruros de las aguas subterráneas analizadas en el presente estudio. En general, se observa que aquellas aguas isotópicamente más ligeras son las menos salinas, como corresponde a una recarga preferencial en zonas altas (Gasparini et al., 1990). Las aguas correspondientes a los puntos 2, 4 y 16 representan las aguas de recarga a mayor altitud (>300 m.s.n.m.).

Las aguas subterráneas de los puntos de muestreo 1, 7, 10, 12 y 15 tienen las composiciones isotópicas más pesadas, lo que sugiere cotas de recarga menos elevadas y, por tanto, con un tiempo de residencia en el medio poroso relativamente corto. De estas, las que cumplen de manera efectiva con esta condición son la 1, 12 y 15. Además poseen un contenido en cloruros mayor que las aguas recargadas en zona de cumbre (de forma excepcional la muestra 1), posiblemente debido al efecto climático que afecta especialmente a recarga en las zonas costeras de la vertiente de sotavento con clima árido, como en la que se encuentra dicho pozo, aumentando el contenido en cloruros en las mismas (Custodio, 1978).

En la Figura 4.33 se observa también una tendencia positiva entre el contenido de cloruros y un enriquecimiento de $\delta^{18}\text{O}$ en las aguas subterráneas analizadas en este estudio. Una posible explicación de esta relación positiva es el progresivo aumento de la influencia del aporte marino relacionado con la menor altitud y cercanía a la costa en las aguas tal y como fue observado por Marrero (2010), en la isla de Tenerife. Sin embargo, no es descartable la influencia de la posible interacción con fluidos profundos ascendentes, tales como gases volcánicos como CO_2 , H_2S y HCl (O'Neil y King, 1981; D'Alessandro et al., 2004). Cuando representamos los valores de $\delta^{18}\text{O}$ en las aguas subterráneas analizadas frente a la conductividad eléctrica (Figura 4.34), esta correlación no aparece tan clara como en la Figura 4.33. Sin embargo, las muestras con mayor contenido en cloruros siguen siendo las que presentan valores de $\delta^{18}\text{O}$ más pesados, indicando la influencia del contenido en cloruros en el contenido salino de las aguas. La menor correlación entre la composición isotópica del $\delta^{18}\text{O}$ y la conductividad eléctrica podría apoyar la hipótesis de que, además de la influencia marina con los cloruros, gases de origen profundo puedan influir en la composición aniónica de las aguas.

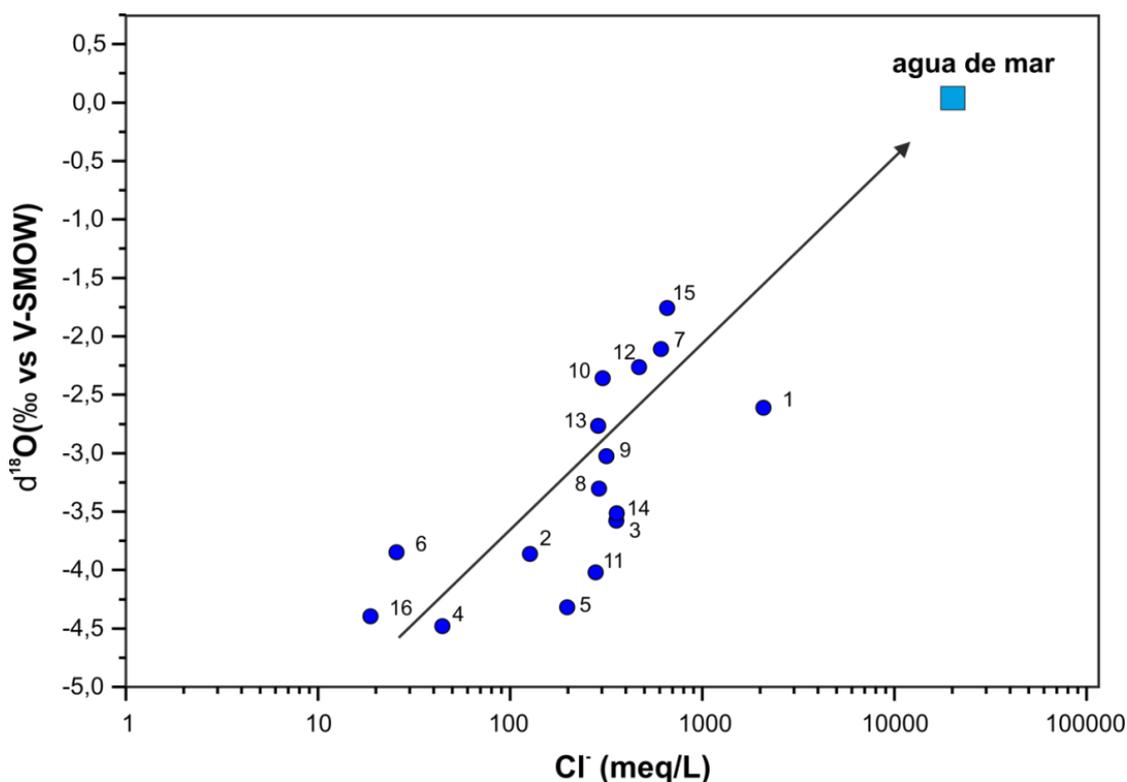


Figura 4.19. Concentración de cloruros en función de la relación isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs V-SMOW) en las aguas subterráneas analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018). También se ha representado la composición típica del agua de mar ($\text{Cl}^- = 536 \text{ meq/L}$; $\delta^{18}\text{O} = 0 \text{ ‰}$).

La Figura 4.35 representa la relación entre la altitud y los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de las aguas muestreadas en este estudio (INVOLCAN, 2018). Los gradientes isotópicos obtenidos a partir de la precipitación bianual media ponderada, también se presentan para las vertientes norte (GC-N) y sur (GC-S) de la isla. Solo dos muestras caen en las líneas de los gradientes correspondiendo con su localización geográfica o vertiente, la 7 y la 15 para la vertiente norte. El resto de las muestras no presentan correlación alguna con estos gradientes isotópicos, quedando representadas a la izquierda de las líneas de gradiente isotópico. Esto puede indicar que los procesos de evaporación no son importantes.

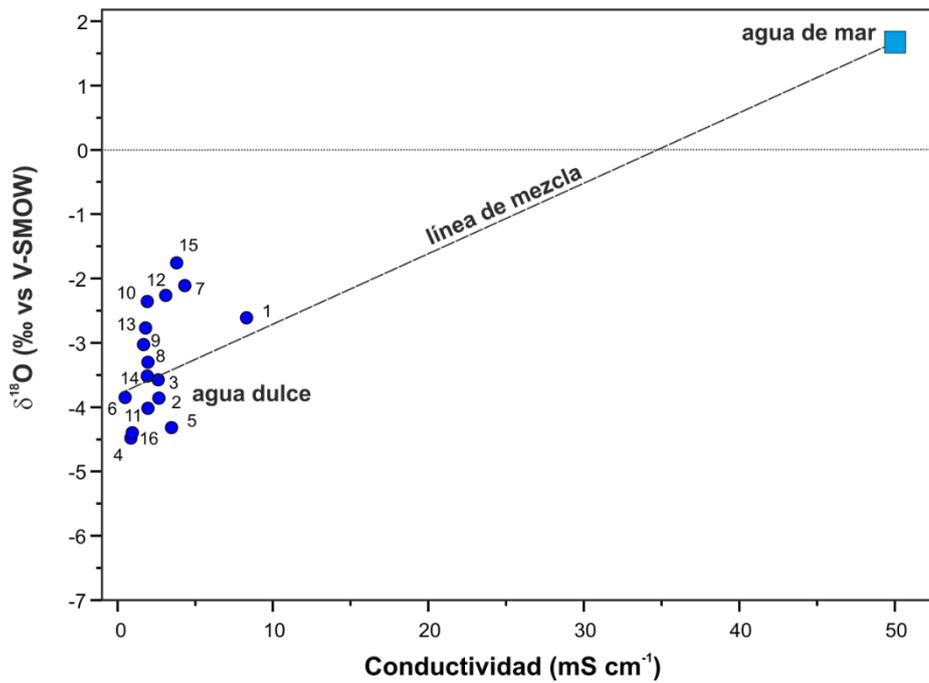


Figura 4.20. Variaciones de la composición isotópica y salinidad de las aguas muestreadas en Gran Canaria.

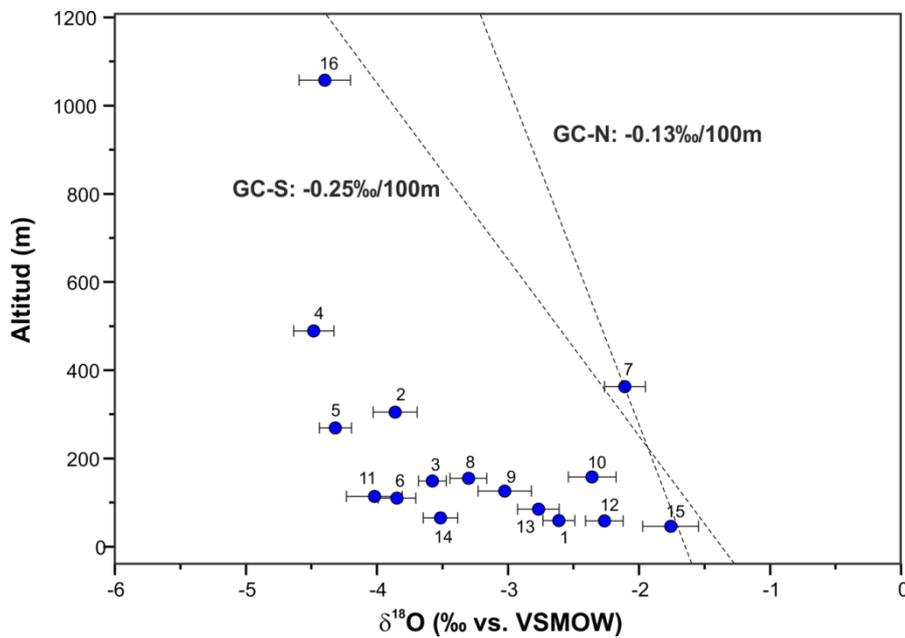


Figura 4.21. Relación entre la composición isotópica de las aguas subterráneas y la altura de las aguas muestreadas en Gran Canaria. Líneas discontinuas representan los gradientes isotópicos de las vertientes norte (GC-N) y sur (GC-S) de Gran Canaria obtenidos a partir de la precipitación bianual media ponderada (Gasparini et al., 1990).

4.5 GEOTERMOMETRÍA

En la Figura 4.36 se representa el diagrama ternario Na-K-Mg^{1/2} para las aguas recolectadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018). Se puede observar que todas las muestras presentan bajas concentraciones relativas de Na⁺ y K⁺, y altas concentraciones relativas de Mg²⁺, indicando que son en su mayor parte aguas inmaduras o parcialmente equilibradas. Esta misma observación se puede realizar sobre las aguas recogidas en el set de datos de EDANIMSA (1979) y CIAGC (2007-2015) lo que sugiere que se trata de aguas con un alto grado de inmadurez bajo el punto de vista geotérmico y que las interacciones agua-roca durante el flujo, o la mezcla con agua subterránea fría aún no han alcanzado el equilibrio iónico. Solo unas pocas caen en la zona de aguas parcialmente equilibradas, y esto es probablemente representativo del grado de equilibrio en la mayor parte del reservorio. Debido a que las aguas no han alcanzado el equilibrio la utilización de los geotermómetros que involucren Mg²⁺, Na⁺ o K⁺ no es del todo correcta. Sin embargo, existe un reducido grupo de aguas subterráneas del set de datos de ENADIMSA y CIAG que han alcanzado un cierto grado de madurez en la interacción agua/roca (Figura 4.37). Este reducido grupo de muestras dan una temperatura de equilibrio de 100-120°C.

Es conocido que el agua subterránea que fluye en acuíferos de cuencas no contaminadas adquiere su contenido salino principalmente a partir de la lixiviación de la roca madre. Sin embargo, en sistemas volcánicos, el grado en que las aguas naturales reproducen la composición de las rocas disueltas depende de varios factores, tanto físicos como químicos, como, temperatura, tiempo de residencia, tasa de flujo, aportación de gases volcánicos reactivos y relación agua-roca en el acuífero (Aiuppa et al., 2000). Las áreas volcánicas activas se ven generalmente afectadas por las extensas interacciones agua-roca que se producen por la disolución de gases magmáticos y/o hidrotermales en las aguas subterráneas.

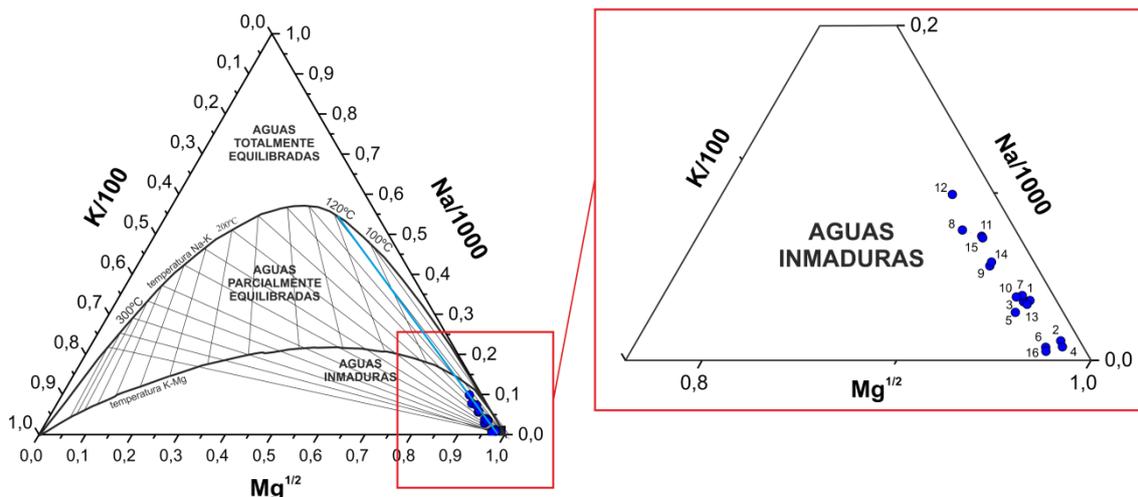


Figura 4.36. Diagrama Mg-Na-K en el que se han representado todas las muestras de aguas subterráneas analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018). Figura derecha: detalle del diagrama triangular. (Modificado de Giggenbach, 1988).

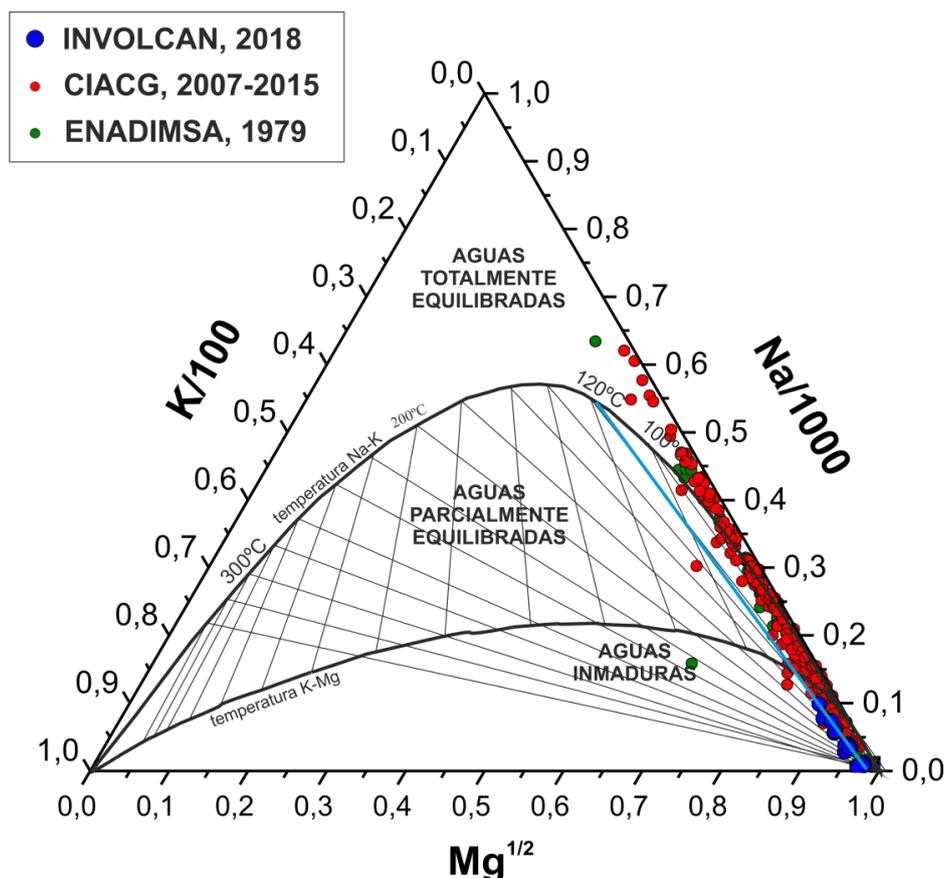


Figura 4.37. Diagrama Mg-Na-K en el que se han representado todas las muestras de aguas subterráneas analizadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018) conjuntamente con las analizadas por la empresa nacional Adaro de Investigaciones Mineras (ENADIMSA, 1979), de la red de control hidrogeológico del Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria (CIACG, 2007 - 2015).

La Figura 4.38 representa el diagrama de Na-K/Mg-Ca de Giggenbach (1988) que se aplica por lo general a las aguas termales. En él se representan gráficamente las relaciones de $10\text{Mg}/(10\text{Mg} + \text{Ca})$ frente a $10\text{K}/(10\text{K} + \text{Na})$ de las aguas (INVOLCAN, 2018; círculos azules). También se representan las mismas relaciones, pero de la composición de rocas volcánicas de la isla de Gran Canaria en círculos amarillos claros y el valor medio de las mismas en color naranja (comunicación personal, Rodríguez-Losada, J.A., Universidad de La Laguna). No se observa ningún equilibrio entre las muestras de rocas de Gran Canaria y las aguas muestreadas salvo para las muestras 6 y 16. Además, este diagrama indica que los solutos en las aguas muestreadas se originan principalmente a partir de la disolución de las rocas volcánicas de la isla. En general, la temperatura del reservorio estimada utilizando este método estaría entre 90 y 100°C.

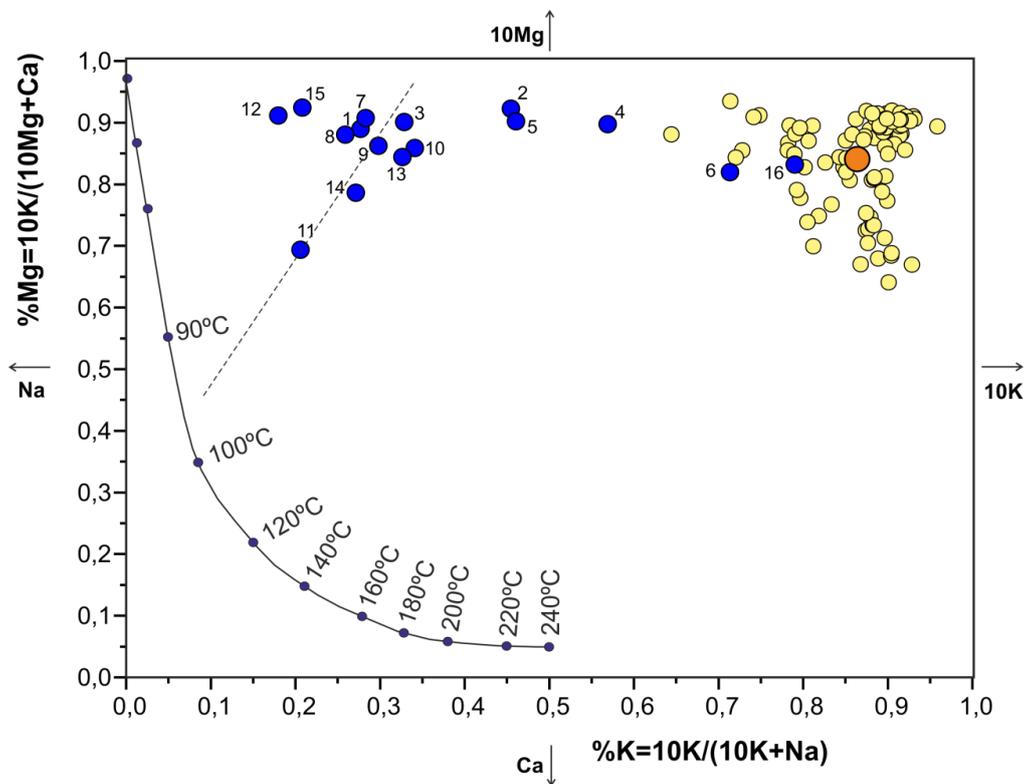


Figura 4.38. Diagrama Na-K/Mg-Ca de las aguas subterráneas muestreadas en Gran Canaria (basado en Giggenbach, 1988). Los puntos amarillo claro corresponden a muestras de rocas de Gran Canaria y el punto naranja al valor medio de las mismas (comunicación personal, J.A. Losada, ULL). También se representa la evolución, en función de la temperatura (en grados centígrados), de la composición química de una solución en equilibrio con una roca promediada de la corteza, recristalizada isoquímicamente y termodinámicamente estable (línea negra). C: concentración o actividad. (Modificado de Giggenbach, 1988).

Al igual que ocurre con las muestras de este estudio (INVOLCAN, 2018), al representar en el mismo gráfico los datos de ENADIMSA (1979) y de CIAGC (2007-2015),

Según los exhaustivos estudios de la aplicación de geotermómetros hidroquímicos en el marco de la exploración geotérmica llevados a cabo en Tenerife y otras islas del Archipiélago Canario por el Instituto Geológico y Minero de España (IGME, 1983-1993a-g), se concluyó que el principal aporte de sílice al agua subterránea de la isla se lleva a cabo por la alteración (disolución) de los silicatos (feldespatos y micas, fundamentalmente) y un reequilibrio posterior con la calcedonia como material secundario. El geotermómetro Na-K ha sido utilizado en numerosas ocasiones para estimar la temperatura en profundidad en base a las concentraciones de K^+ y Na^+ en las aguas subterráneas y geotermales. Sin embargo, hay algunas consideraciones y precauciones que deben ser tomadas cuando se aplica este geotermómetro. Según Fournier y Truesdell (1973), la relación Na/K no debería ser utilizada para estimar la temperatura si:

$$\sqrt{\left(\frac{M_{Ca}}{M_{Na}}\right)} > 1$$

ya que la temperatura calculada será mayor que la real.

La ecuación utilizada para el cálculo de la temperatura es la siguiente:

$$T(^{\circ}C) = \frac{1390}{1,75 + \log\left(\frac{Na}{K}\right)} - 273,15$$

La Tabla 4.4 muestra la temperatura de equilibrio estimada mediante el geotermómetro de Na-K. El único pozo que presenta una relación $(Ca/Na)^{1/2} > 1$ es el pozo Marente III 4367, por lo que no es aplicable este tipo de geotermómetro (Fournier y Truesdell, 1973). Si obviamos este dato, el rango de valores varía entre 109 y 265°C, con un valor medio de 154°C.

Tabla 4.4. Temperaturas estimadas con el geotermómetro Na-K para las muestras de aguas de Gran Canaria.

CÓDIGO	$\sqrt{\left(\frac{Ca}{Na}\right)}$	TEMPERATURA (°C)
1	0,601	136
2	0,745	181
3	0,398	149
4	0,744	213
5	0,520	183
6	0,820	265
7	0,443	138
8	0,176	131

9	0,245	141
10	0,365	152
11	0,318	117
12	0,162	109
13	0,426	149
14	0,312	135
15	0,227	117

La Figura 4.40 muestra la distribución espacial de las temperaturas de equilibrio estimada para el sistema mediante el geotermómetro de Na-K. Como se puede observar, las temperaturas más altas (>175°C) se localizan al este de la isla de Gran Canaria. En la zona sur, se han estimado temperaturas del sistema entre los 125 y los 175°C.

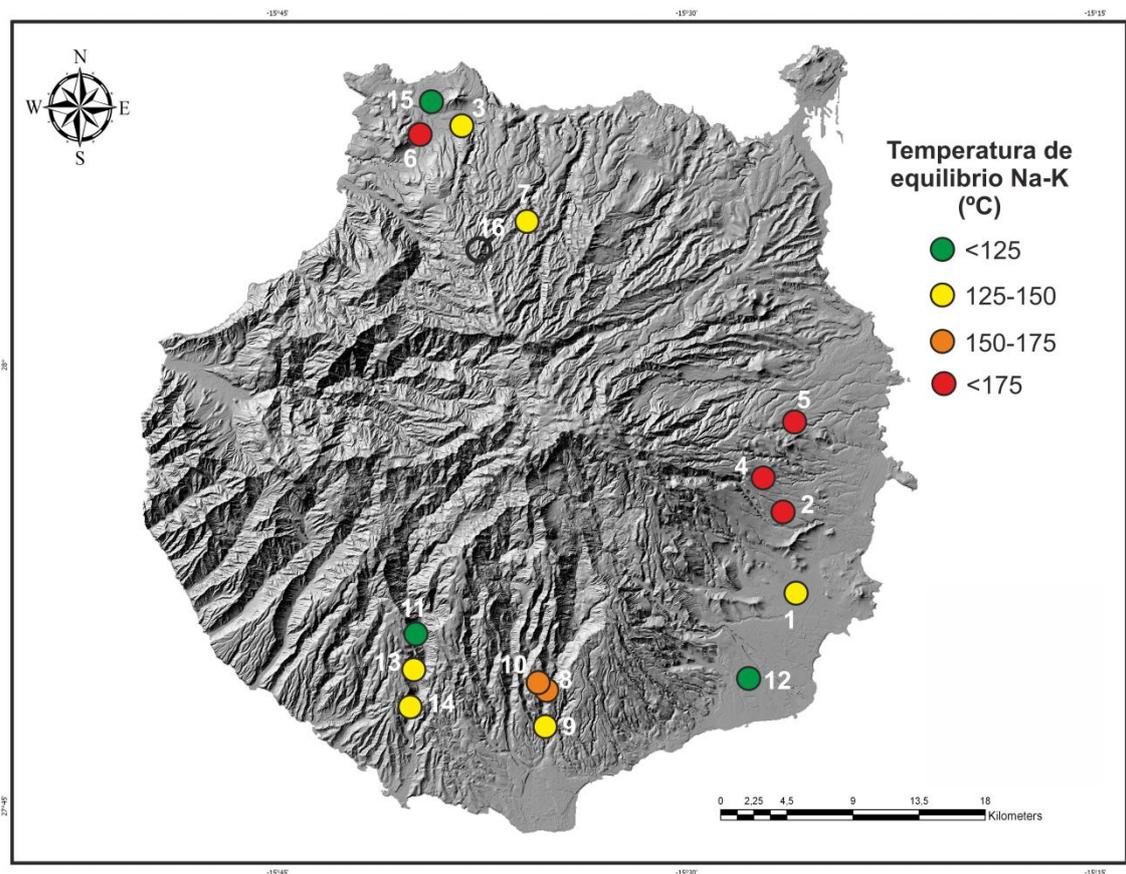


Figura 4.40. Distribución espacial de las temperaturas de equilibrio estimadas para el sistema mediante el geotermómetro de Na-K.

El geotermómetro de cuarzo está basado en las variaciones experimentales calculadas de solubilidad de diferentes especies de silicio en agua, como función de la

temperatura y la presión. Los polimorfos de sílice con una estructura cristalina menos ordenada (calcedonia, ópalo, cristobalita, etc.) tienen solubilidades más altas que el cuarzo y se forman a temperaturas más frías de <180°C. De los diferentes geotermómetros existentes de cuarzo, hemos utilizado el conductivo (sin pérdida de vapor). La ecuación para el cálculo de la temperatura representa solubilidades determinadas experimentalmente y se aplica a aquellas aguas que se enfrían únicamente por conducción durante el ascenso. El geotermómetro de calcedonia puede utilizarse si esta controla la solubilidad de la sílice. La ecuación utilizada es la siguiente:

$$T(^{\circ}C) = \frac{1309}{5,19 - \log (SiO_2)} - 273,15$$

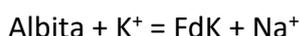
En la Tabla 4.5 se presentan las temperaturas estimadas a partir del geotermómetro de conductivo para el sistema para las aguas de Gran Canaria (INVOLCAN, 2018).

Tabla 4.5. Temperaturas estimadas con el geotermómetro conductivo para las muestras de aguas de Gran Canaria.

CÓDIGO	TEMPERATURA (°C)
1	132
2	133
3	124
4	142
5	147
6	132
7	133
8	113
9	106
10	104
11	75
12	77
13	100
14	88
15	105
16	137

Estos valores son inferiores a los obtenidos con el geotermómetro de Na-K. Una posible explicación a la diferencia de rangos de temperaturas observada es que el uso del geotermómetro K/Na puede dar temperaturas irrealmente altas si se dan procesos de intercambio iónico con las arcillas (Marrero, 2010).

Debido a las limitaciones que existen para aplicar los geotermómetros basados en el intercambio iónico entre Na-K-Mg en aguas de relativamente baja temperatura y una elevada concentración de CO₂ disuelto, como muchas de este estudio incluyendo las de ENADIMSA (1979) y CIAGC (2007-2015), Giggenbach (1988) demostró la sensibilidad del contenido en Ca⁺² a la variación de la concentración de CO₂, proponiendo incluso una técnica para la evaluación de la fugacidad de CO₂ (*f*CO₂) en profundidad a partir del contenido en K⁺, Mg⁺² y Ca⁺² (Federico et al., 2002). Ésta se basa en la asunción de la existencia de equilibrio entre el agua y un ensamblaje mineral que contiene feldespato potásico (FdK), moscovita y calcita a partir de las reacciones siguientes (Marrero, 2010):



El equilibrio sería el siguiente:



La calcita es un mineral que siempre está presente en los sistemas hidrotermales y las descargas de agua suelen estar sobresaturadas en la misma (Arnorsson et al., 1983; White, 1986). La reacción más común de formación de calcita en sistemas hidrotermales es por aporte de CO₂, probablemente de origen profundo. La fugacidad de CO₂ (*f*CO₂) mínima necesaria para que se dé la reacción de formación de calcita es aquella correspondiente con el equilibrio entre la calcita y un ensamblaje mineral completamente equilibrado de feldespato potásico y moscovita. De esta reacción y su constante de equilibrio, se obtiene un geobarómetro que relaciona la *f*CO₂ con el contenido en K⁺ y Ca⁺²:

$$\log \frac{(C_{K^+})^2}{C_{Ca^{+2}}} = L_{Kc} = \log fCO_2 + 3,0$$

Siendo C la concentración. Como la *f*CO₂ es función de la temperatura, Giggenbach ha establecido que:

$$L_{Kc} = 0,0168 \times T_{Kc} - 0,78$$

En la Figura 4.41 se representan L_{km} :

$$\log \frac{C_{K+}^2}{C_{Mg+2}} = L_{Km} = 14,0 - \frac{4410}{(T + 273,15)}$$

frente a L_{Kc} , los cuales a su vez son función de la temperatura T_{km} y de la fCO_2 que también se representan en los ejes opuestos. Las dos líneas sub-paralelas corresponden con los límites superior e inferior de la formación de calcita en fluidos hidrotermales según la ecuación (Marrero, 2010):



A su vez, dichas líneas separan las aguas inmaduras de las aguas parcialmente equilibradas y de las que han alcanzado un equilibrio total. La línea punteada inferior es la que indica un Índice de Madurez (IM) = 2 (Giggenbach, 1988). Así, las aguas situadas por debajo de IM=2 no pueden utilizar el geobarómetro L_{Kc} de la ecuación:

$$L_{Kc} = 0,0168 \times T_{Kc} - 0,78$$

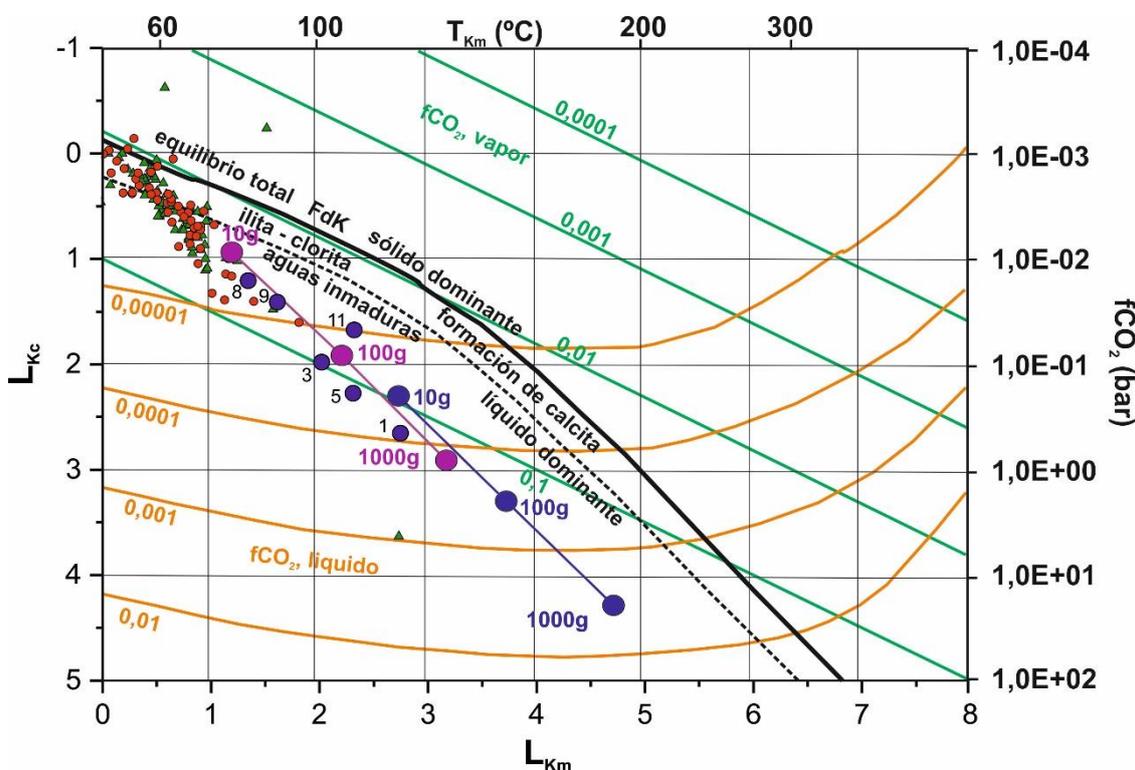


Figura 4.41. Diagrama $L_{km} = \log(c_{K+})^2/c_{Mg+2} = 14 - (4410/T_{km}(^{\circ}\text{C}))$ frente a $L_{Kc} = \log(c_{K+})^2/c_{Ca+2} = fCO_2 + 3,0$. La concentración de cada especie (c_i) se expresa en mg/L. El contenido en CO_2 de las fases líquida y vapor (líneas naranjas y verdes respectivamente) es función de la fugacidad de CO_2 (fCO_2 , en bares) y de la temperatura de equilibrio del geotermómetro t_{km} . Las líneas violeta y azul marino representan la disolución isoquímica del basalto y de la fonolita,

respectivamente, en función de la masa de roca disuelta (en gramos). (Modificado de Marrero, 2010 y Giggenbach, 1988)

Casi todas las aguas subterráneas analizadas en el presente estudio realizado por INVOLCAN (2018) están por debajo de la línea de equilibrio fluido/roca, es decir, se trata de aguas inmaduras. Se puede observar que las aguas tanto de este estudio como las de ENADIMSA y CIAGC evolucionan sobre una alineación o línea de tendencia similar, que va de una región con mayor concentración de CO₂ en la fase acuosa, a una región en la que el CO₂ disuelto es mayor y más próximo a la línea de equilibrio, sugiriendo el consumo de CO₂ a medida que el agua circula, reacciona, y se aproxima a la región de equilibrio. Además, al tratarse de aguas inmaduras no se les puede aplicar el geobarómetro L_{kc}. Las únicas aguas que se encuentran por encima de la línea de equilibrio pertenecen a la base de datos de ENADIMSA (3) y CIAGC (2), las cuales pertenecen a aguas de recarga en tránsito hacia la zona saturada.

Con objeto de verificar el correcto uso de estos geotermómetros, hemos representado el diagrama de (K²/Mg) versus registro (SiO₂) propuesto por Giggenbach y Glover, 1992 (Figura 4.42). En este caso, las dependencias de temperaturas de estos dos geotermómetros se expresan como:

$$\text{Log } (c_{\text{SiO}_2}) = 4,55 - 1000/(t + 273)$$

$$\text{Log } (c_{\text{K}^2}/c_{\text{Mg}}) = 14 - 4410/(t + 273)$$

Este diagrama se utiliza generalmente para estimaciones de bajas temperaturas. Este diagrama lo hemos comparado con las estimaciones de temperatura obtenidas con los geotermómetros anteriormente descritos y validar o invalidar el uso de estos, lo cual podría deberse a la existencia de procesos de dilución, equilibrio con sílice amorfa o algún efecto residual de una zona ácida.

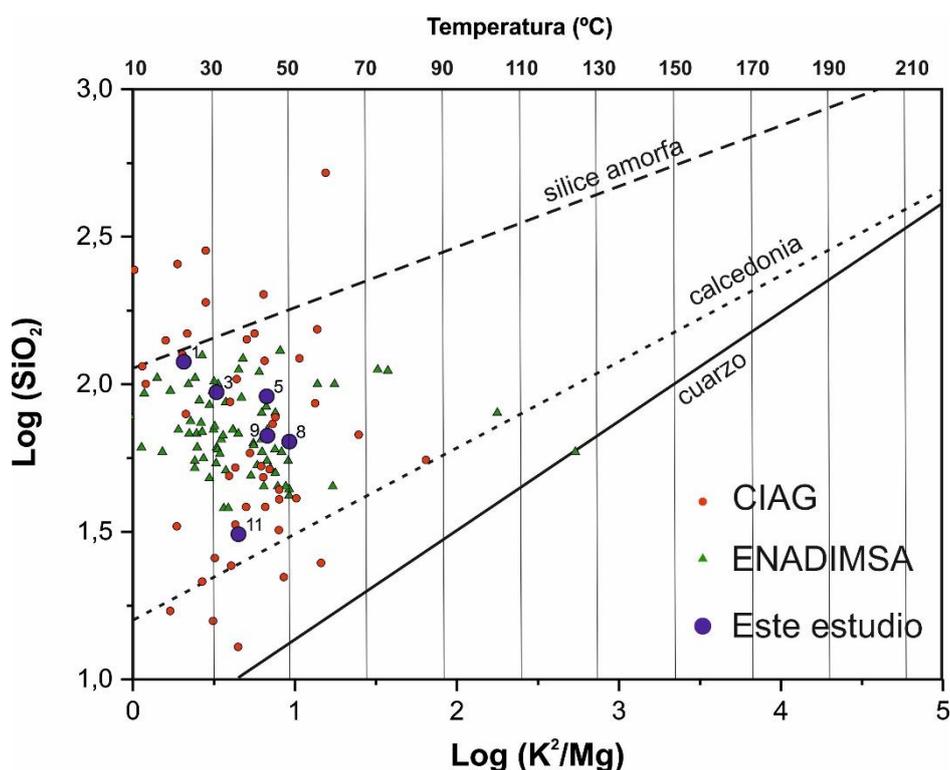


Figura 4.42. Diagrama de (K^2/Mg) versus registro (SiO_2) (Giggenbach y Glover, 1992)

Puede observarse que la mayoría de los valores se encuentran representados entre las líneas de equilibrio de sílice amorfa y calcedonia, aunque con valores de temperatura estimados muy inferiores a los calculados con los geotermómetros de calcedonia y de Na-KI lo que quizás indique que debido a que son aguas inmaduras en casi su totalidad.

4.6 GASES DISUELTOS EN LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS

En el contexto de los estudios geoquímicos aplicados a la exploración geotérmica, el estudio de los gases disueltos en las aguas naturales tiene importancia debido a la gran movilidad de los gases en la corteza terrestre y sus diferentes coeficientes de solubilidad en agua, que los convierte en excelentes trazadores geoquímicos. Los gases más solubles en agua son aquellos con carácter ácido: CO_2 , SO_2 , H_2S , debido a que producen radicales ácidos y especies ionizadas, tras su reacción con agua. El resto de los gases, en su mayoría, son relativamente insolubles en agua, con solubilidades menores a 60 cc por litro de agua a una presión de equilibrio de 1 atm. Las solubilidades disminuyen siguiendo la secuencia: $CH_4 > O_2 > CO > H_2 > N_2 > Ar > Ne > He$, desde el CH_4 (30 cc/L) al He (8,7 cc/L). Los estudios de gases tanto libres como disueltos en las aguas subterráneas son útiles para proporcionar una caracterización geoquímica preliminar de los fluidos terrestres, discriminar entre los posibles reservorios

hidrotermales e identificar la firma isotópica de los fluidos volcánicos y geotérmicos (principalmente He y C).

La Tabla 4.6 muestra los resultados de los análisis de gases disueltos en las aguas muestreadas en la isla de Gran Canaria durante la campaña de muestreo de INVOLCAN, 2018. A la vista de los resultados del gas disuelto en las muestras de agua, el principal componente del mismo es el CO₂, seguido del N₂, O₂ y Ar, observándose también, en algunas muestras, unos pequeños enriquecimientos en helio (He) e hidrógeno (H₂) con respecto al valor del agua saturada en aire (Air Saturated Water, ASW; 4,55·10⁻⁵ cm³/L para el He).

Tabla 4.6. Composición química (cm³/L) de los gases disueltos en las aguas subterráneas de la isla de Gran Canaria (INVOLCAN, 2018)

CÓDIGO	Concentraciones (ccSTP/L)						
	He	Ne	H ₂	Ar	CO ₂	O ₂	N ₂
1	2,18E-04	3,03E-04	1,38E-05	1,07E+00	2,08E+02	3,33E+00	9,48E+00
2	2,20E-04	3,59E-04	4,79E-04	1,57E+00	6,48E+02	3,57E+00	1,04E+01
3	2,42E-04	2,55E-04	2,19E-04	1,26E+00	6,00E+02	1,25E+00	3,58E+00
4	3,72E-04	4,89E-04	5,40E-04	1,01E+00	9,19E+01	7,69E+00	2,32E+01
5	2,95E-04	4,03E-04	3,04E-05	1,40E+00	1,11E+02	6,08E+00	1,89E+01
6	5,58E-04	6,41E-04	4,94E-05	1,01E+00	3,95E+01	9,47E+00	3,05E+01
7	4,08E-04	6,74E-04	4,32E-05	9,14E-01	5,66E+01	1,04E+01	3,21E+01
8	5,86E-05	3,31E-04	8,79E-06	2,12E-01	1,63E+00	3,30E+00	8,75E+00
9	2,97E-05	2,26E-04	1,57E-05	1,85E-01	2,06E+00	1,99E+00	6,29E+00
10	1,10E-04	9,11E-06	3,05E-05	2,50E-01	7,01E+00	2,72E+00	8,44E+00
11	2,97E-05	7,31E-05	8,31E-06	2,07E-01	1,59E+00	2,11E+00	7,97E+00
12	2,21E-04	5,67E-05	2,19E-04	2,06E-04	3,91E-00	9,29E-00	4,84E+01
13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
14	1,90E-05	7,13E-05	1,51E-05	2,17E-01	3,32E+00	2,05E+00	6,07E+00
15	1,35E-04	1,01E-04	1,15E-03	1,88E-01	9,76E+00	2,92E+00	6,37E+00
16	2,17E-04	7,10E-05	5,22E-05	2,26E-01	2,86E+01	2,67E+00	7,87E+00

n.d. Sin datos

En la Figura 4.43 se representa el diagrama ternario de la concentración relativa de N₂-CO₂-O₂ en los gases disueltos en las aguas subterráneas muestreadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018). En la misma, también se presentan la composición relativa para el Aire y ASW. Este diagrama, fue desarrollado por Capasso e Inguaggiato (1998), para el estudio de las aguas termales en Vulcano (Italia). En este diagrama aplicado a las aguas subterráneas de Gran Canaria, se observa que la mayor parte de los gases disueltos se localizan cercanas al reservorio del AIRE, exceptuando cuatro muestras que se disponen en una hipotética línea de mezcla entre el aire y un reservorio endógeno rico en CO₂, tal y como sucede en la mayoría de los acuíferos volcánicos del

mundo (Capasso e Inguaggiato, 1998; Capasso et al., 2000; Inguaggiato et al., 2000, 2005; Grassa et al., 2006, Marrero, 2010). También es importante destacar que todas las muestras representadas en la Figura 4.43 reflejan una relación O_2/N_2 menor que la del ASW. Sin embargo, este diagrama muestra que los gases disueltos en las aguas presentan una clara componente atmosférica.

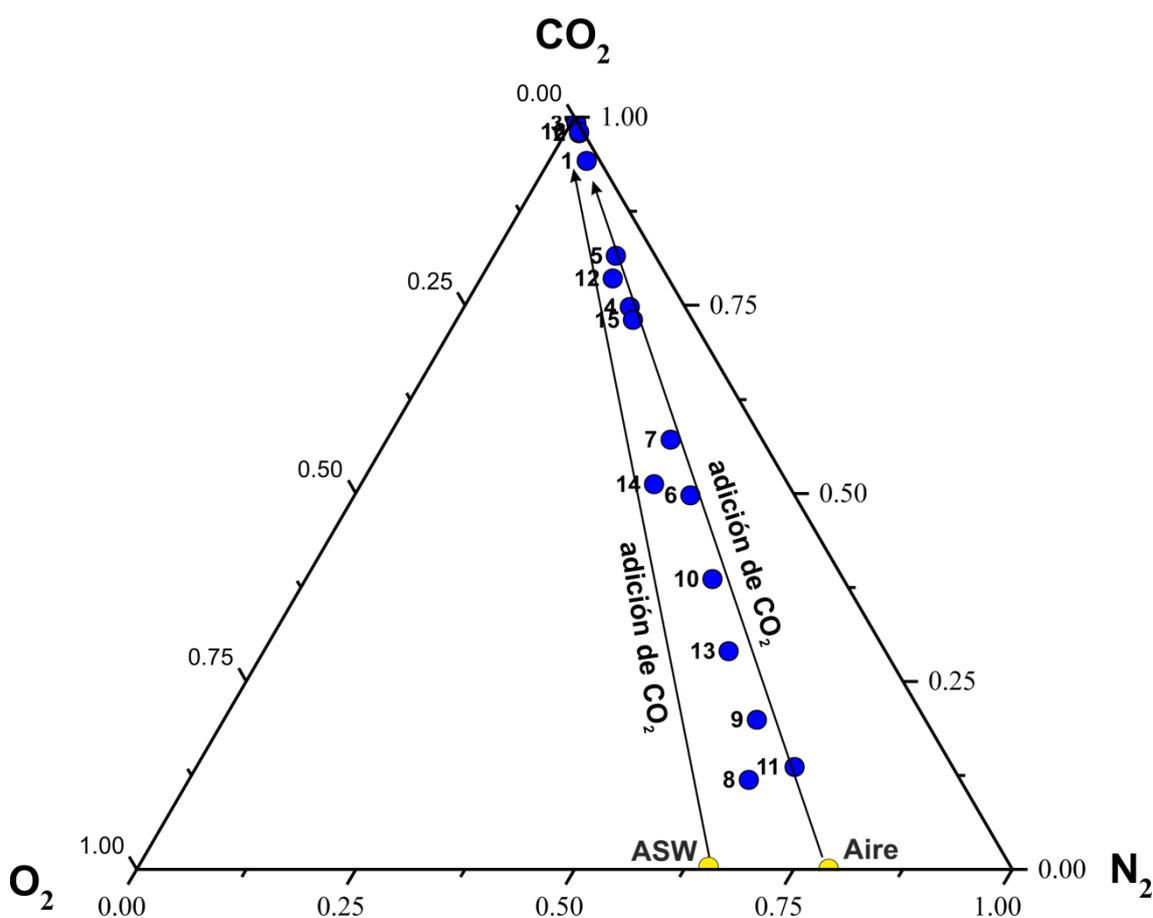


Figura 4.43. Diagrama ternario de la concentración relativa de $CO_2-N_2-O_2$ de los gases disueltos en las aguas subterráneas muestreadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018). También se ha representado la concentración relativa del agua saturada en aire (ASW), y del aire atmosférico (AIRE). (Modificado de Capasso e Inguaggiato, 1998)

En la Figura 4.44 se representa el diagrama ternario de la concentración relativa de $N_2-He-Ar$ de los gases disueltos en las aguas subterráneas muestreadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018), donde también se ha representado la composición del Aire y ASW. Se observa que los gases disueltos en las aguas subterráneas muestreadas presentan diferentes valores de la relación N_2/Ar , indicando diferentes grados de contaminación atmosférica, probablemente como consecuencia de aguas de recarga

saturadas en aire. Ninguna muestra presenta enriquecimientos significativos relativos en He disuelto respecto a la concentración teórica del AIRE y del ASW.

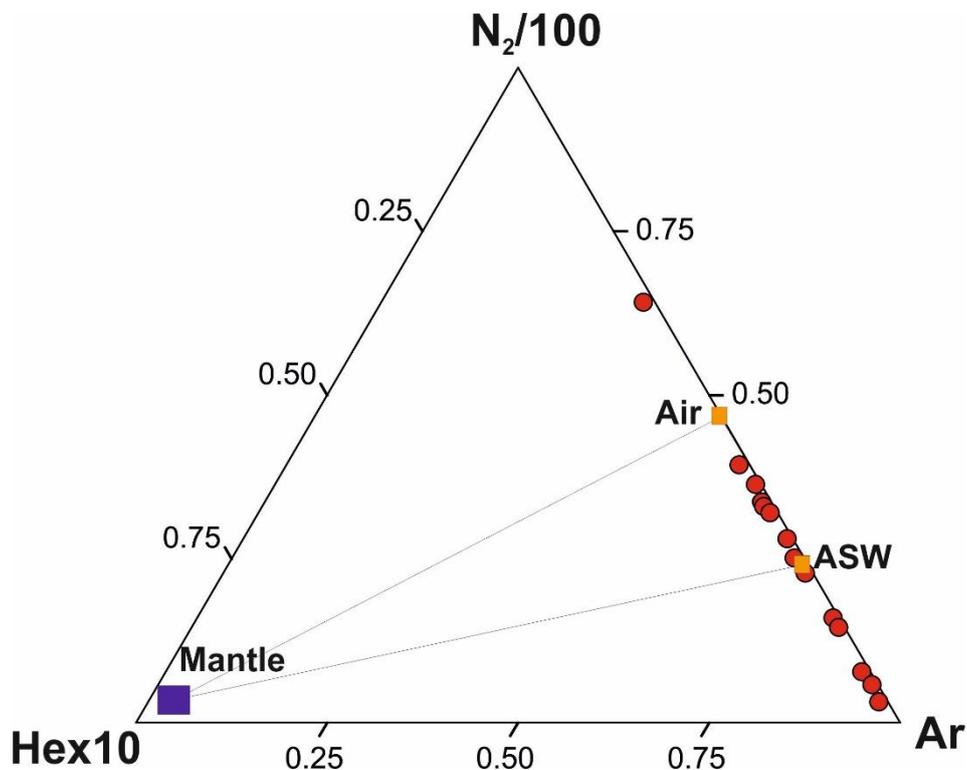


Figura 4.44. Diagrama ternario de la concentración relativa de N_2 -He-Ar de los gases disueltos en las aguas subterráneas muestreadas en el presente estudio (INVOLCAN, 2018). También se ha representado la concentración relativa de los gases del agua saturada en aire (ASW), y del aire atmosférico (Aire). (Modificado de Inguaggiato et al., 2000)

4.6.1 COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL HELIO Y CO₂ EN LOS GASES DISUELTOS

Dentro de los gases disueltos estudiados, merecen especial atención los gases nobles. La corteza continental contiene aproximadamente el 40% de los radioelementos terrestres que producen gases nobles (Rudnick y Fountain, 1995) y, tras el manto y la atmósfera, constituye el tercer mayor reservorio de gases nobles (exceptuando el núcleo de la Tierra). Los gases nobles dentro de la corteza se originan a partir de tres fuentes principales (Ballentine y Burnard, 2002): 1) la atmósfera, introducidos en la corteza terrestre por disolución de aire en el agua subterránea; 2) el manto, en las regiones de actividad magmática; y 3) producidos en la propia corteza por el resultado de los procesos de desintegración radiactiva. Debido principalmente a su baja abundancia y a su inercia química, los gases nobles son extremadamente útiles para entender el papel de los fluidos en diferentes entornos geológicos. Además, gracias a sus diferentes relaciones isotópicas, nos permiten cuantificar las contribuciones de las diferentes fuentes de gases nobles en la corteza.

El helio presente en los fluidos de la corteza terrestre tiene 2 isótopos naturales: el ³He y el ⁴He. El primero es mucho menos abundante que el segundo, siendo la relación ³He/⁴He en la atmósfera de $1,384 \cdot 10^{-6}$ (Clarke et al, 1969). La producción actual de ⁴He en la corteza está dominada por la desintegración natural del ²³⁵U, ²³⁸U y ²³²Th, y es, por tanto, directamente proporcional a la concentración de estos radioelementos. Con mucho, la fuente terrestre más importante de desgasificación de ³He es el manto terrestre. La presencia de ³He en materiales procedentes del manto significa que la Tierra está desgasificando el contenido en volátiles que quedaron atrapados en el momento de su creación hace más de 4.500 millones de años. Por consiguiente, la relación ³He/⁴He en rocas y fluidos terrestres varía en varios órdenes de magnitud, desde valores altos ($>10^{-5}$) en el manto, a valores bajos ($\sim 10^{-8}$) en regiones continentales debido a una mayor cantidad de ⁴He radiogénico (Graham, 2002).

La Tabla 4.7 muestra los resultados de la composición isotópica del CO₂ y del helio en el gas disuelto en las aguas de Gran Canaria durante la campaña realizada por INVOLCAN, 2018.

Tabla 4.7. Relaciones isotópicas del CO₂ y del helio en los gases disueltos en las aguas de Gran Canaria (INVOLCAN, 2018). Las relaciones ³He/⁴He se muestran como múltiplos de la relación ³He/⁴He en el aire, R_A = $1,384 \cdot 10^{-6}$ (Clarke et al, 1969).

Nº	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ disuelto ‰ vs. VPDB	³ He/ ⁴ He (R/R _A)
----	--	---

1	-4,77	0,44	±	0,03
2	-1,61	0,50	±	0,03
3	-4,12	0,82	±	0,26
4	-6,83	0,47	±	0,01
5	-4,99	0,50	±	0,02
6	-4,66	0,90	±	0,06
7	-3,93	0,81	±	0,06
8	-17,01	0,86	±	0,04
9	-16,47	0,76	±	0,08
10	-18,78	0,81	±	0,06
11	-19,80	0,95	±	0,05
12	-9,31	0,86	±	0,05
13	-17,04	1,05	±	0,05
14	-15,62	1,29	±	0,05
15	-12,21	0,90	±	0,05
16	-3,95	1,10	±	0,05

Con objeto de investigar el origen del CO₂ en el gas disuelto de las muestras de agua de Gran Canaria, hemos construido el diagrama de $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ vs la inversa de la concentración de CO₂. En la Figura 4.45 se han considerado tres distintos reservorios: (i) aire atmosférico, caracterizado por una concentración de CO₂ 0.31 cc/L (concentración de CO₂ en agua saturada de aire) y $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) = -8 \text{ ‰}$; (ii) CO₂ biogénico, caracterizado por una concentración de ~800 ccSTP/L (solubilidad del CO₂ a 1 atm y 25°C) y $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) = -25 \text{ ‰}$; y (iii) CO₂ endógeno, con una concentración de ~800 cc/L y $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) = 0 \text{ ‰}$. Todas las muestras se sitúan en una línea de mezcla entre el CO₂ biogénico y endógeno o reservorio magmático, con un aporte de CO₂ atmosférico despreciable. El contenido de CO₂ (aq) varió entre 1,6 y 648 ccSTP/L, y su composición isotópica permite confirmar un importante origen endógeno (profundo) para este gas.

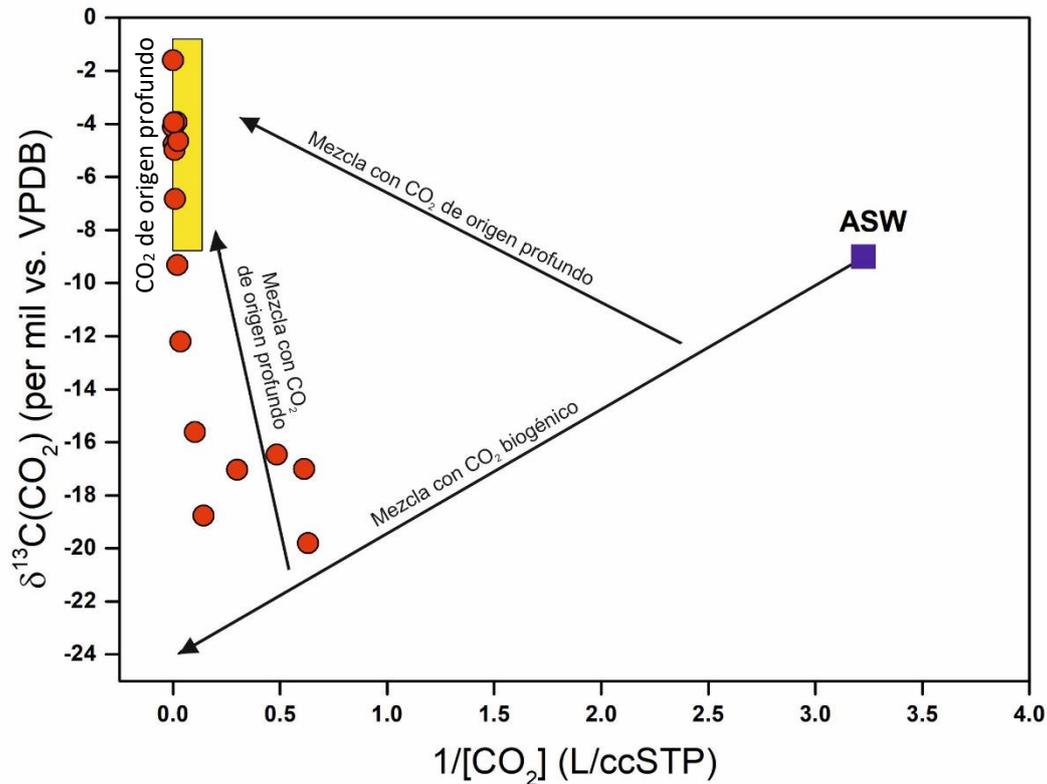


Figura 4.23. Correlación entre el $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ y la inversa de la concentración de CO_2 disuelto en las muestras de agua tomadas en la isla de Gran Canaria.

La Figura 4.46 muestra la composición isotópica del C en el CO_2 disueltos en las aguas frente al C total ($\text{HCO}_3 + \text{CO}_2$ disuelto). Los datos muestran una amplia variabilidad para los contenidos de carbono total, abarcando dos órdenes de magnitud (desde ~1 meq/l hasta más de 35 meq/l). Esta amplia variabilidad refleja el progreso de los procesos de interacción del gas con el agua y podría deberse a procesos de adición/eliminación de CO_2 en las aguas subterráneas (Inguaggiato et al. 2000, 2005). A su vez, la composición isotópica de carbono muestra también una amplia variabilidad desde una firma endógena magmática (-1,61‰ a -4,77‰; óvalo naranja en Figura 4.46), lo que sugiere un origen endógeno (volcánico-hidrotermal) para el CO_2 que interactúa con las aguas subterráneas.

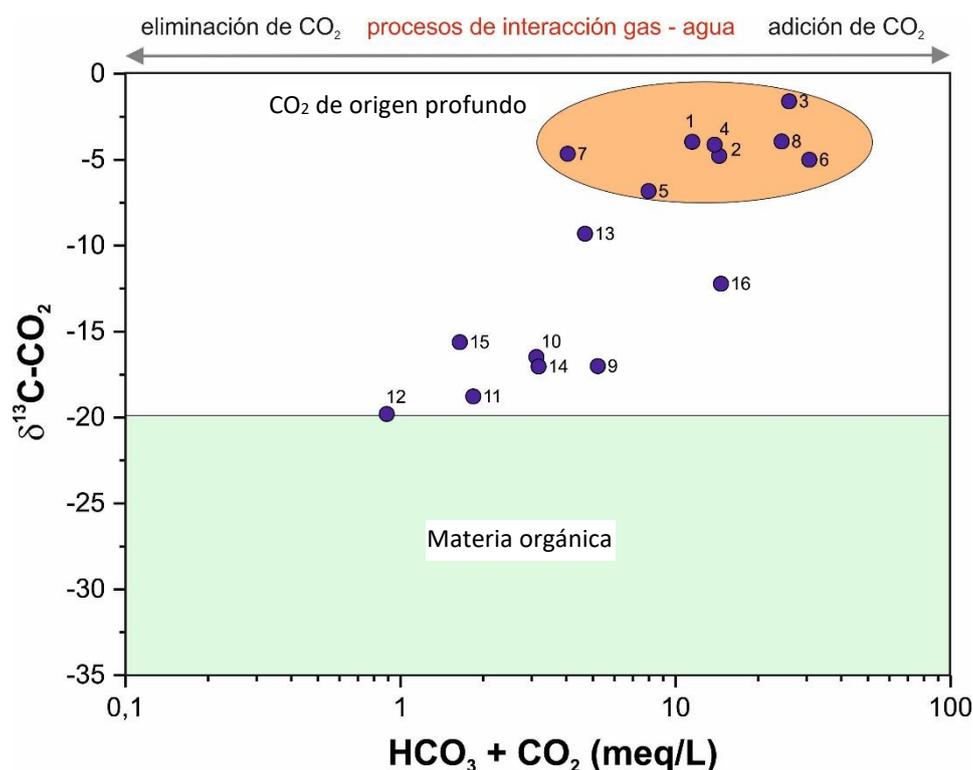


Figura 4.24. Valores de $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ del gas disuelto en las aguas subterráneas de Gran Canaria y contenido en especies de carbono disueltas ($\text{HCO}_3 + \text{CO}_2$ disuelto), INVOLCAN, 2018.

Los valores de las relaciones isotópicas $^3\text{He}/^4\text{He}$ variaron entre 0.44 y 1.29 R_A (siendo R_A la relación atmosférica de la relación isotópica $^3\text{He}/^4\text{He}$). La Figura 4.47 muestra la correlación existente entre las relaciones $^3\text{He}/^4\text{He}$ y $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ obtenidas en las muestras de aguas de Gran Canaria en el estudio realizado por INVOLCAN, 2018. Además, se muestran en dicha Figura las líneas de mezcla entre el ASW (helio en agua saturada de aire; $^3\text{He}/^4\text{He} = 1 R/R_A$ y $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 0.274$) y el reservorio magmático ($^3\text{He}/^4\text{He} = 8 \pm 1 R/R_A$ y $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 1000$) y entre el ASW y un reservorio de helio cortical (radiogénico), definido por $^3\text{He}/^4\text{He} = 0.01 R/R_A$ y $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 1000$. Se puede observar, que la mayor parte de las muestras presentan un mayor aporte de helio radiogénico. Solo 3 muestras mostraron una leve contribución mantélica para el He (Figura 4.47), todas ellas situadas en el sur de la isla: Maleza de la Mina (número 14), SONDEO 2 “Fataga” (número 9) y SONDEO 1 (número 8).

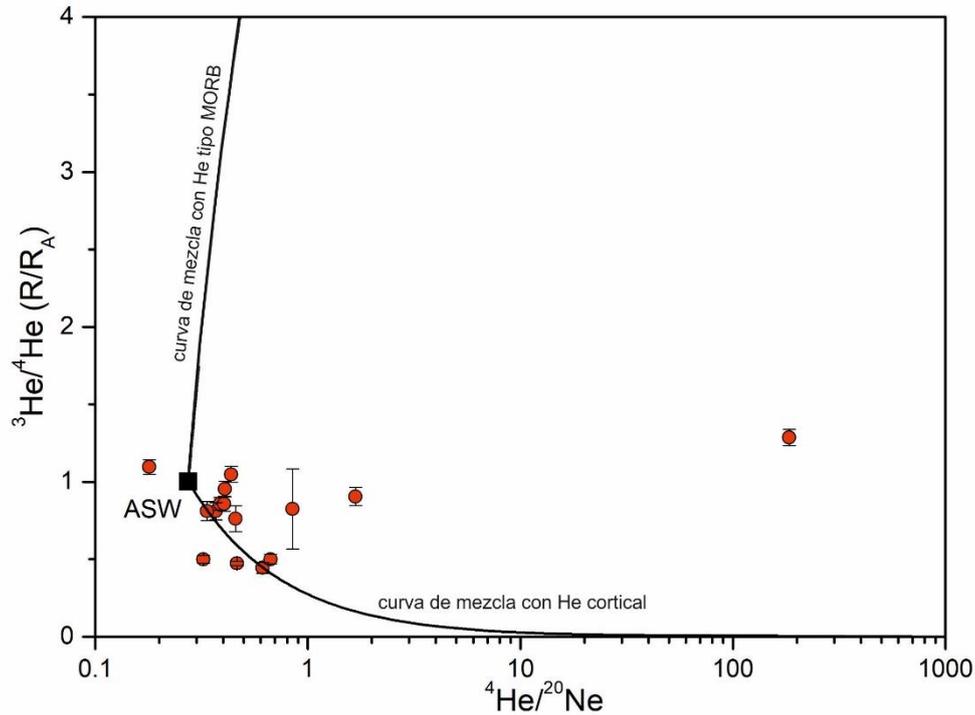


Figura 4.25. Relaciones isotópicas de $^3\text{He}/^4\text{He}$ versus a la relación isotópica $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ de los gases disueltos extraídos de las muestras de agua subterránea de Gran Canaria, INVOLCAN, 2018.

Con objeto de estimar la aportación de carbono del manto en los gases disueltos de las muestras de agua de Gran Canaria, se realizó un balance de masas siguiendo al propuesto por Sano y Marty (1995). El porcentaje de carbono procedente del manto superior de la Tierra (*Mid-ocean ridge basalts*, MORB) estimado varió entre 0 y 12%, con un valor promedio de 1.7%. La Figura 4.48 muestra un mapa de clases con el porcentaje de carbono tipo MORB estimado para el CO_2 (aq) de las muestras de agua subterráneas de Gran Canaria. La mayor cantidad de carbono del manto se estimó en las muestras ubicadas en el sur de la isla.

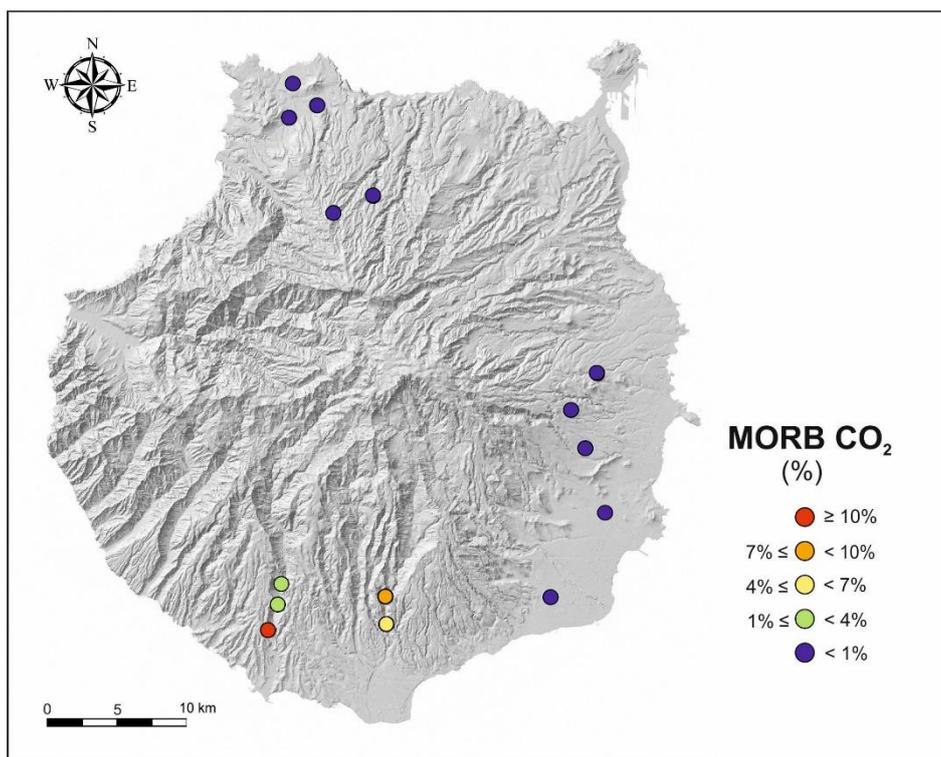


Figura 4.26. Mapa de clases del porcentaje de carbono procedente del manto superior de la Tierra (Mid-ocean ridge basalts, MORB) estimado en el CO₂ (aq) de las muestras de agua subterránea de Gran Canaria, INVOLCAN, 2018.

4.7 LA ACTIVIDAD DEL GAS RADÓN EN LOS GASES DISUELTOS DE LAS AGUAS

Otro de los gases disueltos analizados durante la campaña de muestreo de aguas subterráneas de Gran Canaria 2018 es el radón (²²²Rn). La actividad de este gas radiactivo se midió in situ a diferencia de los expuestos anteriormente. El gas radón es un elemento radiactivo que existe esencialmente como el isótopo de más larga vida, ²²²Rn, con 3,83 días de vida media, y es producido por la desintegración alfa de ²²⁶Ra (1620 años de vida media), que a su vez se produce en la serie del uranio natural. El radón es un trazador interno de ascenso de fluidos geotermales, potencialmente útil para el estudio de los yacimientos geotérmicos. La concentración de radón en acuíferos en rocas con distintos grados de fracturación es inversamente proporcional al nivel de apertura de las fracturas (Torgersen et al., 1992; Folger et al., 1996). Esto es debido a que, aquellas fracturas con mayor índice de apertura están asociadas a bajas relaciones superficie/volumen de agua, y, por tanto, el radón se diluye. Por esta razón, si el resto de las características de los acuíferos son similares, fracturas con grandes aperturas están relacionadas con acuíferos con altas transmisividades (que es una medida de la cantidad de agua que el acuífero puede transmitir horizontalmente).

El ^{220}Rn es un producto derivado de la descomposición de la serie de desintegración del ^{232}Th y tiene una vida media aún más corta (56 segundos), lo cual lo hace útil en la identificación de áreas con transporte de gas muy rápido. Además, las relaciones $^{222}\text{Rn}/^{220}\text{Rn}$ son muy útiles para discriminar la profundidad de la fuente de emisión de gases. Los niveles de radón en las aguas subterráneas pueden ser muy altos, pero es rápidamente liberado al aire cuando las aguas subterráneas entran en contacto con las aguas superficiales. Por este motivo el radón puede ser usado como trazador en los sistemas de flujo de agua subterránea para identificar y cuantificar descargas de agua subterránea a las aguas superficiales (Skeppström y Olofsson, 2007), para intentar dilucidar el tipo de rocas por las que circula la misma (Hoehn et al., 1992; Schubert et al., 2011) o como gas precursor de procesos de reactivación magmática y terremotos (Pérez et al., 2007; Padilla et al., 2013).

La Tabla 4.8 muestra los resultados de actividad de gas ^{222}Rn y ^{220}Rn medidos en las aguas de Gran Canaria. Los valores de ^{222}Rn disuelto en las aguas de Gran Canaria oscilan entre 28 y 30.916 Bq/m³. Las muestras 4, 9, 13, 14, 15 y 16 10, son las que presentan las mayores actividades de gas radón (>3.000 Bq/m³).

Tabla 4.8. Actividad del gas Rn y Th en los gases disueltos en aguas subterráneas.

CÓDIGO	FECHA DE MUESTREO	ACTIVIDAD ^{222}Rn (Bq/m³)	ACTIVIDAD ^{220}Rn (Bq/m³)
1	10/10/2018	75	123
2	10/10/2018	1.899	3.179
3	17/10/2018	495	793
4	30/10/2018	30.916	62.272
5	30/10/2018	1.632	1.585
6	31/10/2018	403	633
7	31/10/2018	28	13
8	15/11/2018	1.665	2.494
9	15/11/2018	3.892	3.944
10	15/11/2018	12.717	18.384
11	20/11/2018	2.278	3.705
12	27/11/2018	73	109
13	27/11/2018	3.578	5.803
14	27/11/2018	5.269	4.287
15	29/11/2018	3.418	5.441
16	29/11/2018	4.291	4.859

La Figura 4.49 muestra la distribución de los valores de actividad de radón medidos en la isla de Gran Canaria, durante este estudio, INVOLCAN, 2018. Se observa que los valores más altos se midieron en el sector este y sur de la isla, donde así mismo se midieron los valores más altos de emisión difusa de He (ver Volumen III) apoyando la existencia de una mayor permeabilidad vertical en estas zonas de la isla de Gran Canaria.

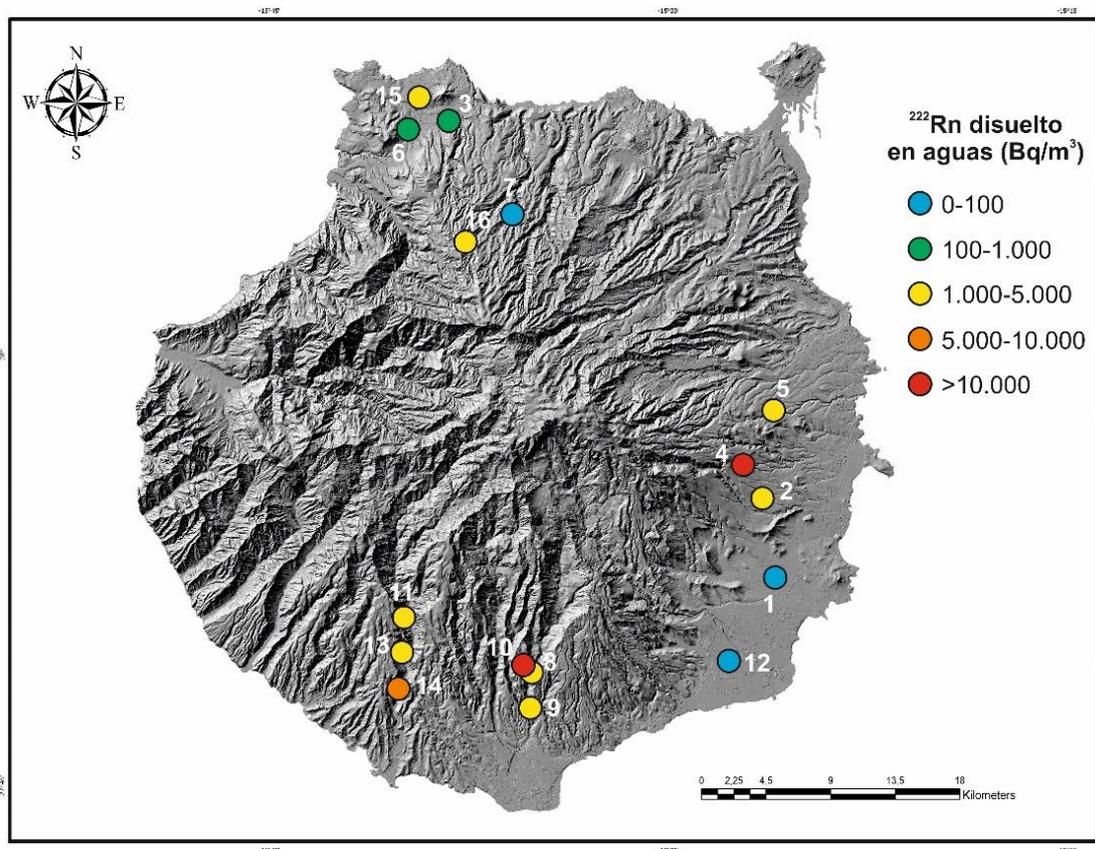


Figura 4.27. Distribución espacial de los valores de actividad de gas radón medida en las muestras de agua subterránea de Gran Canaria.

5. CONCLUSIONES

Durante la campaña científica de campo se han realizado análisis químico-físico e isotópico en 16 puntos de muestreo de agua en puntos de muestreo localizados en la isla de Gran Canaria. Además, se han analizado también los de datos de ENADINSA (1979) y del Consejo Insular de Aguas de la isla de Gran Canaria, CIAGC (2007-2015). Las zonas con del este y el sur de la isla de Gran Canaria registraron temperaturas más altas en las aguas posiblemente debido a la intensa explotación de las aguas subterráneas de esa zona, se haya originado un movimiento ascendente hacia la misma de aguas más profundas y, por tanto, más calientes. Los amplios rangos de salinidad y temperatura encontrados sugieren diferentes tiempos de residencia y grados de disolución de los minerales en las aguas subterráneas. Las aguas analizadas presentan una composición variada, predominando en algunas el ion bicarbonato y en otras el ion cloruro con contenidos variables en Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . El carácter dominante del HCO_3^- puede ser resultado de la solubilización del CO_2 en acuíferos superficiales a baja temperatura, siendo caracterizadas como aguas bicarbonatadas alcalinotérricas. Se han encontrado también aguas sulfatadas-cloruradas-alcalinas, caracterizadas por adición de Na-Cl. En general se ha observado un enriquecimiento en los elementos alcalinos (Na+K) que puede ser indicativo de procesos de meteorización de rocas ricas en silicatos. El enriquecimiento relativo en cloruros observado en algunas aguas es debido a la incorporación de cloruro atmosférico, principalmente de origen marino procedente de aerosol y deposición seca sobre el terreno. En cuanto al contenido aniónico, las aguas subterráneas de Gran Canaria presentan se pueden clasificar en tres grupos diferenciados: (i) aguas caracterizadas por un contenido preferencial en HCO_3^- típico de aguas procedentes de mezclas sub-superficiales de fluidos profundos con aguas meteóricas; (ii) aguas con contenidos mayores en Cl- mostrando afinidad hacia una naturaleza madura de masas de agua, que reflejan la existencia de rutas de ascenso hacia la superficie desde mayores profundidades; y (iii) aguas con una componente o firma volcánica en superficie. El contenido en cloruros indica la presencia un aporte marino en algunas de las aguas analizadas, pero también sugiere una adición de gases volcánicos profundos en otras.

La característica de aguas inmaduras en casi su totalidad, limitan mucho el uso de la geotermometría para el cálculo de las temperaturas de equilibrio de las aguas. Los datos isotópicos indican que no existen procesos de evaporación importantes y que el porcentaje de carbono procedente del manto superior de la Tierra es pequeño, oscilando entre un 0 y un 12%, con un valor promedio de 1.7%. Los mayores valores de este porcentaje se observaron en la zona sur de la isla. Los gases disueltos analizados sugieren la existencia de una mayor permeabilidad vertical en el sector este y sur de la isla.

6. REFERENCIAS

- Aiuppa A., Allard P., D'Alessandro W., Michel A., Parello F., Treuil M., Valenza M. (2000). Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 11, 1827-1841.
- Aiuppa A., Bonfanti P., Brusca L., D'Alessandro W., Federico C. and Parello F. (2001): Evaluation of the environmental impact of volcanic emissions from the chemistry of rainwater: Mount Etna area (Sicilia). *Applied Geochemistry*, 16, 985-1000.
- Alcalá F. (2006): Recarga a los acuíferos españoles mediante balance hidrogeoquímico. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). 346 pp., 405 pp. de Anexos.
- Appelo C.A.J. and Postma D. (2005): *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema Publishers. Amsterdam, 655 pp.
- Arnorsson S., Gunnlaugsson E., Svavarsson H. (1983): The chemistry of geothermal waters in Iceland III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 567-577.
- Ballentine, C.J., y Burnard, P.G. (2002). Production, Release and Transport of Noble Gases in the Continental Crust. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47, 481-538
- Brusca L., Aiuppa A., D'Alessandro W., Parello F., Allard P. and Michel A. (2001): Geochemical mapping of magmatic gas-water-rock interactions in the aquifer of Mount Etna volcano. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 108, 199-218.
- Capasso G. and Iguaggiato S. (1998): A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal waters from Vulcano Island. *Applied Geochemistry*, 13, 5, 631-642.
- Capasso G., Favara R. and Inguaggiato S. (2000): Interaction between fumarolic gases and thermal groundwaters at Vulcano Island (Italy): evidences from chemical composition of dissolved gases in waters. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 102, 309-318.
- Clarke, W.B., Beg, M.A., Craig, H. (1969). Excess ^3He in the sea: evidence for terrestrial primordial helium. *Earth and Planetary Science Letters*, 6, 213-220.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- Custodio E. (1978): Geo-hidrología de terrenos e islas volcánicas. Centro de Estudios Hidrográficos e Instituto de Hidrología, 128, 303 pp., Madrid.
- Custodio E. (1986): Groundwater characteristics and problems in volcanic rock terrains. Isotope techniques in the study of hydrology of fractured and fissured rocks, Proceedings of An Advisor Group Meeting, Agencia Internacional de la Energía Atómica, Viena.
- Custodio E. (1988): Hidrogeochemistry of Tenerife Island. *Revista Española de Hidrogeología*. Asociación Española de Hidrogeología Subterránea, 3: 1-19.

- Custodio E. (1988): Nota sobre la intrusión marina en las Islas Canarias. TIAC'88, Tecnología de la Intrusión en Acuíferos Costeros, Almuñecar (Granada, España), 10 pp.
- Custodio E. (2009): Estimation of aquifer recharge by means of atmospheric chloride deposition balance in the soil. *Contributions to Science I*, 5(2).
- Custodio E. and Llamas M. R. (1976): Hidrología Subterránea. 2ª Edición Corregida. Volumen 1 y 2. Ed. Omega. Barcelona, 2359 pp.
- Custodio E. and Llamas M. R. (1983): Hidrología Subterránea. 2ª Edición Corregida. Volumen 1 y 2. Ed. Omega. Barcelona, 2359 pp.
- D'Alessandro W., Federico C., Longo M. and Parello F. (2004): Oxygen isotope composition of natural waters in the Mt. Etna area. *Journal of Hydrology*, 296, 282-299.
- Drever J.I. (1997): *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*. 3ª Edición, Prentice-Hall, New Jersey, 436 pp.
- Federico C., Aiuppa A., Allard P., Bellomo P., Jean-Baptiste P., Parello F. and Valenza M. (2002): Magma-derived gas influx and water-rock interactions in the volcanic aquifer of Mt. Vesuvius, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 963-981.
- Fernandopullé D. (1974): Clasificación química del agua subterránea y factores que influyen hidroquímicamente en la isla de Gran Canaria. *Simposium Internacional de Hidrología en Terrenos Volcánicos, Arrecife, Lanzarote (Islas Canarias)*, 529-559.
- Folger P.F., Poeter E., Wanty R.B., Frishman D. and Day W. (1996): Controls on ²²²Rn variations in fractured crystalline rock aquifer evaluated using aquifer test and geophysical logging. *Ground Water*, 34, nº2, 250-261.
- Fournier R., Truesdell A. (1973): An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 37, 1.255-1.275.
- Gasparini A., Custodio E., Fontes JC., Jimenez J. and Nuñez JA. (1990): Exemple d'étude géochimique et isotopique de circulations aquifères en terrain volcanique sous climat semi-aride (Amurga, Gran Canaria, Iles Canaries). *Journal of Hydrology*, 114, 61-91.
- Giggenbach W. (1988): Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2749-2765
- Giggenbach W. (1992): Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origins. *Earth and Planetary Science Letters*, 113, 495-510.
- Giggenbach W., Garcia P., Londoño C., Rodríguez, V., Rojas G. and Calvache V. (1990): The chemistry of fumarolic vapour and thermal spring discharges from the Nevado del Ruiz volcano, Colombia, II. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 42, 13-40.
- Giggenbach W.F., and Glover R.B. (1992): Tectonic regime and major processes governing the chemistry of water and gas discharges from the Rotorua geothermal field, New Zealand, *Geothermics*, 21, 121-140.

- Gislason S.R. and Eugster H.P. (1987a): Meteoric water-basalt interactions I: a laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2827-2840.
- Gislason S.R. and Eugster, H.P. (1987b): Meteoric water-basalt interaction II: a field study in N.E. Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2841-2855.
- Graham, D. (2002). Noble Gas Isotope Geochemistry of Mid-Ocean Ridge and Ocean Island Basalts: Characterization of Mantle Source Reservoirs. In "Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry", D. Porcelli, C.J. Ballentine and R. Wieler (editors). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Washington, DC, pp. 247-318
- Grassa F., Capasso G., Favara R. and Inguaggiato S. (2006): Chemical and isotopic composition of waters and dissolved gases in some thermal springs of Sicily and adjacent volcanic islands, Italy. *Pure and Applied Geophysics*, 163, 781-807.
- Herrera C. (2001): Caracterización hidrogeoquímica del Macizo de Betancuria, Fuerteventura, Archipiélago de Canarias. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 225 pp.
- Hoehn E., Von Gunten H.R., Stauffer F. and Dracos, T. (1992): Radon-222 as a groundwater tracer. A laboratory study. *Environmental Science & Technology*, 26(4): 734-738.
- Inguaggiato S., Martin-Del Pozzo A.L., Aguayo A., Capasso G. and Favara R. (2005): Isotopic, chemical and dissolved gas constraints on spring water from Popocatepetl volcano (México): evidence of gas-water interaction between magmatic component and shallow fluids. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 141, 91-108.
- Inguaggiato S., Pecoriano G. and D'Amore F. (2000): Chemical and isotopic characterization of fluid manifestations of Ischia Island (Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 99, 151-178.
- Langelier W. and Ludwig, H. (1942). Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. *J. Am. WW. Assoc.* 34, 335-352.
- Marrero R. (2010). Modelo Hidrogeoquímico del Acuífero de Las Cañadas del Teide, Tenerife, Islas Canarias. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 500 pp.
- Muñoz J.S. (2005). Caracterización hidrogeológica del acuífero de la Aldea (Gran Canaria). Tesis Doctoral. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. 310 pp.
- O'Neil J.R. and King, C-Y. (1981): Variations in stable-isotope ratios of ground waters in seismically active regions of California. *Geophysical Research Letters*, 8, 429-432.
- Padilla G. Hernández P.A., Padrón E., Barrancos J., Pérez N. M., Melián G., Nolasco D., Dionis S., Rodríguez F., Calvo D. and Hernández I. (2013): Soil gas radon emissions and volcanic activity at El Hierro (Canary Islands): The 2011-2012 submarine eruption. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, G3, 14, 432-447, doi:10.1029/2012GC004375.
- Pérez N.M., Hernández P.A., Padrón E., Melián G., Marrero R., Padilla G., Barrancos J. and Nolasco D. (2007): Precursory subsurface ²²²Rn and ²²⁰Rn degassing signatures of the 2004 seismic crisis at Tenerife, Canary Islands. *Pure Applied Geophysics*, 164, 2431-2448.

- Rudnick, R., and Fountain, D.M. (1995). Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective. *Review of Geophysics*, 33, 267-309
- Sano, Y., Marty, B. (1995). Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. *Chemical Geology*, 119, 260-274.
- Schubert M., Brueggemann L., Knoeller K. and Schirmer M. (2011): Using radon as an environmental tracer for estimating groundwater flow velocities in single well tests. *Water Resources Research*, 47, W03512.
- Skeppström K. and Olofsson B. (2007): Uranium and radon in ground water. *European Water*, 17/18: 51-62.
- Torgensen T., Benoit J. and Mackie, D. (1992): Lithological control of groundwater ^{222}Rn concentrations in fractured rock media. In *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*, 263-283. Vienna: International Atomic Energy Agency.
- Valentin A., Albert-Beltran J.F. and De la Noceda C.G^a. (1989): Emanaciones magmáticas residuales en Tenerife. *Los volcanes y la caldera del Parque Nacional del Teide (Tenerife, Islas Canarias)*. Araña, V y Coello, J. (Eds.), Publicaciones de ICONA, Serie Técnica, 7, 299-310.
- White D.E. (1986): Chemical and Isotopic characteristics of fluids within the Baca geothermal reservoir, Valles Caldera, New México. *Journal of Geophysical Resources*, 91, 1855-1866.